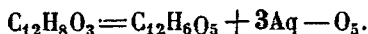


Auf diese Art betrachtet, besteht ein inniger Zusammenhang zwischen diesen Stoffen, so wie zwischen der Caïncasäure und Kaffeegerbsäure, die in einer und derselben Pflanze neben einander vorkommen. Die Kaffeegerbsäure enthält die Gruppe $C_2H_2O_2$, die Caïncasäure die Gruppe 2. ($C_2H_2O_2$). Die Kaffeegerbsäure enthält eine zweite Gruppe $C_{12}H_6O_5$, die Caïncasäure die Gruppe



Unter Aufnahme von Wasser und Abscheidung von Sauerstoff geht die Kaffeegerbsäure in dieser Pflanze in die Caïncasäure über.

Es bleibt noch der brechenrerregende Stoff der Caïncawurzel zu untersuchen, womit wir so eben beschäftigt sind.

LIV.

Ueber die Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha*.

Von

Erwin Willigk.

(Aus dem Julihefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kaiserl. östr. Akademie der Wissenschaften.)

Die Wurzel der *Cephaëlis Ipecacuanha* wurde von Pelletier untersucht; er fand in der Rinde dieser Wurzel: Fett, ätherisches Oel, Wachs, Gummi, Stärke, Emetin, Gallussäure und Holzsubstanz; in dem holzigen Kern einen eigenthümlichen Extractivstoff, und die eben genannten Körper mit Ausnahme des Waxes.

Ich habe mich mit der Wurzel dieser in die Familie der *Rubiaceen*, Abtheilung der Kaffeegewächse gehörigen Pflanze beschäftigt, um die Natur der darin enthaltenen Stoffe genauer zu ermitteln.

Ich fand, wie schon Pelletier angegeben hat, kleine Mengen von *Fett* und Spuren eines ekelhaft riechenden ätherischen Oeles, Gummi, Stärke, Pektin, Emetin, Holzfaser und eine eigenthümliche Säure, die von Pelletier irrthümlich für Gallussäure gehalten wurde.

Die Resultate dieser Untersuchung sind in den folgenden Zeilen niedergelegt.

Stärke und Pektin.

Wenn man die zerstoßene Wurzel mit Wasser auskocht, erhält man eine bräunlich gefärbte gelatinöse Flüssigkeit von ekelhaftem Geruch, die durch grobe Leinwand durchgeseiht wurde.

Die auf diese Weise von der Holzfaser getrennte Flüssigkeit wurde mit viel Wasser verdünnt und durch Papier filtrirt; hiebei bleibt auf dem Filter ein schleimiger schwierig auszuwaschender, grau gefärbter Rückstand, der zu einer schwarzbraunen harten bröckligen Masse eintrocknet; diese mit Wasser gekocht, giebt eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, in der sich ein Gehalt an Stärke mit Leichtigkeit nachweisen lässt; wird aber das Auskochen mit Wasser vorgenommen, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, so erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, die auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure gallertartige Flocken fallen lässt, die alle Eigenschaften der Pektinsäure besitzen.

Gummi und phosphorsaure Salze.

In der abfiltrirten Flüssigkeit ist ausser Emetin und einigen Salzen eine nicht unbedeutende Quantität von Gummi enthalten.

Wird die Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von Bleizucker vermischt, so entsteht ein Niederschlag von bräunlicher Farbe, der sich bei näherer Untersuchung grösstentheils aus phosphorsaurem Bleioxyd bestehend zeigte; die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde von Neuem einen Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt wurde.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf die Hälfte eingedampft und mit Alkohol von 98 p. C. im Ueberschuss versetzt; es fiel eine weisse Substanz zu Boden, die abfiltrirt, ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet wurde.

Sie war im Wasser leicht löslich, gab, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, Traubenzucker, und hinterliess nach dem Verbrennen einen feuerfesten Rückstand, der 1,14 p. C.

betrug. Die Analyse gab: 44,45 p.C. Kohlenstoff und 6,31 p.C. Wasserstoff, was der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ entspricht, welche die Zusammensetzung des Gummi repräsentirt.

In der vom Gummi abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit ist die eigenthümliche Säure der *Ipecacuanha* enthalten.

Die von der Fällung mit dreibasisch essigsauerm Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit lässt, mit starkem Alkohol vermischt, ein Gummi-Bleisalz von weisser Farbe fallen, das mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und eingedampft, die grösste Menge Gummi liefert.

In den letzten Mutterlaugen ist das Emetin enthalten.

Ipecacuanha-Säure.

Um diese Säure, welche von Pelletier wegen ihrer Reaction auf Eisenoxydsalze für Gallussäure gehalten wurde, rein darzustellen, wurde die gepulverte Wurzel mit Alkohol von 0,840 ausgekocht, die abfiltrirte Flüssigkeit mit dreibasisch essigsauerm Bleioxyde ausgefällt, der Niederschlag mit Alkohol von 0,830 ausgewaschen und in verdünnter Essigsäure gelöst. Das phosphorsaure Bleioxyd bleibt bei dieser Verfahrungsweise zurück.

Die essigsäure Lösung wurde mit dreibasisch essigsauerm Bleioxyde versetzt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Ammoniak versetzt, wodurch von Neuem eine Fällung entstand; beide Niederschläge wurden für sich nach dem Auswaschen mit Alkohol von 98 p.C. mit Aether angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und vom Schwefelblei abfiltrirt.

Der erste Niederschlag gab bei diesem Verfahren eine hellgelbe Flüssigkeit, die im Wasserbade in einem Strome von trockner Kohlensäure eingedampft wurde, bis der Aether verflüchtigt war. Der Rückstand wurde mit Wasser vermischt, filtrirt, um ausgeschiedenes Fett zu entfernen, und hierauf mit Thierkohle digerirt; die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit von röthlich-brauner Farbe wurde im Wasserbade in einem Strome von trockner Kohlensäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, bei 100° C. getrocknet, wurde zur Analyse verwendet;

er stellt das Hydrat der *Ipecacuanha*-Säure dar. Die Resultate der Analyse sind unter Nr. 1 aufgeführt.

Der zweite Niederschlag wurde wie der erste behandelt, die Analyse der aus diesem gewonnenen, bei 100° C. getrockneten Säure ist unter Nr. II. angegeben.

Die so dargestellte Säure der *Ipecacuanha* ist eine amorphe röthlichbraune Masse von stark bitterem Geschmack; sie ist stark hygroskopisch, weshalb die Bestimmung ihres Wasserstoffgehaltes mit Schwierigkeiten verbunden ist; sie löst sich in Aether, leichter in Alkohol und Wasser. Die verdünnte wässrige Lösung giebt mit Bleizucker keine Fällung, mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyde entsteht ein weisser ins Braune ziehender Niederschlag, der mit Leichtigkeit Sauerstoff aus der Luft anzieht und dabei dunkler gefärbt wird; ebenso wird derselbe durch Wasserverlust dunkler, auch wenn das Trocknen bei Ausschluss des Sauerstoffes der Luft vor sich geht.

Eine Auflösung von Eisenoxydsalzen (Eisenchlorid) wird von einer Lösung der reinen Säure auch bei grosser Verdünnung grün gefärbt, bei Zusatz von Ammoniak entsteht eine violette Färbung, bei Ueberschuss desselben eine tintenschwarze Flüssigkeit, aus der sich ein schwarzbraun gefärbter Niederschlag absetzt. Silber- und Quecksilbersalze werden durch die Säure reducirt, Kupferoxydsalze geben in der Säure keinen Niederschlag, bei Zusatz von Ammoniak entsteht jedoch eine schmutzig grünbraune Fällung.

Wird eine Auflösung der reinen Säure mit Alkalien versetzt, der Einwirkung der Luft dargeboten, so tritt sehr bald eine dunkel schwarzbraune Färbung unter Absorption von Sauerstoff ein; diese Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, kommt, obwohl in geringerem Grade, der reinen Säure sowohl als ihren Salzen zu.

Beim Erhitzen schmilzt die Säure, bläht sich auf, giebt einen durchdringenden Geruch nach Ameisensäure und hinterlässt eine bläsig Kohle, die nur schwierig verbrennt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit braunrother Farbe; durch Zusatz von Wasser wird ein Zerseizungsproduct der Säure in grauen Flocken abgeschieden.

Von Salpetersäure wird sie mit dunkel rothgelber Farbe ge-

löst; bei gelinder Erwärmung tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, während die Auflösung sich gelb färbt.

Die Säure wurde bei einer Temperatur von 100° C. getrocknet der Analyse unterworfen.

I. 0,311 Substanz gaben 0,643 Kohlensäure und 0,1744 Wasser. Die Säure hinterliess unwägbare Mengen einer grauen flockigen Asche.

II. 0,2911 Substanz gaben 0,5935 Kohlensäure.

III. 0,259 Substanz gaben 0,150 Wasser. Diese Säure hinterliess folgende Menge von Asche:

0,1762 Substanz gaben 0,0015 Asche = 0,85 p. C.

Diese entspricht, auf 100 Theile berechnet, folgender Zusammensetzung.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
14 Aeq.	Kohlenstoff =	1050,0 = 56,37	56,36	56,11
9 "	Wasserstoff =	112,5 = 6,04	6,23	6,22
7 "	Sauerstoff =	700,0 = 37,59	37 41	37,66
Atomgew.		1862,5 = 100,00.		

Die Formel $C_{14}H_9O_7$ stellt das Hydrat der Säure dar gleich $C_{14}H_5O_6 + HO$, wie sich aus der Analyse des folgenden Bleisalzes ergibt, welches nach Abzug des Bleioxydes die Formel $C_{14}H_5O_6$ giebt. Dieses Bleisalz wurde auf folgende Weise dargestellt:

Die Wurzel wurde im Extractions-Apparate mit Alkohol von 98 p. C. befeuchtet und mit Aether ausgezogen, der filtrirte Aether auf den fünften Theil eingedampft, und die rückständige Flüssigkeit längere Zeit mit Wasser gekocht, wobei sich eine fette Substanz ausschied; von dieser abfiltrirt wurde die Flüssigkeit mit Alkohol von 98 p. C. gemischt, und mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt.

Der Niederschlag wurde mit Alkohol von 98 p. C. ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

0,2815 Grm. Substanz gaben 0,3356 Kohlensäure und 0,0784 Wasser.

0,1394 Grm. Substanz gaben 0,064 Bleioxyd.

Dies giebt nach Abzug des Bleioxydes für die Substanz:

		Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq.	Kohlenstoff =	1050,0	60,10
8 "	Wasserstoff =	100,0	5,72
6 "	Sauerstoff =	600,0	34,18
Atomgewicht =		1750,0	100,00.

Ich gehe jetzt zu der Beschreibung einiger Bleiverbindungen über, die nach verschiedenen Verfahrungsweisen aus verschiedenen Quantitäten Wurzel dargestellt wurden.

Ein neutrales Bleisalz wurde auf folgende Weise erhalten:

Die Wurzel wurde mit Alkohol von 0,850 in der Wärme digerirt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit alkoholischer Bleizuckerlösung ausgefällt, vom Niederschlage abfiltrirt und mit viel Wasser gemischt, hierauf mit dreibasisch essigsauerm Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Er war von brauner Farbe. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,4065 Grm. Substanz gaben 0,478 Kohlensäure und 0,1255 Wasser.

0,3505 Grm. Substanz gaben 0,1495 Bleioxyd.

Dies giebt:

		Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq.	Kohlenstoff = 1050,0	32,24	32,07
9 "	Wasserstoff = 112,5	3,45	3,43
7 "	Sauerstoff = 700,0	21,50	21,85
1 "	Bleioxyd = 1394,5	42,81	42,65
	Atomgewicht = 3257,0	100,00	100,00.



Ein saures Bleisalz, welches 5 Aequivalente Bleioxyd auf 6 Aequivalente Säure enthält, erhielt man auf folgende Weise:

Die Wurzel wurde mit Alkohol von 0,830 kalt ausgezogen, die abfiltrirte Flüssigkeit mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, und der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen; hierauf in verdünnter Essigsäure kalt gelöst, vom Rückstand abfiltrirt, und mit dreibasisch essigsauerm Bleioxyde gefällt.

Der entstandene Niederschlag wurde in Wasser zertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt; abermals mit dreibasisch essigsauerm Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

Er war fein zerrieben hell bräunlichgelb gefärbt.

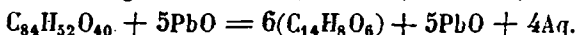
Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

0,266 Grm. Substanz gaben 0,342 Kohlensäure und 0,92 Wasser.

0,233 Grm. Substanz gaben 0,0905 Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
84 Aeq.	Kohlenstoff = 6300,0	35,15	35,06
52 "	Wasserstoff = 650,0	3,63	3,84
40 "	Sauerstoff = 4000,0	22,31	22,26
5 "	Bleioxyd = 6972,5	38,91	38,84
	Atomgewicht = 17922,5	100,00	100,00



Ich lasse hier noch die Darstellungsweise und Analyse zweier basischer Bleisalze folgen. Das erste wurde erhalten, indem man die Wurzel mit Alkohol von 0,830 kalt auszog, den Alkohol filtrirte und mit weingeistiger Bleizuckerlösung ausfällte.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit dreibasisch essigsauerm Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, in verdünnter Essigsäure kalt gelöst, vom Rückstande abfiltrirt, wobei phosphorsaures Bleioxyd auf dem Filter blieb, und mit Alkohol von 98 p. C. gefällt, bei 100° C. getrocknet. Das Salz war braun.

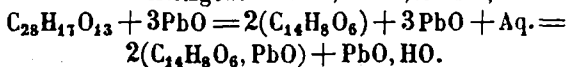
Die Analyse desselben gab folgende Zahlen.

0,390 Grm. Substanz gaben 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,0995 Grm. Wasser.

0,3764 Grm. Substanz gaben 0,2016 Grm. Bleioxyd.

Dies giebt in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
82 Aeq.	Kohlenstoff = 2100,0	26,94	26,79
17 "	Wasserstoff = 212,5	2,72	2,83
13 "	Sauerstoff = 1300,0	16,68	16,82
3 "	Bleioxyd = 4183,5	53,66	53,56
	Atomgew. = 7796,0	100,00	100,00



Das zweite wurde auf dieselbe Art bereitet und gab in der Analyse folgende Zusammensetzung:

0,387 Grm. Substanz gaben 0,4285 Grm. Kohlensäure und 0,116

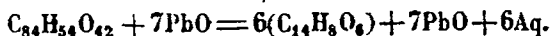
Grm. Wasser,

0,290 „ „ „ 0,3205 „ Kohlensäure und 0,085

Grm. Wasser.

Das Salz hinterliess 46,83 p. C. Bleioxyd.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
84 Aeq.	Kohlenstoff = 6300,0	30,10	30,19	30,14
54 "	Wasserstoff = 675,0	3,22	3,33	3,26
42 "	Sauerstoff = 4200,0	20,06	19,85	19,77
7 "	Bleioxyd = 9761,5	46,62	46,83	46,83
	Atomgew. = 20936,5	100,00	100,00	100,00



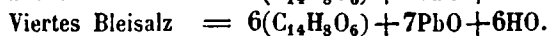
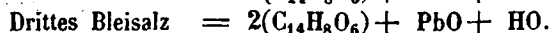
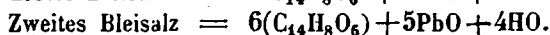
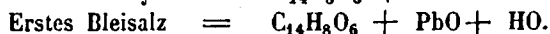
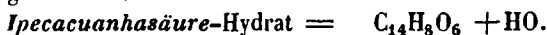
Als die Lösung der reinen Säure, zur Controlle aus einer anderen Wurzelmenge dargestellt, mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag bei 100° C. getrocknet analysirt wurde, erhielt man folgende Zahlen:

0,4743 Grm. Substanz gaben 0,5781 Grm. Kohlensäure und 0,153 Grm. Wasser,
0,4129 „ „ „ 0,1695 „ „ Bleioxyd.

Dies giebt nach Abzug des Bleioxyds für die Substanz:

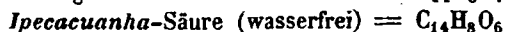
		Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq. Kohlenstoff	= 1050,0	56,37	56,36
9 „ Wasserstoff	= 112,5	6,04	6,07
7 „ Sauerstoff	= 700,0	37,59	37,57
Atomgew.	= 1862,5	100,00	100,00

Die hier beschriebenen Verbindungen entsprechen hiemit folgenden Formeln:



Die Analyse des Säurehydrates und der verschiedenen Bleiverbindungen beweisen, dass die in der *Ipecacuanha* enthaltene Säure keine Gallussäure, sondern eine eigenthümliche neue Säure sei, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6 + \text{HO}$ ausgedrückt wird.

Durch diese Zusammensetzung, sowie durch einige Reactionen z. B. mit Eisenoxydsalzen, steht sie in nahem Zusammenhange mit der Kaffeegerbsäure, deren Vorkommen in mehreren Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceen*, Gen. *Coffeaceen*, nämlich in dem Samen von *Coffea arabica* und der Wurzel von *Chiococca racemosa* nachgewiesen wurde. Sie unterscheidet sich von dieser Säure bloß durch einen Mindergehalt von einem Aequivalent Sauerstoff:



Durch die Entdeckung dieser Säure ist die Reihe jener Säuren, die in verschiedenen Pflanzen aus der Familie der *Rubiaceen* gefunden ward, durch ein Glied vermehrt, wie folgende Formeln zeigen:

Catechin aus <i>Nauclea Gambia</i> (im Vacuo getrocknet)	= $C_{14}H_9O_9$
Chinasäure (in ihrem Bleisalze)	= $C_{14}H_8O_8$
Kaffeegeerbsäure (bei 100° C. getrocknet)	= $C_{14}H_8O_7$
<i>Ipecacuanha</i> -Säure (wasserfrei)	= $C_{14}H_8O_6$

Es bleibt von den in der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha* vorkommenden Stoffen der mit dem Namen Emetin bezeichnete brechenenerregende Stoff zu untersuchen.

Mit dieser Arbeit bin ich seit längerer Zeit beschäftigt, und hoffe in Kurzem die Resultate der Untersuchung mittheilen zu können.

Schliesslich bemerke ich, dass ich vorliegende Arbeit in dem Laboratorium des Professors Rochleder unter seiner gütigen Leitung ausgeführt habe.

LV.

Notiz über ein Stearopten aus Cassiaöl.

Von

Fr. Rochleder und Dr. **H. Hlasiwetz.**

(Aus dem Juni-Hefte des Jahrganges 1850 der Sitzungsberichte der mathem. naturw. Classe der kaiserlich. oester. Akademie der Wissenschaften besonders abgedruckt.)

Die Substanz, deren Untersuchung den Gegenstand der vorliegenden Notiz ausmacht, bestand aus durchsichtigen, theils farblosen, theils gelbgefärbten krystallinischen Stücken von ziemlich bedeutender Grösse, die mit einem gelbbraunen, stark nach Zimmt riechenden Oel überzogen waren.

Zur Reinigung wurden die Stücke in der kleinsten erforderlichen Menge wasserfreien Weingeistes in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer gelben, blätterigen Krystallmasse, die zwischen Löschpapier gepresst wird. Die gelbe Mutterlauge zieht sich in das Löschpapier, die Krystalle bleiben zurück, werden abermals aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt und gepresst, und dieses Verfahren sieben bis acht Mal wiederholt. Die Substanz ist dann farblos, geruchlos, in Blättern von starkem Glanze krystallisirt, spröde, leicht