

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXIII. Bandes zweites Heft.

Ueber die eigenthümlichen Bestandtheile der Anacardiumfrüchte;
von Dr. *Städeler*,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Göttingen.

Die nufsähnlichen Früchte, bekannt unter dem Namen westindische Elephantenlaus, Mahagonyrufs, Noix d'acajou, die früher officinell gewesen zu seyn scheinen, jetzt aber nicht mehr angetroffen werden, stammen von einem in Südamerika und Westindien einheimischen Baume, *Anacardium occidentale* L., *Cassuvium occidentale* Lam., welcher zu der Familie der Cassuvieen und in die *Enneandria Monogynia* des Linné'schen Systems gehört. Sie haben eine nierenförmige Gestalt und eine bräunlichgelbe, meist etwas scheckige Farbe, wodurch sie leicht von den Nüssen zu unterscheiden sind, welche noch häufig unter dem Namen ostindische Elephantenlaus, *Anacardium occidentale*, in den Officinen angetroffen werden; die letzteren haben eine schwarzbraune Farbe und eine herzförmige Gestalt.

Die Nufs schliesst einen, den süßen Mandeln vollkommen ähnlich schmeckenden Kern ein, welcher ein mildes fettes Oel enthält; das *Pericarpium* aber, welches aus zwei, etwa

eine Linie weit von einander entfernten Lamellen besteht, schließt in seinen zelligen Zwischenräumen einen braunen, bei gewöhnlicher Temperatur öligflüssigen, balsamähnlichen Körper ein, welcher brennend scharf schmeckt und auf der Haut Entzündung hervorbringt.

Dieser balsamartige Körper war der Gegenstand der Untersuchung, welche ich in dem Folgenden mittheilen werde. Sie schien um so mehr Interesse zu gewähren, da er gewiß mit Nutzen in der Heilkunde angewandt werden kann und außerdem die Familie der Cassuvieen einige Pflanzen-Genera in sich schließt, von denen mehrere Arten durch ihre Entzündung erregende Eigenschaft ausgezeichnet sind, ohne dafs bis jetzt dieser wirksame Bestandtheil auch nur in einer der Arten näher bekannt wäre. Hierher gehört die Wirkung mehrerer Species des Genus *Rhus*, namentlich *R. Toxicodendron* und *R. Venenata*, in welchen ein ähnlich wirkender Milchsafft enthalten ist, dessen energische Wirkung auf die Haut, vorzüglich von dem ersteren, hinlänglich bekannt ist.

Die *Anacardium*früchte wurden zuerst von Cadet untersucht, er fand darin unter anderem Gallussäure und erkannte die Schärfe des in den Fruchthüllen enthaltenen Körpers, doch glaubte er nicht, dafs er mit Erfolg in der Heilkunde angewandt werden könne. Später wurden sie von V. de Mattos *) untersucht, er fand in den Schalen derselben aufser dem scharfen Körper, welchen er als Harz anführte, viel Gallussäure, Gerbstoff, eine extractartige Materie, ein Gummiharz (*Gomme d'acajou*) und einen grünen Farbstoff.

Der medicinischen Wirkung dieses Harzes wandte er be-

*) *Dissertation sur les usages du fruit d'Anacard. occident. par Jose Augustino Vicina de Mattos de Minas Geraes. Paris 1834. 4. Auszüge finden sich im Journ. de Pharm. XVII 625. Gerson und Julius Magazin XXIV 314.*

sonders seine Aufmerksamkeit zu, doch übertrieb er die Eigenschaften desselben und überhaupt die Anwendbarkeit dieser Nüsse so augenscheinlich, dafs man es in Deutschland, wie es scheint, nicht der Mühe werth gehalten hat, ihren wirklichen Werth durch ausgedehntere Versuche zu bestimmen. — Bei uns wird sie nur noch hin und wieder als Amulet gegen Rheumatismus, chronische Augenentzündungen etc. benutzt, man trägt die durchbohrten, mit einem Faden durchzogenen Nüsse am Körper, wodurch Röthung der Haut verursacht wird, offenbar durch Eindringen des Harzes in den Faden, von welchem es in geringer Menge der Haut mitgetheilt wird.

V. de Mattos wandte diesen Körper, sowohl äufserlich als blasenziehendes Mittel, als auch innerlich in Dosen bis zu 2 Gran als Drasticum, und in Dosen von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Gran als gelindes Reizmittel an. Die Herren Eindral und Bully, zwei französische Aerzte, welche ebenfalls die Wirkungen desselben prüften, sollen zu denselben Resultaten gelangt seyn.

Einige Versuche, welche ich sowohl über die Wirksamkeit des Balsams, als auch der darin enthaltenen Körper anzustellen Gelegenheit hatte, werden in dem Folgenden Erwähnung finden.

Um ihn zu erhalten, wurden die von den Kernen befreiten und zerquetschten Nüsse mit Aether ausgezogen, so lange dieser noch etwas aufnahm, von der geklärten Lösung der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen, um eine geringe Menge beigemischter Gerbsäure zu entfernen. Man erhält auf diese Weise ein rothbraunes, fast geruchloses, dem peruvianischen Balsam ähnliches Liquidum, welches etwa $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der Schalen ausmacht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es öligflüssig, von Aether wird es sehr leicht gelöst, fast eben so leicht von Alkohol, und diese Lösungen röthen stark das Lackmuspapier. Bei einer Destillation mit Wasser erhält man kein flüchtiges Product; behandelt man es mit verdünnten Säuren, so wird eine geringe Menge Ammoniak daraus

aufgenommen, ohne dafs die Wirksamkeit desselben dadurch beeinträchtigt wird. Bei freiwilliger Verdunstung der ätherischen oder alkoholischen Lösung in niederer Temperatur erstarrt der Rückstand zu einem Gewebe von zarten verzweigten Krystallen von weifser Farbe, von welcher sich eine röthliche, ölige Flüssigkeit trennt. Wurden etwa drei bis vier Tropfen der concentrirten Lösung auf einem flachen Uhrglase ausgebreitet und der Aether oder Alkohol verdunsten gelassen, so wurden meist sehr zarte, lange, concentrisch vereinigte, seideglänzende Prismen erhalten, bei Anwendung gröfserer Quantitäten jedoch konnte nie eine Krystallisation erhalten werden.

Auf der Zunge erzeugt es anfangs einen zusammenschrumpfenden Geschmack und darauf Brennen und Röthung. Um die Wirkung desselben auf die Haut zu ermitteln, stellte ich folgende Versuche an: Eine Stelle von etwa 1 Quadratzoll auf dem unteren Theile der Brust wurde mit dem Balsam überstrichen und dann ein Stückchen Löschpapier, welches ebenfalls damit getränkt war, darauf gelegt. Nach einer Viertelstunde zeigte sich ein geringes Brennen, welches schnell zunahm und nach etwa einer halben Stunde den höchsten Grad erreicht zu haben schien. Die Haut unter dem Papier war weiflich geworden und mit einem rothen Vorhof umgeben. Da das Brennen nachliefs und keine weitem Unannehmlichkeiten empfunden wurden, so blieb das Papier etwa drei Stunden liegen. Die Haut war mit kleinen Blasen bedeckt, welche sich während einer Nacht bedeutend vergrößerten, ohne jedoch den Umfang, wie ihn gewöhnlich die Blasen von Cantharidenpflaster zeigen, zu haben. Als Verband wurde mit Talg bestrichene Leinwand aufgelegt, die Heilung ging nicht nur sehr langsam von Statten, sondern es zeigte sich sogar eine sehr anhaltende Nachwirkung, und nach reichlicher Eiterung heilte die Wunde erst nach zehn bis vierzehn Tagen.

Ein zweiter Versuch, wobei ich einen mit verdünnter

Salzsäure behandelten Balsam anwandte, gab ein ähnliches Resultat, nach zehn Minuten stellte sich ein lebhaftes Brennen ein und nach zwanzig Minuten wurde die Haut gereinigt. Es hatte sich ein weißer Fleck gebildet, und ringsum war die Haut geröthet. Blasen bildeten sich langsam, aber vollkommen aus.

Der salzsäurehaltige Auszug hinterließ nach dem Verdunsten deutliche Krystalle, welche durch die geeigneten Reagentien als Salmiak erkannt wurden. Da der mit Salzsäure behandelte Balsam keinen Stickstoff mehr enthielt, so ist es klar, daß die Wirksamkeit desselben nicht durch eine stickstoffhaltige organische Verbindung bedingt wird; diese rührt von einem, selbst bei niedriger Temperatur ölig-flüssigen Körper her, welcher zu etwa 10 pC. in dem Gemische enthalten ist, der größte Theil desselben wird von einem krystallisationsfähigen Körper ausgemacht, welcher durchaus keine Wirkung auf die Haut zeigt. Er gehört seiner ganzen Natur nach zu den fetten Säuren, doch ist er weder mit Lipyloxyd, noch mit einem, die Stelle desselben vertretenden Körper verbunden. Für diese fette Säure schlage ich den Namen *Anacardsäure*, für den wirksamen Bestandtheil den Namen *Cardol* *) vor. Außerdem finden sich dem Balsam noch einige färbende Körper in geringer Menge beigemischt, welche durch Zersetzung des Cardols entstanden sind und bei diesem beschrieben werden sollen.

1. *Anacardsäure.*

Um die Anacardsäure vom Cardol zu trennen, löst man das mit Aether aus den Fruchthüllen ausgezogene und mit Wasser gewaschene Gemenge beider in der fünfzehn- bis zwanzigfachen Menge Alkohol und digerirt die Lösung mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, wodurch die Säure, zugleich mit einem Zersetzungsproducte des Cardols, welches ebenfalls saure Eigen-

*) Gebildet aus Anacardium und Oleum.

schaften besitzt, aufgenommen wird, während die Flüssigkeit die Reaction auf Lackmuspapier verliert und das Cardol in Lösung behält. Setzt man das Bleioxydhydrat in kleinen Portionen zu der Alkohollösung, so wird anfangs vorzüglich das Oxydationsproduct des Cardols gefällt und man nimmt einen Zeitpunkt wahr, in welchem sich die gebildete Bleiverbindung harzartig zusammenballt und in braunen Massen die Innenseite des Gefäßes überzieht, während die Flüssigkeit ihre Farbe fast verliert. Führt man dann mit dem Zusatz von Bleioxydhydrat fort, oder gießt man die geklärte Flüssigkeit nicht sogleich vom Bodensatz ab, so wird dieser wieder pulverig und die Flüssigkeit von Neuem stärker gefärbt. Achtet man einen Verlust an Anacardsäure nicht, so kann man diesen Zeitpunkt benutzen, um sich die weitere Reinigung zu erleichtern; da aber der braune Absatz immer noch ziemlich viel Säure enthält, so ist es zweckmäßiger, keine Rücksicht darauf zu nehmen und sogleich die ganze Menge der Säure, sammt dem färbenden Körper auszufällen. Man trennt die Flüssigkeit von der Bleiverbindung und wäscht diese mit starkem Alkohol, bis die ablaufenden Tropfen in Wasser keine Trübung mehr verursachen.

Das Bleisalz wird mit Wasser zu einer Milch angerührt, mit Ammoniumsulfhydrat zerlegt und die Lösung von anacardsaurem Ammoniumoxyd nach dem Absetzen vom Schwefelblei abgossen. Man wäscht letzteres noch einige Male mit wenigem Wasser aus und zersetzt die vereinigten Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure, worauf sich die Anacardsäure in weichen zusammenhängenden Massen abscheidet, welche nach einiger Zeit in der Kälte erstarren. Sie werden durch Decantation wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, wobei eingemengter Schwefel und Schwefelblei zurückbleiben.

Die mäfsig concentrirte, noch gefärbte Lösung wird mit Wasser vermischt, bis sich eine geringe bleibende Trübung zeigt, darauf bis zum Kochen erhitzt und tropfenweise mit

Bleiessig vermischt, bis sich der färbende Körper zugleich mit einer nicht unbedeutenden Menge von Anacardsäure in Gestalt dunkler, öliger Tropfen absetzt. Nach etwa zwölf Stunden ist die Flüssigkeit klar und fast farblos; sie wird abgegossen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, welcher eine fast schwarze, in Aether lösliche Bleiverbindung zurückläßt. Der alkoholische Auszug ist roth gefärbt, er wird wieder mit Wasser bis zur Trübung vermischt und bei Siedhitze, wie früher, mit Bleiessig behandelt, wobei sich von Neuem dunkle Harztropfen absetzen. Die geklärte Flüssigkeit wird mit der früheren vermischt, und wenn es die Mühe zu lohnen scheint, der Rückstand auf dieselbe Weise behandelt.

Um die letzte Spur der Färbung zu entfernen, kocht man die erhaltenen Flüssigkeiten kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlen-saurem Baryt, worauf sich nach etwa zwölf Stunden auf dem Baryt eine braune Decke ablagert und die Lösung der Anacardsäure vollkommen wasserhell wird. Vor der Behandlung mit basisch-essigsauerm Bleioxyd äußert der kohlen-saure Baryt diese entfärbende Eigenschaft nicht, denn das Gemisch der Säure mit dem Cardol kann anhaltend damit gekocht werden, ohne dafs selbst nach längerer Zeit die Intensität der Färbung abnimmt.

Die klare Lösung der Anacardsäure wird mit starkem Alkohol vermischt und im Sieden mit neutralem essigsauerm Bleioxyd, welches in Alkohol gelöst ist, gefällt. Der vorherige Zusatz von Alkohol ist erforderlich, um das flockige Niederfallen des Bleisalzes, was das Auswaschen erschweren würde, zu verhindern. Man erhält auf diese Weise einen weifsen, pulverigen Niederschlag von anacardsauerm Bleioxyd, welcher nach dem Auswaschen in Alkohol suspendirt und mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt wird, worauf sich nach dem Abdestilliren des Alkohols und Vermischen mit Wasser, die Anacardsäure ölähnlich abscheidet, und sobald die letzten Antheile des Alkohols freiwillig verdunstet sind, in der Kälte krystallinisch

erstarrt. Die durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure krystallisirt schwieriger, als die mit Schwefelsäure dargestellte und außerdem haftet an ihr ein eigenthümlicher, unangenehmer Geruch, welcher selbst in einige Salze mit übergeht, weshalb die Abscheidung mit Schwefelsäure den Vorzug verdient.

Die Anacardsäure bildet eine weisse krystallinische Masse, welche bei 26° C. schmilzt und erst nach einiger Zeit in den krystallinischen Zustand zurückkehrt. Sie ist geruchlos und hat einen schwach aromatischen, später brennenden Geschmack, aber sie bringt keine Blasen auf der Haut hervor. Sie erträgt eine Erhitzung von 150°, ohne condensirbare Producte zu geben, aber schon bei 100° entwickelt sie einen eigenthümlichen Geruch, ohne dabei eine wesentliche Gewichtsveränderung zu erleiden. Ueber 200° erhitzt, wird sie unter Bildung eines ziemlich leichtflüssigen, öligen und farblosen Productes zersetzt, welches nicht näher untersucht wurde. Sie brennt mit heller, rufsender Flamme und erzeugt auf Papier Fettflecke. Sie ist schwerer wie Wasser. Bei längerer Berührung mit der Luft zerfließt sie und entwickelt einen, ranzigem Fett vollkommen ähnlichen Geruch, und dies geschieht schneller bei der durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Säure, als bei der, welche mit Schwefelsäure dargestellt wurde. Von Aether und Alkohol wird sie leicht gelöst und die Lösungen röthen stark das Lackmuspapier.

Die krystallisirte Säure wurde mit vollkommen übereinstimmenden Resultaten analysirt, obgleich Portionen von verschiedener Bereitung angewandt wurden. Zu den Analysen I und II wurde sie geschmolzen, über Chlorcalcium getrocknet und mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt. Zur Analyse III wurde eine bei 60° getrocknete Säure angewandt.

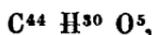
- I. 0,3052 Grm. gaben 0,839 Grm. Kohlensäure und 0,2522 Grm. Wasser.

- II. 0,275 Grm. gaben 0,7556 Grm. Kohlensäure und 0,2272 Grm. Wasser.
- III. 0,419 Grm. gaben 1,152 Grm. Kohlensäure und 0,347 Grm. Wasser.

Es wurden also in 100 Theilen gefunden :

	I.	II.	III.	berechnet nach C ⁴⁴ H ³⁰ O ⁵
Kohlenstoff	75,06	75,02	75,07	75,04
Wasserstoff	9,17	9,19	9,19	9,07
Sauerstoff	15,77	15,79	15,74	15,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aus den Analysen des Blei- und Barytsalzes geht ferner hervor, daß 2 At. Wasser durch 2 At. Basis vertreten werden können; demnach ist die Formel der wasserfreien Säure :



sie besteht in 100 Theilen aus :

Kohlenstoff	79,08
Wasserstoff	8,96
Sauerstoff	11,96
	<hr/>
	100,00

und ihr Atomgewicht *) ist = 4179,68.

Die Formel der krystallisirten Säure ist :



und ihr Atomgewicht : 4404,64.

Mit Basen bildet sie theils krystallinische, theils amorphe Verbindungen in bestimmten Proportionen, die neutralen Salze enthalten 2 At. Basis, doch ist in vielen Salzen nur 1 At. Wasser gegen eine Basis ausgewechselt, sie zeigt defshalb grofse Neigung, saure Salze zu bilden. Die wenigsten ertragen eine

*) C = 75,12 H = 12,48.

Erhitzung bis 100°, sie verlieren bei dieser Temperatur zwar nur sehr unbedeutend an Gewicht, aber sie entwickeln einen eigenthümlichen fettartigen Geruch.

Anacardsaures Kali. — Das neutrale Salz wird erhalten durch Eintragen von Anacardsäure in eine nicht zu starke Kalilauge, so lange erstere noch ohne Trübung gelöst wird. Durch Zusatz von vielem Wasser wird kein saures Salz abgeschieden, leitet man aber in die concentrirte Lösung einen Strom von Kohlensäure, so wird dadurch die Hälfte des im Salze enthaltenen Kalis in kohlenensaures Salz verwandelt und ein saures Salz scheidet sich in weissen Flocken ab. Um dieses vom gebildeten kohlen-sauren Kali zu trennen, wurde die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage über Schwefelsäure eingetrocknet und das zweifach anacardsaure Kali durch Aether ausgezogen, welcher es nach dem Verdunsten als weisse amorphe Masse zurückliefs, die sich leicht in Alkohol und in reinem Wasser löste, aber durch sehr geringe Mengen fremder Salze aus der letzteren Lösung wieder abgeschieden wurde. Die Formel :



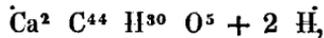
fordert 12,06 Kali, gefunden wurden 14,22, welcher Ueberschufs von einer Beimengung von neutralem Salz herzurühren scheint.

Anacardsaures Ammoniumoxyd wird erhalten durch Auflösen der Säure in Ammoniak, wodurch ein dickflüssiges Liquidum entsteht. Im luftleeren Raume ausgetrocknet, verliert das Salz Ammoniak und bildet eine seifenartige, nicht krystallinische Masse, welche mit Wasser eine schleimige, trübe Flüssigkeit giebt; durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak wird diese wieder klar. Salmiak, selbst in geringer Menge der Lösung beigemischt, scheidet die Verbindung als Coagulum aus.

Anacardsaure Kalkerde. — In einer Lösung von Anacardsäure in Alkohol wird durch eine alkoholische Lösung von Chlorcalcium kein Niederschlag hervorgebracht, durch Zusatz

von Ammoniak entsteht ein gelatinöser, unter Umständen auch körniger Niederschlag. Ersterer trocknet zu bräunlichen, schwer zerreiblichen Stücken zusammen.

0,4968 Grm. des bei 60° getrockneten Salzes hinterließen beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0,166 = 33,41 pC. schwefelsaure Kalkerde. Diefs entspricht der Formel :



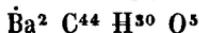
welche 33,38 pC. schwefelsauren Kalk fordert. Bei 100° getrocknet, gaben 0,489 Grm. 0,166 = 33,95 pC. schwefelsauren Kalk, die Formel :



fordert 34,13 pC., da aber dieses Salz bei 100° den schon erwähnten Geruch entwickelt, so ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob wirklich der Verlust von 1 At. Wasser Statt gefunden hat. —

Anacardsaure Baryterde, durch doppelte Zersetzung von Chlorbarium mit anacardsaurem Ammoniumoxyd bereitet, bildet einen weissen, während des Trocknens sich bräunenden Niederschlag.

0,322 Grm. des bei 80° getrockneten Salzes gaben 0,1535 = 47,67 pC. schwefelsauren Baryt, die Formel :



fordert 47,82 pC. schwefelsauren Baryt.

Anacardsaures Eisenoxyd. — Vermischt man Eisenchlorid mit Anacardsäure, beide in alkoholischer Lösung, und zwar in dem Verhältnifs, dafs sich eine Verbindung =



bilden kann, so wird durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak nicht alle Anacardsäure, an Eisenoxyd gebunden, niedergeschlagen; es bildet sich ein dunkelbrauner, harziger Absatz, welcher unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und nach dem Trocknen hart und leicht zerreiblich ist. Beim Verbrennen

hinterließen 0,3695 Grm. der bei 60° getrockneten Verbindung
0,0665 $\ddot{\text{F}}\text{e} = 18,0$ pC. Dieses entspricht der Formel :

$\ddot{\text{F}}\text{e} \dot{\text{H}}, \text{C}^{44} \text{H}^{30} \text{O}^5 + 2 \dot{\text{H}} = 2 \ddot{\text{F}}\text{e}, 3 \text{C}^{44} \text{H}^{30} \text{O}^5 + \ddot{\text{F}}\text{e} \dot{\text{H}}^3 + 6 \dot{\text{H}}$,
sie fordert 18,14 pC.

Fügt man dem Gemenge von Anacardsäure und Eisenchlorid das Ammoniak nicht allmählig, sondern sogleich in der Menge zu, dafs die Säure dadurch neutralisirt wird, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, in welchem die beiden Wasseratome der krystallisirten Säure durch 2 At. Eisenoxyd vertreten zu seyn scheinen, aber durch Zusatz von noch mehr Ammoniak, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist, wird diesem Salze wieder ein Theil der Säure entzogen, und bei einer hinreichenden Menge von freiem Ammoniak schien ein Salz mit doppelt so viel Eisenoxyd zu entstehen. — Es gelang jedoch nicht, diese Verbindungen rein darzustellen, es wurden stets Gemenge von beiden erhalten.

Anacardsaures Eisenoxydul. — Durch eine Lösung von anacardsaurem Ammoniumoxyd in Wasser, entsteht in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ein weifser Niederschlag, welcher an der Luft bald dunkler wird.

Anacardsaures Kobalt- und Nickeloxydul wurden durch doppelte Zersetzung der Chlormetalle mit anacardsaurem Ammoniumoxyd dargestellt, das erstere bildet einen flockigen violetten, das letztere einen weifsen Niederschlag.

Anacardsaures Bleioxyd wird als weifser, schwerer, körniger Niederschlag erhalten, wenn eine siedende Lösung der Anacardsäure mit einer Lösung von neutralem essigsäurem Bleioxyd in Alkohol gefällt wird. Unter dem Mikroskop findet man ihn aus concentrisch strahligen Kügelchen bestehend, welche beim Zerdrücken in regelmäfsig gebildete, fächerförmige Stücke zerfallen. Dieses Salz erhält man ebenfalls durch Behandeln des folgenden Doppelsalzes mit Aether, oder mit siedendem Alkohol, dann aber weniger krystallinisch.

I. 0,4264 Grm. gaben 0,7376 Grm. Kohlensäure und 0,2085 Grm. Wasser.

0,6745 Grm. gaben 0,3705 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,457 Grm. gaben 0,798 Grm. Kohlensäure und 0,227 Grm. Wasser.

0,8115 Grm. gaben 0,4415 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Demnach sind in 100 Theilen enthalten :

	I. *)	II.	berechnet nach C ²² H ³⁰ O ⁵ , Pb ²
Bleioxyd	40,42	40,03	40,02
Kohlenstoff	47,23	47,68	47,43
Wasserstoff	5,43	5,51	5,37
Sauerstoff	6,92	6,78	7,18
	100,00	100,00	100,00.

Beim Aufbewahren färbt sich das anacardsaure Bleioxyd bald gelb und bekommt einen ranzigen Geruch.

Anacardsaures Bleioxyd mit essigsauerm Bleioxyd. — Die Darstellung dieses Doppelsalzes in krystallinischer Gestalt gelang mir in kälterer Jahreszeit, und zwar auf folgende Weise : Das Gemisch von Anacardsäure mit Cardol**), so wie es durch Ausziehen mit Aether aus den Anacardiumfrüchten erhalten war, wurde in einer hinreichenden Menge Alkohol gelöst und so viel Wasser hinzugefügt, als die Lösung, ohne getrübt zu werden, aufnehmen konnte. Sie wurde darauf mit einer Lösung von neutralem essigsauerm Bleioxyd in Alkohol gefällt, wodurch sich der größte Theil der Säure, zugleich mit dem färbenden Körper, als braune harzige Masse abschied. Diese ist im Wesentlichen ein Doppelsalz von anacardsauerm mit essigsauerm Bleioxyd.

*) Das zu I verwendete Salz war durch Fällen der Säure durch essigsaueres Bleioxyd, das zu II durch Zerlegen des Doppelsalzes mit Aether erhalten.

**) Zweckmäßiger jedoch wird man die gereinigte Säure anwenden.

In der geklärten, schwach gefärbten Flüssigkeit findet sich aufser dem überschüssigen Fällungsmittel das Cardol und zugleich eine gewisse Menge des Doppelsalzes, welches durch die frei gewordene Essigsäure in Lösung gehalten wird. In der Ruhe zersetzt sich diese Lösung, indem sich anacardsaures Bleioxyd vollkommen weifs und undeutlich krystallinisch abscheidet. Schneller und vollständiger erfolgt diese Zersetzung beim Kochen, doch bleibt immer ein Theil des Bleisalzes in der freien Essigsäure gelöst, weshalb auf diese Weise die Trennung des Cardols von der Anacardsäure nicht bewirkt werden kann. — Das braune amorphe Doppelsalz wird, zur Entfernung von anhängendem Cardol, einige Male mit Alkohol abgespült und darauf mit starkem Alkohol, welchem etwas Essigsäure beigemischt ist, bei gelinder Erwärmung digerirt. Man erhält eine trübe, stark gefärbte Lösung, welche an einen nicht zu kalten Ort gestellt wird, bis sie klar und nur noch schwach gefärbt erscheint. Sie wird vom Bodensatz abgegossen und einer stärkeren Kälte ausgesetzt, worauf das Salz in kugelförmigen, oft wallnufsgröfsen Gruppierungen von strahlig vereinigten Blättchen anschieft, welche dem Cholesterin sehr ähnlich sehen. Sie sind vollkommen weifs, talkartig anzufühlen, haben Perlmutterglanz und verändern sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Mit der von diesen Krystallen abgegossenen Lauge wurde von Neuem der Rückstand digerirt und wiederholt auf dieselbe Weise verfahren, bis endlich keine Krystallisation mehr erhalten wurde.

Die Analyse des bei 50° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate :

0,8742 Grm. gaben 1,507 Grm. Kohlensäure und 0,437 Grm. Wasser.

0,6215 Grm. gaben 0,307 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

In 100 Theilen des Salzes wurden also gefunden :

		berechnet nach
		$\overline{\text{Pb Ac}} + \text{Pb, C}^{22} \text{H}^{30} \text{O}^3, \text{H}$
Bleioxyd	36,35	36,13
Kohlenstoff	47,07	46,71
Wasserstoff	5,55	5,50
Sauerstoff	10,94	11,66
	100,00	100,00.

Es ist demnach eine Verbindung von zweifach anacardsaurem Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd, was auch durch sein Verhalten zu Schwefelsäure, zu verschiedenen Lösungsmitteln und beim Erhitzen bestätigt wurde.

Von Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von Essigsäure zersetzt, in kaltem Alkohol ist es unlöslich, durch anhaltendes Waschen damit werden die Krystallblättchen auf den Flächen matt und beim Kochen scheidet sich neutrales Salz ab, indem Essigsäure in Lösung bleibt, welche ihrerseits wiederum ein wenig von dem Salze löst. Bei der Behandlung mit Aether scheidet sich essigsaures Bleioxyd ab und ein saures Salz wird gelöst, welches nach dem Verdunsten des Aethers als amorphe harzige Masse zurückbleibt und beim Vermischen mit Alkohol in neutrales Salz und in freie Säure zerfällt. Stellt man die ätherische Lösung verschlossen bei Seite, so scheidet sich ebenfalls das letztere Salz in kleinen Warzen und Körnern ab und diefs erfolgt sogleich bei Zusatz von Alkohol. In Wasser ist es unlöslich und beim Erwärmen damit verwandelt es sich in eine weisse, zähe Masse. Wird es für sich gelinde in einem Kölbchen erhitzt, so bläht es sich zu einer weissen schaumigen Masse auf und giebt viel Essigsäure. Bei weiterem vorsichtigen Erhitzen geht die schaumige Masse zu einer farblosen öligen Flüssigkeit zusammen, welche in stärkerer Hitze sich bräunt und zersetzt.

Anacardsaures Silberoxyd. — In einer concentrirten Lösung der Anacardsäure erzeugt eine neutrale Silberlösung einen

weisen, schweren, pulverigen Niederschlag, welcher bei zweihundertfacher Vergrößerung nichts deutlich Krystallinisches zeigt. Er ist löslich in Alkohol, vorzüglich bei Gegenwart einer freien Säure, weshalb in einer verdünnten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd keine Fällung entsteht. Durch Zusatz von Ammoniak aber wird ein weißer flockiger Niederschlag erhalten. Der erstere Niederschlag färbt sich durch Einwirkung des Lichtes nur langsam und unbedeutend, ebenfalls der letztere, wenn sehr wenig Ammoniak zur Fällung angewandt wurde, kommt dieses aber im Ueberschufs hinzu, so wird das Salz schon während des Trocknens und im Dunkeln braun und nach einiger Zeit ganz schwarz. Zur Analyse wurde das Salz bei 80° getrocknet; bei 130° fing es an zersetzt zu werden, indem es zu einer schön stahlblauen Masse zusammenschmolz.

0,3457 Grm. gaben 0,7288 Grm. Kohlensäure und 0,2125 Grm. Wasser.

0,072 Grm. gaben 0,017 Grm. metallisches Silber.

Es sind also in 100 Theilen der Verbindung enthalten :

	Gefunden	berechnet nach Ag, HO, C ¹⁴ H ¹⁰ O ⁵
Silberoxyd	25,37	25,25
Kohlenstoff	57,56	57,56
Wasserstoff	6,82	6,74
Sauerstoff	10,25	10,45
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Das Schwarzwerden des durch überschüssiges Ammoniak gefällten Salzes ist durch Oxydation bedingt; nach dem Trocknen bei 80° gab ein solches Salz : 56,35 Grm. Kohlenstoff und 6,52 Grm. Wasserstoff, also 1 pC. Kohlenstoff und $\frac{2}{10}$ pC. Wasserstoff weniger, als die Formel verlangt. Die Analyse des durch sehr wenig Ammoniak gefällten und nicht schwarz werdenden Salzes gab den normalen Silbergehalt.

Es gelang mir nicht, einen Aether der Anacardsäure hervorzubringen; durch die concentrirte Lösung der Säure in starkem Alkohol, wurde bis zur Sättigung trockenes Chlorwasserstoffgas geleitet, darauf Wasser hinzugefügt und die ausgeschiedene Masse anhaltend mit Wasser gewaschen. Sie erstarrte bald in der Kälte und zeigte die unveränderten Eigenschaften der Anacardsäure. Das Resultat der Analyse ist bei den Analysen der Säure als Nr. III angeführt.

Von *concentrirter Schwefelsäure* wird die Anacardsäure mit Leichtigkeit und in Menge gelöst, und die Lösung bekommt eine schwach blutrothe Farbe. Durch Wasser wird sie jedoch verändert wieder abgeschieden, und läßt man die Schwefelsäure an der Luft sich mit Feuchtigkeit sättigen, so erhält man eine zähe Harzmasse, welche sich leicht in Ammoniak löst und durch Säuren in käsigen Flocken wieder abgeschieden wird.

Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht verwandelt die Anacardsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit in eine schwammige, hellgelbe Masse, von außerordentlicher Zähigkeit, so daß sie sich in atlasglänzende Fäden ausziehen läßt. Die Salpetersäure wird dabei ebenfalls gelb gefärbt. Beim Erhitzen bildet sich unter starker Entwicklung von salpetriger Säure eine gelbe schaumige Masse, welche im Sieden nach und nach gelöst wird, während sich ölige, in der Salpetersäure niedersinkende Tropfen abscheiden, welche beim fortgesetzten Sieden ebenfalls gelöst werden. Wird der syrupförmige Rückstand einige Zeit bei Seite gesetzt, so erstarrt er zu einer breiartigen Masse von Krystallen. Bei stärkerem Erhitzen, wobei der Rückstand verkohlt, sublimiren ölige Tropfen, welche beim Erkalten krystallisiren. Sie schienen Korksäure zu seyn, doch erlaubte die geringe Menge der erhaltenen Krystalle nicht, sie einer ausführlicheren Untersuchung zu unterwerfen. — Die während der Behandlung mit Salpetersäure überdestillirende Flüssigkeit wurde mit Kali gesättigt, zur Trockne verdampft, mit Salpeter-

säure bis zur stark sauren Reaction vermischt und von Neuem einer Destillation unterworfen, worauf ölige Tropfen erhalten wurden, welche den charakteristischen Geruch der Buttersäure besaßen.

Die Anacardsäure liefert also bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselben Producte, wie die übrigen fetten Säuren und in ihren Verbindungen mit Basen findet ein ähnliches Verhältniß, wie bei der Stearinsäure Statt; beide enthalten im krystallisirten Zustande 2 At. Wasser, welche entweder beide, oder von denen 1 Atom in den Salzen durch Basen ausgewechselt wird. Das relative Verhältniß der Elementarstoffe dagegen stellt sie den harzigen Körpern näher, und hierfür spricht auch ihr Auftreten im freien Zustande, denn weder findet sie sich in dem Balsam der Anacardien an Lipyloxyd gebunden, noch wird dessen Stelle, wie ich anfangs vermuthete, durch das Cardol ersetzt. Aehnlichkeit in der Zusammensetzung hat sie aber mit der Oelsäure des Leinöls und für die nicht harzige Natur der Anacardsäure spricht auch der Umstand, dafs sie, ähnlich den übrigen Fetten, an der Luft ranzig wird, was bei der freiwilligen Zersetzung der Harze bis jetzt nicht beobachtet wurde.

Die Anacardsäure scheint sich demnach zunächst der Oelsäure anzuschließen.

2. *Cardol.*

In der Flüssigkeit, aus welcher die Anacardsäure durch Bleioxydhydrat abgeschieden wurde, ist das Cardol, gemengt mit einigen, an Ammoniak gebundenen Oxydationsproducten desselben enthalten. Um diese letzteren theilweise zu entfernen, kocht man die Flüssigkeit mit kleinen Mengen von Bleioxydhydrat, wobei sich unter Ammoniakentwicklung eine violette Bleiverbindung abscheidet und die filtrirte Lösung giebt nach dem Abdestilliren des Alkohols ein nur noch wenig verunreinigtes Cardol von dunkelweinrother Farbe.

Zur weiteren Reinigung vermischt man die ziemlich concentrirte Lösung desselben bis zur Trübung mit Wasser, fügt dann eine wässrige Bleizuckerlösung hinzu, erhitzt bis zum Kochen und versetzt tropfenweise mit Bleiessig, bis die Flüssigkeit ihre Farbe fast verloren und sich ein brauner, fest an dem Glase hängender Absatz gebildet hat. Vermischt man die Lösung allein mit halbbasisch essigsaurem Bleioxyd, so wird sie oft ganz farblos, während ein violett gefärbter, pulveriger Niederschlag entsteht; der Niederschlag aber besteht grösstentheils aus einer Cardolverbindung, wodurch ein grosser Verlust an Cardol herbeigeführt wird. Aus den entfärbten Lösungen wird das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt und durch theilweises Abdestilliren des Alkohols und Vermischen mit Wasser das Cardol erhalten.

Es bildet in kleinen Mengen ein gelbes öliges Liquidum, in grösseren Mengen aber hat es noch immer eine röthliche Farbe, obgleich die farblose Flüssigkeit, welche man bei der Reinigung mit halbbasisch essigsaurem Bleioxyd erhält, zu beweisen scheint, dass es im vollkommen reinen Zustande farblos erhalten werden muss. — Es ist bei Gegenwart basischer Bleisalze jedoch so leicht oxydirbar, dass die farblose Lösung sich schon während des Filtrirens schwach fleischroth färbt und nach einiger Zeit einen violetten Niederschlag absetzt. Ist es von fremden Beimengungen gereinigt, so verändert es sich nur äusserst langsam, und selbst bei freiem Luftzutritt bemerkt man erst nach längerer Zeit eine Verdunkelung der Farbe.

Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, und die Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. In der Kälte ist es geruchlos, beim Erwärmen entwickelt es einen schwachen, angenehmen Geruch. Das specifische Gewicht des Cardols ist = 0,978 bei 23° C.

Es ist nicht flüchtig, wird bei stärkerem Erhitzen unter Bildung eines ziemlich leichtflüssigen Liquidums zersetzt und

brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Die Analysen wurden mit Cardol, welches bei 100° getrocknet und von verschiedener Bereitung war, ausgeführt, sie lieferten folgende Resultate :

- I. 0,4472 Grm. gaben 1,3103 Grm. Kohlensäure und 0,3972 Grm. Wasser.
- II. 0,268 Grm. gaben 0,786 Grm. Kohlensäure und 0,2368 Grm. Wasser.

Diefs giebt auf 100 Theile berechnet :

			berechnet nach C ⁴² H ³¹ O ⁴
Kohlenstoff	80,00	80,08	80,04
Wasserstoff	9,86	9,80	9,81
Sauerstoff	10,14	10,12	10,15
	100,00	100,00	100,00.

Atomgewicht : 3941,92. Stickstoff, Schwefel oder Phosphor wurden nicht gefunden. Es hat demnach dieselbe Zusammensetzung, welche bereits von Schrötter *) für einen amorphen harzigen Körper aus den Braunkohlen von Oberhart gefunden wurde, doch sind die Eigenschaften beider so durchaus verschieden, dafs es unnütz seyn würde, hier eine vergleichende Zusammenstellung derselben zu geben, zumal da es Schrötter gelang, diesen Körper noch in zwei andere zu zerlegen.

Das Cardol verbindet sich mit Basen, doch ist sein Vereinigungsstreben nur äufserst gering, und die Verbindungen mit solchen Metalloxyden, welche leicht ihren Sauerstoff abgeben, werden dadurch reducirt.

Eine Lösung von neutralem essigsauerm Bleioxyd bringt keinen Niederschlag in den Lösungen des Cardols hervor, basische Bleisalze erzeugen weifse Niederschläge, welche leicht

*) *Annal. der Phys. u. Chem.* Bd. LIX S. 51.

in Alkohol löslich sind und sich im feuchten Zustande in Berührung mit Luft schnell fleischroth und zuletzt rothbraun färben. Als Lösungsmittel muß deshalb ein schwacher Spiritus, welcher vorher durch Kochen von aller Luft befreit wurde, angewandt und der Niederschlag im luftleeren Raume gewaschen und getrocknet werden. Ein unter diesen Vorsichtsmaßregeln mit halbbasisch essigsaurem Bleioxyd bereiteter und bei 60° getrockneter Niederschlag gab folgende analytische Resultate :

0,460 Grm. gaben 0,577 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

0,3547 Grm. gaben 0,2642 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. In 100 Theilen wurden also gefunden :

		berechnet nach $Pb\overline{Ac} + Pb^3 C^{12} H^{31} O^4$
Bleioxyd	54,81	54,92
Kohlenstoff	34,25	34,02
Wasserstoff	4,20	4,18
Sauerstoff	6,74	6,88
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Der Niederschlag ist demnach eine Verbindung von Cardolbleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd, und das Cardol geht ohne Wasserverlust in die Verbindung ein. Diese Ansicht wird dadurch bestätigt, daß beim Uebergießen des Salzes mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden wird, und wascht man den Niederschlag mit Wasser, statt mit verdünntem Alkohol, so wird fortwährend Blei ausgezogen, und beim Verbrennen eines solchen Niederschlages wurden nur noch 40,71 pC. Bleioxyd gefunden. Demnach scheint es, als ob das essigsaure Bleioxyd nicht als neutrales, sondern als basisches Salz darin enthalten ist.

Beim Vermischen einer Cardollösung mit salpetersaurem Silberoxyd findet keine Reaction Statt, und beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich unverändertes Cardol wieder ab. Bei

Zusatz von Ammoniak entsteht ein heller flockiger Niederschlag, welcher sich aber unmittelbar nach seiner Bildung zersetzt, indem sich die Wände des Gefäßes mit einer Haut von reducirtem Silber überziehen. Durch Erwärmung wird diese Reduction sehr befördert.

Von *concentrirter Schwefelsäure* wird das Cardol leicht und mit intensiv rother Farbe gelöst, und läßt man die Schwefelsäure an der Luft sich mit Feuchtigkeit sättigen, so scheiden sich bräunlichgelbe Krusten ab, welche leicht zerreiblich und in Wasser fast unlöslich sind. Setzt man das zur Abscheidung nöthige Wasser bei guter Abkühlung auf einmal hinzu, so scheidet sich eine wenig gefärbte gummiartige Masse ab, welche in reinem Wasser vollkommen löslich ist. Die mit kohlenurem Baryt gekochte Lösung enthält nur noch Spuren einer organischen Substanz. Schwefelsäurehaltiger Alkohol zieht aus der Barytverbindung einen Körper aus, welcher beim Verdunsten des Lösungsmittels sich in harzigen Massen abscheidet und sich nach dem Trocknen leicht zu einem wenig gefärbten Pulver zerreiben läßt. — Eine gepaarte Schwefelsäure war nicht gebildet.

Die Einwirkung der *Salpetersäure* auf das Cardol ist verschieden, je nach der Concentration und der Temperatur, bei welcher sie aufeinander wirken. Durch eine mäsig verdünnte Salpetersäure verwandelt es sich nach einiger Zeit in einen etwas dickflüssigen, lebhaft cochenillerothen Körper, welcher unlöslich in wässriger Kalilauge und Ammoniak ist, er löst sich jedoch bei Zusatz von Alkohol, und durch essigsäures Bleioxyd entsteht ein violetter flockiger Niederschlag, welcher analog dem zu seyn scheint, welcher weiter unten bei der vollendeten Einwirkung des Kalis auf Cardol beschrieben werden soll.

Wird das Cardol auf eine Säure von 1,3 specifischem Gewicht getropft und alle Erwärmung vermieden, so findet eine fortwährende gelinde Gasentwicklung Statt und es bildet sich

eine ziegelrothe Masse, welche sich zuletzt in ein lebhaft zinnoberrothes Pulver verwandelt. Dieses ist nicht oder nur äußerst schwer in Alkohol löslich, Wasser zieht daraus fortwährend etwas aus, indem es sich gelb färbt und selbst bei sehr anhaltendem Waschen konnte dieser Körper nicht frei von Salpetersäureverbindungen erhalten werden. Erhitzt man das Gemisch von Cardol und Salpetersäure, so bildet sich unter stürmischer Entwicklung von salpetriger Säure ein orangerothes, schwammiges Harz, welches nach längerem Kochen von der Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst wird. Die Lösung hat einen sehr bitteren Geschmack, durch Zusatz von Wasser wird ein gelbes weiches Harz ausgeschieden, und durch Bleiacetat entsteht ein gelber Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit schwacher Explosion verbrennt. Wird die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand stärker erhitzt, so scheint Korksäure zu sublimiren, und in der abdestillirten Flüssigkeit wurden die flüchtigen fetten Säuren nachgewiesen. — Ob aber die letzteren Producte nicht von einer geringen Menge beigemischter Anacardsäure herrühren, wurde nicht ausgemittelt, — jedenfalls war das angewandte Cardol nicht vollkommen rein. Mit einer mäfsig starken *Kalilauge* übergossen, verwandelt sich das Cardol sogleich in eine gelbliche zähe Masse, welche sich nach einiger Zeit darin auflöst. Bei Zutritt der Luft färbt sich die Lösung intensiv blutroth und erzeugt mit den meisten Erd- und Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge. Die rothe Masse wurde einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt, darauf so weit wie möglich abgedampft und mit Alkohol digerirt, welcher eine prächtig roth gefärbte Kaliverbindung aufnahm und kohlenensaures Kali zurückerhielt. Die Lösung wurde im Sieden mit essigsauerm Bleioxyd, welches in Alkohol gelöst war, vermischt, wodurch noch etwas kohlenensaures Bleioxyd gefällt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak einen violetten Niederschlag, welcher in reinem Alkohol wieder mit

intensiv rother Farbe gelöst und durch sehr wenig Ammoniak gefällt werden konnte. Die Analyse gab 62,8 Bleioxyd, 27,5 Kohlenstoff, 3,2 Wasserstoff und 6,5 Sauerstoff, doch wurde sie mit einer so geringen Menge der Verbindung angestellt, dafs ich es nicht versuchen darf, eine Formel dafür aufzustellen. Uebrigens spricht das erhaltene Resultat für eine Verbindung des Cardols mit 5 At. Bleioxyd, in welcher ersteres 1 At. Wasser verloren und 3 At. Sauerstoff aufgenommen hat.

Wird die Lösung des Cardols in Kali längere Zeit mit der Luft in Berührung gelassen, wobei man zugleich eine Erwärmung von 60 — 80° anwendet, so nimmt das Gemisch zuletzt eine mehr braunrothe Farbe an. Das noch freie Kali darin wurde mit Kohlensäure gesättigt, worauf sich eine braune harzige Verbindung in ziemlich festen Massen abschied, welche leicht durch Waschen mit Wasser von anhängendem kohlensaurem Kali gereinigt werden konnte. Sie wurde in Aether gelöst, dieser größtentheils abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher einen grofsen Theil desselben löste und eine schwarzbraune Kaliverbindung zurückliefs, von der sich noch etwas mehr bei der freiwilligen Verdunstung der letzten Antheile von Aether absetzte. Die Lösung in Alkohol zeigte einen ausgezeichneten Dichroismus, bei durchfallendem Lichte war sie dunkelrothbraun, bei auffallendem schön grün und vollkommen undurchsichtig. Zusatz von Kali zerstörte diesen Dichroismus nicht, durch Säuren wurde die Flüssigkeit dunkelgelb.

Essigsaures Bleioxyd erzeugte einen rothbraunen, nach dem Trocknen zimmtfarbenen Niederschlag, welcher sich leicht von einer hellgelben Flüssigkeit, welche durch basische Bleisalze weifs gefällt wurde, und in welcher noch etwas unzersetztes Cardol zu seyn schien, abfiltriren liefs. Der Niederschlag war unlöslich in Alkohol, aber löslich in Aether, und wurde durch Zusatz von Alkohol aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Er wurde, nachdem er bei 80° getrocknet war, analysirt.

0,5359 Grm. gaben 1,007 Grm. Kohlensäure und 0,2943 Grm. Wasser.

0,2615 Grm. gaben 0,114 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Es wurden also in 100 Theilen gefunden :

Bleioxyd	32,08
Kohlenstoff	50,96
Wasserstoff	6,05
Sauerstoff	11,47
	<hr/>
	100,00.

Diefs entspricht ziemlich nahe der Formel :



sie fordert :

Bleioxyd	33,09
Kohlenstoff	49,91
Wasserstoff	5,92
Sauerstoff	11,08
	<hr/>
	100,00.

Es war nicht hinreichendes Material vorhanden, um auch den an das Bleioxyd gebundenen Körper für sich analysiren zu können; doch ist zu erwarten, dafs er im freien Zustande noch 1 At. basisches Wasser enthält, und seine Bildung ist dann einfach dadurch zu erklären, dafs sich das Cardol unter dem Einflusse der Alkalien mit eben so viel Sauerstoff verbindet, wie es schon besafs :



Vermischt man Cardol mit Bleioxydhydrat und läfst das Gemisch längere Zeit mit der Luft in Berührung, während man es bisweilen mit etwas Alkohol anfeuchtet, so bekommt das Bleioxydhydrat bald eine violette Farbe, und es scheinen sich dieselben Körper gebildet zu haben, welche so eben in ihren Bleiverbindungen beschrieben wurden. Siedender Alkohol wenig-

stens nimmt eine rothe Bleiverbindung daraus auf, während der größte Theil mit braunrother Farbe zurückbleibt.

Diese letzteren Zersetzungsproducte sind deshalb von Interesse, weil sie die rothe Farbe des aus den Anacardien ausgezogenen Gemisches von Cardol und Anacardsäure veranlassen; sie sind als Ammoniakverbindungen darin enthalten, und diese scheinen erst nach und nach zu entstehen, indem sehr gesunde und kräftige Früchte einen weit helleren ätherischen Auszug geben, wie alte oder verkrüppelte, und namentlich geben letztere eine sehr tief gefärbte Lösung. — Die Quelle der Ammoniakbildung scheint eine pulverige, sehr stickstoffreiche Substanz zu seyn, welche sich in den zelligen Räumen der Fruchthüllen zugleich mit dem Cardol und der Anacardsäure findet; sie wird von Wasser theilweise als schleimige Flüssigkeit gelöst und durch Erhitzen mit Kali entsteht viel Ammoniak.

Was endlich die *Wirkung* des Cardols auf die Haut anbehtrifft, so übertrifft sie natürlich die des Gemisches mit Anacardsäure, so wie es mit Aether aus den Fruchthüllen ausgezogen wurde, um das Vielfache. Bei mehrfach abgeänderten Trennungs- und Reinigungsversuchen war ich wiederholt gezwungen, die Wirksamkeit desselben zu prüfen. Ich wählte dazu, wie früher, Stellen auf dem unteren Theile der Brust, bestrich sie mit Cardol und legte ein Stückchen Löschpapier darauf. Durch etwa zwölf Versuche gelangte ich zu dem Resultate, dafs die Wirkung des Cardols dieselbe bleibt, es mag allein mit Bleioxydhydrat von der Anacardsäure getrennt, oder aus seiner Bleiverbindung abgeschieden seyn; die Oxydationsproducte des Cardols aber haben jede Wirkung verloren. Nach drei bis sieben Minuten stellte sich ein lebhaftes Brennen ein, und obgleich die Haut dann alsbald gereinigt wurde, so bildete sich doch ein weifser Fleck, und nach etwa sechs bis acht Stunden eine Blase, welche mit einem weiflichen Liquidum angefüllt

war. Die Heilung ging langsam vor sich, und nie wurden unangenehme Nebenwirkungen, wie sie bisweilen bei Anwendung von Cantharidenpflaster Statt finden, bemerkt. Es wäre von Interesse gewesen, auch die Wirkung des Cardols bei längerer Berührung mit der Haut zu prüfen, doch fühlte ich mich nicht veranlaßt, die Untersuchung auch in dieser Richtung zu vervollständigen, der practische Arzt wird am besten Gelegenheit haben, Versuche hierüber anzustellen. — Um aber einen Maßstab für die Wirkung zu haben, stellte ich einen Gegenversuch mit Cantharidin an; es war mit einem Tropfen Oel zu einer breiartigen Masse angerieben und wurde auf gleiche Weise wie das Cardol auf die Haut gebracht. Die erste Wirkung zeigte sich nach $4\frac{1}{2}$ Minuten, und nach zehn Minuten wurde die Haut gereinigt. Nach etwa acht bis neun Stunden zeigte sich die erste blasenartige Anschwellung, und nach zehn Stunden war eine vollkommen ausgebildete Blase vorhanden. Sie wurde etwas größer wie die vom Cardol und unterschied sich wesentlich von diesen, indem letztere stets mit einer weißlichen, etwas eiterartigen Flüssigkeit angefüllt waren, während der Inhalt der durch Cantharidin erzeugten aus wasserhellem Serum bestand. Außerdem heilte die durch Cartharidin erzeugte Wunde sogleich nachdem sich die Blase ihres Inhalts entleert hatte, während die Nachwirkung bei Anwendung von Cardol stets deutlich hervortrat.

Zur Anwendung für medicinische Zwecke ist die vollkommene Reinheit des Cardols durchaus unnöthig; die Anacardiumfrüchte brauchen nur, nachdem sie von den Kernen befreit sind, zerquetscht, mit Alkohol ausgezogen und der Auszug mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt zu werden, bis keine Reaction auf Lackmus mehr wahrgenommen wird. Von der filtrirten Flüssigkeit wird dann der Alkohol größtentheils abdestillirt und der Rückstand in einem schmalen Cylinder mit warmem Wasser vermischt, worauf sich das Cardol als ölige Schicht abscheidet,

welche leicht mit einer Pipette in ein anderes Gefäß übergefüllt werden kann.

Man erhält auf diese Weise ein Arzneimittel, welches bei einem verhältnißmäßsig billigen Preise in der Schnelligkeit der Wirkung dem theuren Cantharidin durchaus nicht nachsteht und außerdem den Vortheil einer länger dauernden Nachwirkung gewährt.

Ueber einige Platincyanverbindungen; von *Bernard Quadrat.*

Leopold Gmelin war der Erste, welcher die Existenz einer Platincyanverbindung dargethan hat. Das Platincyankalium war diese Verbindung, die ausgezeichnet durch ihren Dichroismus, dem Entdecker zu Ehren, das Gmelin'sche Kalisalz benannt wurde. Er stellte dasselbe aus Blutlaugensalz und Platinschwamm durch gelindes Glühen und nochmaliges öfteres Umkrystallisiren in seiner chemischen Reinheit dar, und machte auf einige Verbindungen der schweren Metalle, die durch wechselseitige Einwirkung derselben entstehen, aufmerksam *).

Rammelsberg befaßte sich mit der Untersuchung des Gmelin'schen Kalisalzes und erhielt dieselben Resultate wie Gmelin **).

Die Kaliumplatinsesquicyanürverbindung unterzog Knop der Analyse ***).

J. W. Döbereiner entdeckte das Platincyanür, den Platin-

*) L. Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie Bd. I. S. 1456.

***) Poggendorff's Annal. zweite Reihe Bd. XII S. 136.

***) Annal. der Chemie Bd. XLIII S. 111.

Fig. 1.

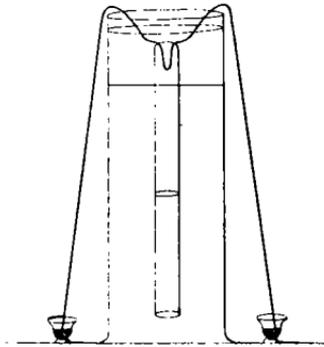


Fig. 2.

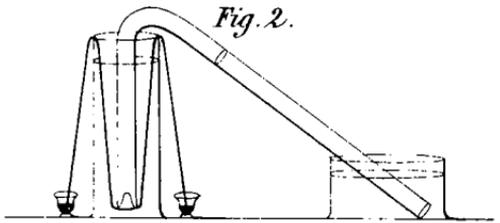


Fig. 3.

