ARCHIV DER PHARMACIE.

XCI. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Chemische Analyse der Myrrhe;

von

Chr. Ruickoldt.

Ueber die Abstammung der Myrrhe, dieser wichtigen Droge, war man lange Zeit in Ungewissheit. Von mehreren Schriftstellern wurde bald diese, bald jene Pflanze als Stammpflanze angegeben, namentlich in neuerer Zeit *Balsamodendron Kataf Kunth* (*Amyris Kataf Forsk.*). Zu dieser Annahme mochte ein Missverständniss Veranlassung gegeben haben, da Forskoel in seiner *Flora aegypt arab. Cent. III. pag. 80* bloss sagt, der ächte Myrrhenbaum, den er nicht selbst gesehen, sei nach den Nachrichten, welche er darüber eingezogen, ein dem Kataf-Balsambaum ähnlicher Baum. Prof. Ehrenberg, welcher auf seinen Reisen in Aegypten und Nubien Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellte, beseitigte allen Zweifel, indem er uns *Balsamodendron Myrrha Nees ab Esenb.*, einen Baum oder Strauch aus der Familie der Amyrideen, als ächte Stammpflanze der Myrrhe bezeichnete. Nach ihm ist *Balsamodendron Kataf Kunth* (*Amyris Kataf Forsk.*), eine blosse Spielart des ächten Myrrhenbaums. Der letztere wächst im glücklichen Arabien, Abyssinien, Nubien und Aegypten.

Die Myrrhe tritt als ein öliger Saft, ähnlich unserem Kirschgummi, aus der Rinde des Baumes, erhärtet nach

und nach an der Luft und ändert ihre gelblichweisse Farbe in eine mehr oder weniger röthliche oder rothbraune um.

Man unterscheidet im Handel mehrere Sorten Myrrhe, die sich jedoch im Grunde genommen auf eine einzige zurückführen lassen; denn aus Mocca, Bassora und Moskale, den Haupthandelsplätzen für dieses Gummiharz, erhalten wir über Cahiro meistens nur eine Sorte, die *Myrrha naturalis*, welche dann in den Handelsplätzen Europa's sortirt und als *Myrrha electa*, *Myrrha in sortis* etc. in den Handel gebracht wird.

Was die Alten unter Myrrhe verstanden, ist zweifelhaft; wahrscheinlich ist es, dass mehrere Gummiharze unter diesem Namen vorkamen. Wenigstens berechtigen uns die ungleichen Angaben der Schriftsteller des Alterthums zu dieser Annahme. Ihr Gebrauch als Heilmittel war schon in den ältesten Zeiten allgemein bekannt; ebenso benutzte man sie als Räuchermittel bei Opfern, als Gewürz an Speisen, als Parfümerie und zum Einbalsamiren der Leichname.

Die verschiedenen Sorten des Handels sollen hier kurz angeführt werden:

1. *Myrrha electa*.

Es sind unregelmässige, bald grössere, bald kleinere, eckige oder tropfenförmige Stücke von hellgelber bis dunkelrothbrauner Farbe, halb durchscheinend, in der Regel bestäubt, bisweilen glänzend. Auf dem Bruche sind dieselben uneben, wachs- und fettglänzend, von weissen krummlinigen Adern durchzogen. Der Geruch ist eigenthümlich, stark aromatisch; der Geschmack balsamisch-bitterlich. Das specif. Gewicht ist = 1,360 (nach Martius). Beim Anhauchen nehmen die Stücke einen lebhafteren Glanz an und fühlen sich dann etwas fettig an. Beim Kauen zerbröckelt diese Myrrhe und hängt den Zähnen fest an; der Speichel wird dabei milchigt. Erhitzt, blähet sie sich auf, ohne vorher zu schmelzen, und verbrennt

mit stark russender Flamme unter Hinterlassung einer lockern Kohle.

2. *Myrrha naturalis* s. in sortis.

Es ist diess im Wesentlichen die vorher beschriebene Sorte; sie enthält die unreinern und unscheinbar gewordenen Stücke, welche bei dem Auslesen der *Myrrha electa* zurückbleiben. Auch findet man in ihr die Verunreinigungen der *Myrrha naturalis*, wie wir sie aus Aegypten erhalten, namentlich *Bdellium*; ferner mit Myrrhentinctur befeuchtetes *Gummi arabicum*, *Gummi Cerasorum* u. s. w. Die letzteren Verunreinigungen unterscheidet ein einigermaassen geübtes Auge leicht. Das *Bdellium* ist der Myrrhe von Ansehen sehr ähnlich, besitzt einen gleichen bitteren Geschmack, aber einen verschiedenen, schwächern Geruch und zeichnet sich durch seinen grossen Gehalt an *Bassorin* aus.

3. *Myrrha indica* (*Myrrha nova*).

Unter diesem Namen kommt bisweilen eine Myrrhen-sorten vor. Es sind unregelmässige Stücke, oft bis 3" dick, bräunlichweiss, grünlich bis fast schwarz, dem dunkel gefärbten *Gummi arabicum* ähnlich, tropfenartig, undurchsichtig, matt wachsglänzend. Der Geruch ist myrrhenartig, der Geschmack ebenso, aber bitterer. Angehaucht werden die Stücke klebrig; beim Kauen hängen dieselben nicht so fest den Zähnen an, wie die ächte Myrrhe.

Martius unterscheidet noch eine vierte Sorte:

Myrrha alba.

Diese soll sich bisweilen andrer Myrrhe beigemischt finden. Die Stücke sind dem Ammoniakgummi ähnlich, mehr oder weniger kugelig, tropfenförmig oder eckig und zeigen einen muschligen Bruch mit schwachem Wachsglanz. Der Geruch ist myrrhenartig, der Geschmack intensiv bitter.

Die Myrrhe wurde schon öfter chemisch untersucht; zuerst ausführlich von Brandes im Jahre 1819, so-

dann von Braconnot, Pelletier und zuletzt von Bonastre.

Brandes *) fand in 400 Theilen ächter Myrrhe:

Aetherisches Oel	2,600
Balsamharz	22,240
Halbharz, nur in Alkohol löslich	5,560
Gummi mit Spuren von benzoësaur., äpfelsaur., phosphorsaur. und schwefelsaur. Kali- und Kalksalzen	54,384
Traganthstoff	9,366
Vegetabil. thier. Materie, eine Spur von schwefelsaur. und äpfelsaur. Kali- und Kalksalzen . . .	0,600
Äpfelsäure, Benzoësäure und Essigsäure, an Kali und Kalk gebunden	0,600
Sauren äpfelsaur. Kalk und benzoësaures Kali . . .	0,150
Fremde Beimengungen	1,600
Feuchtigkeit	3,400
	<hr/> 100,500.

Pelletier **) fand in 400 Th. Myrrhe:

Harz mit ätherischem Oele . . .	34,0
Auflösliches Gummi	66,0
	<hr/> 100,0.

Bonastre ***) giebt als Bestandtheile der *Myrrha nova* an:

Auflösliches und unauflösliches Gummi . . .	50,0
Lösliches Harz und Unterharz	38,0
Aetherisches Oel	3,0
Nichtharziges bitteres Extract	4,0
Eine nicht bestimmte Säure	} 5,0
Kali und Kalksalze	
Anhängende Kieselerde	
	<hr/> 100,0.

Die Myrrhe, welche ich zur Analyse anwendete, war aus einem grösseren Vorrathe ausgesucht worden, wel-

*) Die Analyse der Myrrhe von Brandes ist ausführlich mitgetheilt im Almanach für Pharmacie 1819 pag. 51 und in den Berlin. Jahrb. XXII. pag. 275. Leider konnte ich mir beide Zeitschriften nicht verschaffen.

**) Duls's Pharmakopöe Th. 1. pag. 726.

***) Buchner's Repertor. XXXIV. pag. 293.

cher indessen zum grössten Theile aus dieser Sorte bestand. Es waren unregelmässige, theils kantige, theils rundliche, tropfenförmige Stücke, durchschnittlich von der Grösse einer Haselnuss. Die nicht bestäubten Stücke waren glänzend, wie mit Firniss überzogen, an den Kanten durchscheinend. Die Farbe war dunkel weingelb, in's Röthliche spielend, bisweilen dunkler. Der frische Bruch war wachsglänzend, an manchen Stellen harzglänzend, mit weissen oder gelblichweissen undurchsichtigen Streifen durchzogen oder mit mandelartigen Einsprengungen von derselben Farbe. Geruch eigenthümlich aromatisch; Geschmack ebenso, bitterlich. — Specif. Gewicht = 1,120 — 1,180 (nach fünf Bestimmungen.) — Beim Zerstossen gab diese Myrrhe kein feines Pulver; das Pulver war zusammenballend, fettig anzufühlen, von penetrantem Myrrhengeruch und hinterliess, auf Papier gelegt, einen Fettfleck.

In der Platinschale erhitzt, war sie nicht schmelzbar; sie blähte sich auf unter Ausgabe von weissen, aromatisch, anfangs entfernt mannaähnlich riechenden Dämpfen und verkohlte bei weiterem Erhitzen bald. Die Kohle gab eine weisse Asche, welche 3,650 Proc. der Myrrhe betrug. Diese Asche zeigte sich bei näherer Prüfung als zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk mit kohlensaurer Talkerde bestehend, nebst ein wenig Gyps und Eisenoxyd. Weder ein Kalisalz, noch Phosphorsäure konnten darin nachgewiesen werden, obwohl beide als Bestandtheile der Asche der von Brandes und Braconnot untersuchten Myrrhe angegeben werden *).

Mit concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur übergossen, färbte sich das Gummiharz schwarzbraun; die Salpetersäure nahm eine schmutzig violettrothe Farbe an. Längere Zeit damit in Berührung gelassen, zerfiel es völlig und ein orangerother Bodensatz von krümeliger Beschaffenheit sonderte sich ab. Beim Erwärmen des Gummiharzes mit concentrirter Salpetersäure wurde

*) Berzelius Lehrb. B. VII. pag. 279.

es zuerst schwarzbraun; sodann lösten sich Flocken von violettrother Farbe ab, die bald wieder verschwanden; eine orangerothe harzige Masse blieb zurück; die Salpetersäure hatte dieselbe, obwohl etwas hellere Farbe angenommen.

A. — Der Gehalt an Feuchtigkeit oder Wasser wurde in der Myrrhe auf folgende Art bestimmt. Eine kleine Menge von 0,764 Grm. wurde nach dem Zerreiben in eine knieförmig gebogene, unten verschlossene Glasröhre gegeben und diese in einem Wasserbade bei einer Temperatur von etwa $+ 95^{\circ}$ Cels. so lange erhitzt, bis keine Feuchtigkeit mehr austrat, wozu ohngefähr eine Stunde Zeit erforderlich war. Eine klare, farblose Flüssigkeit von schwach saurer Reaction, von schwachem Geruch und Geschmack nach Myrrhe sammelte sich an dem offenen Ende der Glasröhre an. Diese Flüssigkeit wurde entfernt und die Röhre sammt dem Inhalte gewogen und das Mindergewicht sodann als Wasser in Rechnung gebracht. Es betrug dies 4,475 Proc. der Myrrhe. Der Rückstand in der Röhre war halb geschmolzen, durchscheinend, von röthlichgelber Farbe. Beim stärkeren Erhitzen mit der Weingeistlampe schmolz derselbe noch etwas mehr und gab eine gelbliche, trübe, stark sauer reagirende Flüssigkeit aus, in welcher dunkelbraun gefärbte Tropfen empyreumatischen Oeles schwammen. Nebenbei entwickelten sich viele gelblichweisse Dämpfe.

B. — 15 Grm. Myrrhe wurden mit etwa der 20fachen Menge Wasser in einer Glasretorte mit angelegter Vorlage so lange erhitzt, bis ungefähr die Hälfte Flüssigkeit übergegangen war. Nach dem Erkalten des Destillationsapparates zeigte sich der obere Theil der Retorte, welcher mit dem Inhalte nicht in Berührung gekommen war, so wie der Kolben mit einem harzartigen weisslichen Körper überzogen, welcher sich weich anfühlte, nach einiger Zeit aber hart und spröde wurde. Das Destillat war milchicht und setzte gelblichweisse Flocken, aber keine Oeltropfen ab. Geruch und Geschmack desselben waren stark myrrhenartig. Diese Flüssigkeit wurde entfernt und jene harzige

Materie in Alkohol gelöst. Diese weingeistige, intensiv bitter schmeckende Lösung hinterliess bei langsamer Verdunstung ein hellbräunlichgelbes festes Harz als Rückstand, welches folgendes Verhalten zeigte:

Weingeist löste dasselbe wieder völlig klar mit heller Farbe auf.

Aether nahm es zum grössten Theil mit weingelber Farbe klar auf.

Aetzkali löste es fast völlig auf.

Mit concentr. Salpetersäure übergossen, bildete es eine schwarzbraune Masse; die Säure färbte sich bräunlich. Beim Erhitzen damit wurde das Harz gelbbraun und schaumig, die Salpetersäure orangegelb.

Essigsäure wirkte sehr wenig darauf ein.

Das Myrrhengummi hatte sich bei der oben angeführten Destillation mit Wasser fast vollständig aufgelöst, so dass bei der Filtration des Retorteninhaltes höchst wenig zurückblieb. Das fast klare Filtrat hinterliess bei langsamer Verdampfung ein Extract von bräunlicher Farbe. Wurde dieses Extract mehrere Male mit Weingeist in der Wärme behandelt, so blieb eine bräunliche, krümelige Masse zurück. Der weingeistige Auszug hinterliess beim Verdunsten ein weiches Harz, welches von

Alkohol fast völlig wieder aufgenommen wurde. Diese Lösung trübte sich beim Vermischen mit Wasser nicht, reagirte aber sauer. Eine Trübung erfolgte eben so wenig auf Zusatz von ein wenig Salzsäure.

Aether wirkte fast gar nicht darauf ein.

Salpetersäure löste es fast völlig zu einer klaren rothbraunen Flüssigkeit auf, die nach einigem Stehen gelb wurde.

Aetzkali gab damit eine klare braune Flüssigkeit unter Hinterlassung von geringen Flecken.

C. — 30 Grm. zerriebene Myrrhe wurden mit Weingeist von 0,831 specif. Gew. bei einer Temperatur von etwa $+46^{\circ}$ Cels. bis zur Erschöpfung ausgezogen. Es blieb ein Rückstand, welcher nach dem Austrocknen ein gelblichweisses, leicht zerreibliches, gröbliches Pulver darstellte, von schwa-

chem Geruch und Geschmack nach Myrrhe. Seine Quantität betrug 48,330 Proc. der Myrrhe.

In diesem Rückstande liess sich durch Behandeln mit Jodwasser nicht eine Spur von Amylum entdecken.

Derselbe löste sich in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe trübe auf; leichter war diess der Fall beim Erwärmen. Wurde diese Lösung filtrirt, so blieb ein Rückstand, welcher an Alkohol noch ein wenig Harz abgab. Nach abwechselndem Ausziehen desselben mit heissem Wasser und Weingeist gab derselbe an beide Lösungsmittel nichts mehr ab und wurde deshalb als Unreinigkeiten angesehen und in Rechnung gebracht. Seine Menge betrug nach scharfem Austrocknen 3,862 Proc. der Myrrhe. Ziehen wir nun das Gewicht dieser Unreinigkeiten, sowie das der Asche von dem jenes Gesamtrückstandes ab, so bleibt noch 40,818 Proc. Gewicht für das Gummi übrig. Für Gummi nämlich und zwar für ein dem *Arabin* sehr nahe stehendes müssen wir den in Wasser löslichen Theil jenes Rückstandes ansehen, wie aus seinem Verhalten gegen Reagentien deutlich hervorgeht.

Die wässerige, filtrirte Lösung desselben schäumte beim Kochen ein wenig, aber kein Coagulum von Eiweiss schied sich ab. Beim weiteren Verdampfen bis zur Trockne blieb ein gummiartiger, spröder durchsichtiger, glasglänzender Körper zurück. — Die etwas concentrirte Lösung gab mit dem zweifachen Volumen Weingeist vermischt eine weisse Trübung. — Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen, im Uebermaass des Reagens löslichen Niederschlag. — Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen, käsigen, im Uebermaass des Reagens unlöslichen Niederschlag. — Bleizucker und ebenso Bleiessig erzeugten darin einen weissen Niederschlag. — Eisenchlorid gab damit eine transparente Gallerte. — Dasselbe war der Fall beim Vermischen mit einer Boraxlösung. — Beim Kochen mit Salpetersäure wandelte sich das Gummi in Schleimsäure und ein wenig Oxalsäure um.

D. — Der (bei C) erhaltene alkoholische Auszug der Myrrhe wurde in einen Destillationsapparat gegeben und

dieser langsam in einem Lampenofen erhitzt, um so durch Trennung des Weingeistes das Harz im Rückstande zu erhalten. Nachdem ungefähr die Hälfte des Weingeistes übergegangen war, trübte sich der Inhalt der Retorte und setzte während des Erkaltes einen ölartigen Körper ab. Dieser wurde abgesondert und die Destillation fortgesetzt, wo alsbald eine neue Ausscheidung statt fand.

Um diesen balsamartigen Körper von seinem anhängenden Gehalte an Wasser oder Weingeist zu befreien, wurde derselbe über Chlorcalcium unter einer Glasglocke einige Tage lang hingestellt. Er zeigte sich dann als eine hellbraunrothe, klare, dickliche Flüssigkeit, von der Consistenz eines dünnen Terpentins, von starkem Geruch und Geschmack nach Myrrhe. — Alkohol löste ihn wieder auf; diese Lösung gab beim Vermischen mit Wasser eine milchigte, *sauer* reagirende Flüssigkeit. — Aether nahm den Balsam mit weingelber klarer Farbe völlig auf. — In kalter concentrirter Salpetersäure nahm derselbe eine chocoladenbraune Farbe an; die Säure färbte sich röthlichbraun. Beim Erhitzen damit bildete er eine poröse, zuletzt gelbbraun werdende Masse; die Salpetersäure färbte sich violett, später gelb. — Essigsäure bildete damit eine violettrothliche Auflösung. — Aetzkali wirkte sehr wenig darauf ein.

Es wurden 0,2805 Grm. dieses balsamartigen Körpers einer Elementaranalyse unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten. Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd auf die gewöhnliche Weise vorgenommen; dieselbe gelang vollständig.

Obige 0,2805 Grm. lieferten:

Wasser 0,222

Kohlensäure . . 0,787

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	77,130	77,40
Wasserstoff	8,870	8,68
Sauerstoff	14,000	13,92
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,00.

Die zunächst liegende Formel würde nach dieser Analyse sein = $C^{22}H^{30}O^3$.

E. — Die Abscheidung und quantitative Bestimmung des ätherischen Oeles der Myrrhe wurde auf folgende Weise vorgenommen. Ein auf die oben angeführte Art bereiteter alkoholischer Auszug wurde in einem Destillationsapparate erhitzt, bis der Rückstand in der Retorte eine dickliche Consistenz anzunehmen anfang. Nach dem Entfernen des Weingeistes aus der Vorlage wurden einige Grammen Wasser in die Retorte gegeben und die Hitze verstärkt. Ein schwach gelb gefarbtcs Oel ging mit den Wasserdämpfen über. Der Zusatz von Wasser wurde erneuert und die Destillation so lange fortgesetzt, als noch merkliche Spuren von übergehendem Oele sich zeigten.

Das rückständige *Harz* war nach dem Erkalten spröde, klar, von hellbraunrother Farbe und myrrhenartigem Geruch und Geschmack. — Alkohol löste dasselbe fast völlig wieder mit klarer Farbe auf. Diese Lösung gab beim Vermischen mit Wasser eine röthliche, trübe, opalisirende Flüssigkeit von schwach saurer Reaction. — In Aether war es mit klarer Farbe leicht und völlig löslich. — Concentrirte Salpetersäure nahm damit einen violetten Schein an; beim Erhitzen wurde das Harz ein wenig violett, dann braun, zuletzt gelbbraun und schaumig; die Salpetersäure orangegelb. — Aetzkali wirkte nicht darauf ein; höchst wenig beim Erwärmen.

Das destillirte *Myrrhenöl*, das man wohl *Myrrhol* nennen kann, war hell- weingelb, dickflüssig, von penetrantem myrrhenartigem Geruch und Geschmack. Nach einigem Stehen an der Luft wurde es dickflüssiger und änderte seine Farbe in eine dunklere um. Seine Menge betrug 2,183 Proc. der Myrrhe. Es war leichter als Wasser und schwerer als Alkohol; das specifische Gewicht konnte wegen der geringen Quantität, in welcher es erhalten wurde, nicht bestimmt werden. — Aether und Weingeist lösten es mit Leichtigkeit auf. Die letztere Lösung gab mit Wasser eine gelblichweisse Milch von stark saurer Reaction.

Bei der Elementaranalyse, welche wie oben mit Kupferoxyd vorgenommen wurde, lieferte das Myrrhol folgende Resultate:

1) 0,2935 Grm. gaben:

Wasser 0,261

Kohlensäure . . . 0,852

2) 0,1835 Grm. gaben:

Wasser 0,1725

Kohlensäure . . . 0,5350

In 400 Theilen:

	Gefunden		Im Mittel	Berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff . . .	79,820	80,150	79,985	80,440
Wasserstoff . . .	9,867	10,430	10,149	9,920
Sauerstoff . . .	10,313	9,420	9,866	9,640
	100,000	100,000	100,000	100,000.

Die Formel würde demnach sein = $C^{22}H^{33}O^2$.

Bemerkenswerth ist es, dass die procentische Zusammensetzung des Myrrhols mit der des Colophonium und der Sylvinsäure ziemlich genau übereinstimmt. Die Zusammensetzung der beiden letztern Körper ist bekanntlich folgende:

	Colophonium		Sylvinsäure	
	(Blanchet u. Sell.)		(J. Liebig, Trommsdorff.)	
Kohlenstoff . . .	80,04	79,27	79,74	79,66
Wasserstoff . . .	10,01	10,15	9,82	9,82
Sauerstoff . . .	9,95	10,58	10,44	10,52
	100,00	100,00	100,00	100,00.

F. — Das Harz der Myrrhe wurde erhalten, als ein weingeistiger Auszug in einem Destillationsapparate von dem grössten Theile seines Gehaltes an Alkohol befreit und sodann der Inhalt der Retorte in einer offenen Schale ohne Zusatz von Wasser bei ganz gelinder Wärme eingedampft wurde. Einem kleinen Theile nach musste hier noch das Oel bei dem Harze bleiben.

Das Harz war von rothbr uner Farbe, durchsichtig, spröde, von muschligem Bruch, von schwachem myrrhenartigem Geruch und Geschma k; seine Menge war = 44,760 Proc. der Myrrhe. In der Platinschale erhitzt, gab

das Harz viele weisse, myrrhenartig riechende Dämpfe aus, entzündete sich leicht und verbrannte bis auf eine geringe Spur von Rückstand, welcher in Form einiger seidenglänzenden Fäden in der Schale zurückblieb. — Sein Schmelzpunkt wurde zwischen $+90$ bis 95° Cels. liegend gefunden. — Aether löste es völlig auf. — Weingeist von oben erwähnter Concentration nahm es bloss theilweise wieder auf. Diese Lösung gab mit Wasser eine gelbliche Milch, welche Lackmuspapier *unverändert* liess.

Ein flockiger Niederschlag entstand auf Zusatz von Salzsäure. — Aetzkali löste es beim Kochen theilweise auf. — Essigsäure gab damit eine klare Flüssigkeit. — Schwefelsäure verhielt sich genau eben so gegen das Harz. — Concentrirte Salpetersäure färbte sich damit gelblich; das Harz schwoll zu einer voluminösen Masse an.

Dieses Harz ist also ein *neutrales* und kann mit Recht *Myrrhin* genannt werden.

Bei der Elementaranalyse gaben

1) 0,3935 Grm. Myrrhin

Wasser 0,290

Kohlensäure . . . 1,030

2) 0,3480 Grm.

Wasser 0,2550

Kohlensäure . . . 0,9220

3) 0,2445 Grm.

Kohlensäure . . . 0,6470

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Im Mittel
Kohlenstoff . . .	71,960	72,840	72,760	72,400
Wasserstoff . . .	8,175	8,129		8,152
Sauerstoff . . .	19,865	19,031		19,448
	100,000	100,0		100,000.

Zur Formel $C^{24}H^{12}O^5$ wurden

berechnet

Kohlenstoff 72,24

Wasserstoff 7,92

Sauerstoff 19,84

100,00.

G. — Um zu erfahren, in welcher Weise sich das (bei F) erhaltene Harz, in höherer Temperatur geschmolzen,

verändere, wurde ein wenig davon in eine Glasröhre gegeben und diese mit dem Inhalte in einem Bade von Zinkchlorid bis zu $+168^{\circ}$ Cels. erhitzt. Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis das Schäumen des Harzes aufhörte, wozu gegen 6 Stunden Zeit erforderlich war. Die Flüssigkeit, welche sich an dem offenen Ende der Glasröhre ansammelte, war wasserklar und von stark saurem Geruch und Geschmack, ähnlich dem der Essigsäure. An den Wänden der Röhre hatte sich ein Minimum eines weichen harzähnlichen Körpers abgelagert. Nach dem Erkalten der Glasröhre zeigte sich der Inhalt als eine dunkelrothbraune, sehr spröde, durchsichtige, stark glänzende Harzmasse, fast ohne Geruch und Geschmack. Aether löste dieses Harz unter Hinterlassung von wenigen Flocken mit dunkelgelber Farbe klar auf. — Alkohol verhielt sich dagegen eben so; diese Lösung gab mit Wasser unter Abscheidung von Flocken, eine gelbliche, *sauer* reagirende, milchigte Flüssigkeit. — Aetzkali wirkte in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen sehr wenig darauf ein. — Dasselbe Verhalten fand statt bei Anwendung von Essigsäure. — Concentrirte Salpetersäure nahm damit einen violetten Schein an; beim Erwärmen färbte sich dieselbe gelb. Das Harz bildete eine gelbrothe schaumige Masse. — Englische Schwefelsäure gab damit eine rothbraune klare Lösung. Da dieses saure Harz aus dem Myrrhin entstanden ist durch blosses Schmelzen, so kann man es wohl *Myrrhinsäure* nennen.

Das Resultat der Elementaranalyse war folgendes.

1) 0,2555 Grm. gaben

Wasser 0,183

Kohlensäure . . . 0,701

2) 0,294 Grm. gaben

Wasser 0,2115

Kohlensäure . . . 0,7970

In 100 Theilen

	I.	II.	Im Mittel
Kohlenstoff . . .	75,430	75,310	75,370
Wasserstoff . . .	7,946	8,063	8,005
Sauerstoff . . .	16,624	16,627	16,625
	100,000	100,000	100,000.

die dafür gefundene Formel ist $= C^{24} H^{33} O^4$. Dazu wurden berechnet

Kohlenstoff	75,222
Wasserstoff	8,250
Sauerstoff	16,528
	<hr/> 100,000.

Bei dieser Analyse waren also in 100 Theilen der ächten Myrrhe gefunden worden:

Aetherisches Oel	2,183
Harz	44,760
Gummi (Arabin)	40,818
Wasser	1,475
Unreinigkeiten	3,862
Kohlensaurer Kalk mit kohlensaurer Talkerde, ein wenig Gyps und Eisenoxyd (in der Asche) . .	<hr/> 3,650
	96,748.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich also: dass das Myrrhol, das ätherische Oel der Myrrhe, schon beim blossen Stehen an der Luft eine Zersetzung erleidet. Ebenso verändert sich das Harz, wenn dasselbe für sich oder mit Wasser erhitzt wird.

Beim Kochen des Myrrhengummi mit Wasser erleidet sowohl das Oel, als auch das Harz eine Veränderung. Wir können deshalb mit Recht annehmen, dass wir in dem officinellen *Extractum Myrrhae aquosum* ein verändertes Harz haben, nicht aber dasselbe, wie solches ursprünglich in der Myrrhe enthalten ist. Aus demselben Grunde lässt sich auch schliessen, dass das von Brandes in der Myrrhe aufgefundene Halbharz, sowie dasjenige, welches Bonastre Unterharz genannt hat, nicht als eigenthümliche Harze in der Myrrhe existiren, sondern erst im Laufe der Analyse durch eine Zersetzung des Myrrhins gebildet wurden.

Die erhaltenen Formeln berechtigen zwar zu keiner sichern Theorie über die Veränderungen; man erkennt aber doch daran den Uebergang des Oeles in das Harz. Setzt man die Anzahl der Atome doppelt, so hat man

Myrrhol	$C^{44} H^{66} O^4$
Myrrhin	$C^{48} H^{64} O^{10}$
Myrrhinsäure . . .	$C^{48} H^{64} O^8$

Die Menge des Sauerstoffs ist hiernach in dem sauren Harze geringer, als in dem indifferenten. Das letztere kann aber recht wohl einen Theil des Wasserstoffs und Sauerstoffs als Wasser enthalten. Die Entscheidung über diese oder andere Vermuthungen muss der weitem Untersuchung überlassen bleiben. Der Balsam, welcher durch die Formel $C^{44}H^{60}O^6$ repräsentirt wird, ist jedenfalls ein Gemenge von Oel und Harz und bildet den Uebergang des erstern in das letztere.

Vorstehende Untersuchung ist auf meine Veranlassung von Hrn. Ruickoldt in dem Laboratorio des pharmaceutisch-chemischen Instituts und zwar mit grösster Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt worden. Es war vorläufig genügend, so wohl zu einer richtigeren Einsicht in die Zusammensetzung des natürlichen Gummiharzes, als auch zu einer bessern Kenntniss der wesentlichen Bestandtheile desselben zu gelangen. Die Frage nach der Art der Veränderung des Myrrhins in Myrrhinsäure durch blosses Erhitzen wird dann vollständig beantwortet werden können, wenn es gelingt, constante Verbindungen mit beiden Körpern hervorzubringen. Das ätherische Oel der Myrrhe, welches so schwierig abzusondern ist, unterliegt einer Metamorphose äusserst leicht. Für den Augenblick konnte aber auch darüber kein weiterer Aufschluss gewonnen werden.

H. Wr.

Kurze Uebersicht des Inhalts der von der Hagen-Bucholz'schen Stiftung gekrönten Preisarbeiten über die 17. Preisfrage dieser Stiftung,

von

Dr. L. Bley.

Die Preisfrage betraf die Ermittlung der besten und zweckmässigsten Darstellungsweise des officinellen Eisenoxyduls und der officinellen Eisenoxydulsalze, namentlich