

sache, sowie durch die Analysen der beiden jodwasserstoffsäuren Salze, dürfte somit auch endgültig bewiesen sein, dass das Lupinidin eine sauerstofffreie Base ist und ihm die einfache, empirische Formel: $C^8H^{16}N$, zukommt. Die gleiche empirische Zusammensetzung kommt noch einigen dem Coniin nahestehenden Basen zu, wie beispielsweise dem „Paraconiin“ sowie den verschiedenen „Coniceinen“. Soweit es sich nach den vorliegenden Litteraturangaben beurteilen lässt, ist jedoch das Lupinidin mit keiner dieser Basen identisch. Ob irgend welche nähere Beziehungen zwischen denselben obwalten, mag zunächst dahingestellt bleiben. Die Oxydationsversuche, welche ich mit Baryumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung ausführte, haben bisher hierfür keinen Anhalt geliefert.

Bezüglich des Verhaltens des Lupinidins, bezw. dessen Salzen gegen den polarisierten Lichtstrahl ist zu bemerken, dass die von mir untersuchten Salze: das schwefelsaure Lupinidin, das salzsaure Lupinidin, das jodwasserstoffsäure Lupinidin alle denselben stark nach links ablenken.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Ueber die Bisabol-Myrrha.

Von W. Tucholka.

(Eingegangen den 13. V. 1897.)

Neben der offizinellen Myrrha, die in Arabien und in Afrika in den Küstengegenden der Somaliländer von mehreren Commiphora-Arten gesammelt wird¹⁾, existiert noch eine andere, vielleicht sogar noch mehrere Sorten. Ueber diese zweite Sorte, die bei den Somali

¹⁾ Schweinfurth, Ber. d. pharm. Ges. 1893, p. 218.
Flückiger, Pharmakognosie 3. Aufl., p. 43.

Habaghadi, weibliche Myrrha, beiden Arabern Bisabol (Baisabol, Mhaisabol von sanskr.: Mehisha Büffel und mol, bol Myrrha) heisst, sind unsere Kenntnisse bisher ausserordentlich geringe. Wir wissen, dass sie mehr aus dem Innern der Somaliländer, aus dem Ogadeen, stammt, dass sie fast vollständig nach Indien geht und von dort nach China ausgeführt wird.¹⁾ Endlich ist es bekannt, dass sie die für die offizinelle, die Herabol-Myrrha, charakteristischen Reaktionen, z. B. Rotfärbung des ätherischen Auszuges mit Bromdampf, nicht giebt. —

Im Jahre 1896 erhielt Herr Professor Dr. Hartwich von Herrn Professor Dr. Keller eine Probe einer Myrrha, die letzterer auf seiner Reise in die Somaliländer 1891²⁾ im Lande der Habar-Junis von einer aus dem Ogadeen nach Norden (Berbera) ziehenden Karawane gekauft hatte. Die Vermutung, dass es sich hier um die seltene Bisabol-Myrrha handeln könne, bestätigte sich und auf Veranlassung von Herrn Prof. Hartwich unternahm ich eine Untersuchung der Droge, soweit eine solche mit dem nicht sehr erheblichen Quantum (fast 2 Kilo) möglich war. Im nachfolgenden berichte ich im Auszuge über die Resultate meiner Untersuchung, indem ich wegen des Spezielleren auf meine gesondert im Druck erscheinende Arbeit verweise.

Die Droge bestand aus Stücken von höchstens Nussgrösse, die häufig mit einander verklebt waren. Die Farbe variiert von hellgelb bis braunschwarz, die helleren Stücke sind matter, die dunkleren glänzender. Der Geruch ist weniger angenehm wie bei der echten Myrrha, schärfer, im Geschmack lässt sich ein Unterschied nicht konstatieren.

Da das Ausbleiben der oben erwähnten Reaktion wohl genügt, zu erkennen, ob irgend eine Myrrha Herabol ist oder nicht, aber keinen positiven Anhalt für Erkennung des Bisabol giebt, so habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um eine Reaktion, die die Erkennung der Bisabol ermöglicht, ausfindig zu machen. Ich bin dabei zu folgendem Resultat gelangt:

Sechs Tropfen eines Petrolätherauszeuges (1 : 15) in einem Reagenzglase mit 3 ccm Eisessig gemischt und mit 3 ccm konz. Schwefelsäure geschichtet, zeigen an der Berührungsstelle sofort eine schön rosarote Zone, nach kurzer Zeit ist die ganze Eisessigschicht rosa, welche Farbe

¹⁾ Report by Dr. M. C. Cooke on the Gums, Resins, Oleo-Resins and resinous Products in the India Museum. London 1874, p. 68.

²⁾ Globus, Bd. LXIX, No. 32 ff.

längere Zeit bleibt. Es ist wichtig, den Petrolätherauszug nicht konzentrierter zu nehmen, da sonst die Farbe mehr braun wird.

Bei gleichen Versuchsbedingungen giebt die Herabol eine nur ganz schwache Rosafärbung der Eisessigschicht, die an Intensität nicht zunimmt, die Berührungsfläche beider Flüssigkeiten zeigt eine zuerst grüne Farbe, die bei längerem Stehen in braun mit grüner Fluorescenz übergeht.

Roh-Analyse der Droge.

Um die Droge in ihre Hauptbestandteile zu zerlegen, wurde dieselbe in einem grossen, kupfernen Soxhlet-Apparat mit 96% Alkohol erschöpft. Der sauer reagierende alkoholische Auszug enthielt: Harz, ätherisches Oel und einen Bitterstoff. Um aus diesem Gemenge das ätherische Oel zu isolieren, schüttelte ich den Auszug mit leicht siedendem Petroläther aus, der das ätherische Oel und Spuren von Harz aufnahm. Von dem Petrolätherauszug wurde der Petroläther abdestilliert und dem Rückstand das ätherische Oel durch Destillation mit Wasserdämpfen entzogen. Das Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Rest noch vorhandenen Petroläthers im Vakuum abgedampft. Das Oel löste sich im Verhältnisse 1 : 3714 in Wasser. Seine Menge betrug 165,0 g. Es war hellgelb, dünnflüssig, von charakteristischem Geruch, es siedete zwischen 220 und 270°, spez. Gew. bei 24,0° = 0,8836, Brechungsexponent $n = 1,4874$ bei 22,3°. Es drehte die Polarisationsebene bei 100 mm Rohrlänge und bei einer Temperatur von 24° 14' 20" nach links.

Aus dem rückständigen Alkohol-Auszug suchte ich den Bitterstoff zu gewinnen, indem ich den Auszug in Wasser goss, den Alkohol verdunstete, das ausgeschiedene Harz abfiltrierte und das wässrige Filtrat mit Aether ausschüttelte. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten 30,0 einer braunen, schmierigen Masse. Das Harz war spröde, dunkel rotbraun, in dünner Schicht, durchsichtig, seine Menge betrug 460,0 g.

Der Rückstand, der bei der Alkoholextraktion zurückblieb, bestand der Hauptsache nach aus Gummi, Pflanzenresten und anorganischen Verunreinigungen, wie Sand etc. Um das Gummi daraus zu gewinnen, wurde die Masse zuerst mit grossen Mengen von Wasser bei 20° C. längere Zeit behandelt, wobei ein grosser Teil des Gummis sich löste; der Rückstand wurde mit 10% Natronlauge gekocht, wodurch der Rest

des Gummis in Lösung ging. Sowohl die wässrige wie auch alkalische Lösung wurden nach entsprechender Konzentration mit verdünnter HCl angesäuert und mit 96% Alkohol versetzt, wodurch das Gummi ausgefällt wurde. Das Auflösen und Ausfällen musste mehrere Male wiederholt werden, um ein reines Produkt zu gewinnen. Es sei noch bemerkt, dass auch das wasserlösliche Gummi nach dem Ausfällen nur noch mit 10% Natronlauge in Lösung gebracht werden könnte. Das gereinigte Gummi hinterliess 3,52% Asche, die der Hauptsache nach aus CaO bestand, dann aber noch SiO₂, Fl und Spuren von Al und Na enthielt. Die quantitative Analyse der Asche ergab 35,33% Ca. Es ist wahrscheinlich, dass Ca als Calciumarabinat darin enthalten ist. — Sowohl die Rohdroge wie auch die einzelnen Bestandteile wurden auch auf Stickstoff und Schwefel geprüft, es konnte aber weder das eine noch das andere nachgewiesen werden. — Die nachfolgende Tabelle soll die Resultate der Rohanalyse anschaulich machen.

I. Tabelle der Rohanalyse.

Bisabol	g	%
Wasserlösliches Gummi	442	22,1
Natronlaugelösl. Gummi	597	29,85
Rohharz	430	21,5
Bitterstoff (roh)	30	1,5
Aetherisches Oel	156	7,8
Wasser	63	3,17
Pflanzenreste und anorganische Verunr. .	268	13,4
Zusammen	1986	99,32

Untersuchung des ätherischen Oeles.

Das Rohöl wurde vor allem auf die oben ausführlich beschriebene Reaktion mit conc. Schwefelsäure und Eisessig geprüft. Es zeigte die Rosafärbung sehr deutlich, woraus hervorgeht, dass die Droge ihre charakteristische Reaktion dem ätherischen Oel verdankt. Die physikalischen Konstanten des Oeles finden sich in der folgenden Tabelle aufgeführt. In derselben finden sich auch die physikalischen Konstanten jeder einzelnen Fraktion, in welche das Oel zerlegt werden kann.

Tabelle No. 2.

Die physikalischen Konstanten des Rohöles und der Fraktionen.

Fraktionen	Farbe	Siedepunkt ¹⁾	d ₂₀ ²⁾	t	n _D ³⁾	t	Drehung ⁴⁾ d. P. E. bei r. l. 100 m/m	t	in % Ausbeute	Ausbeute in g
Rohöl	gelb	220-270	0,8836	24	nach Prisma 1,4874 mit Totalrefrak. 1,4863	22,3 24,2	—14° 20'	24	7,8 %	156,05
I.	farblos	149							1,46	0,8415
II.	schwach gelblich	220							2,58	1,4819
III.	hellgelb	257	0,8999	19	1,4814 1,4824	25,8 25,0	—10° 40'	21	49,17	28,1967
IV.	schwach gelb	260	0,9026	19	1,4817 1,4830	25,2 24,1	—11° 20'	21	18,13	10,4010
V.	intensiv gelbbraun	270	0,9089	19	1,4824 1,4837	26,3 26,1	—10° 40'	21	14,28	8,1905
VI.	dunkel braun	355	0,9116	19	1,4918 1,4918	26,6 26,5			9,43	5,3083

Um eine chemische Charakterisierung des Oeles vornehmen zu können, war es mir vor allem daran gelegen, eine feste Abscheidung desselben zu erhalten. Das Rohöl in eine Kältemischung längere Zeit eingestellt, schied kleine Kryställchen ab, doch in so minimaler Menge, dass diese zur Untersuchung nicht entfernt genügend war. Es gelang mir aber eine krystallisierte Verbindung darzustellen, indem ich nach der Wallachschen Methode zur Darstellung der Hydrochloridverbindungen der Terpene verfuhr.⁵⁾ Die Methode musste jedoch für vorliegenden Fall etwas modifiziert werden, um eine gute Ausbeute zu geben. Das ätherische Oel wurde mit dem sechsfachen Volumen wasserfreien Aethers verdünnt und unter Abkühlen solange trockenes

¹⁾ Siedepunktzahlen sind auf Normalthermometer bezogen.

²⁾ Das spez. Gew. ist mit Hilfe eines Pyknometers von 10 cm³ Volumen bestimmt.

³⁾ Den Berechnungsexponent habe ich nach „Kohlrausch“ mit dem Totalrefraktometer in CS₂ bestimmt und dabei nach Kohlrausch angenommen: für je 1 Grad nimmt n für CS₂ ab um 0,0008. Für CS₂ habe ich gefunden n = 1,6266 bei t = 20,0°.

⁴⁾ Das Drehungsvermögen habe ich mit dem Wildschen Polaristrobometer bestimmt.

⁵⁾ Ann. Chem. 238 p. 82.

Salzsäuregas eingeleitet, bis sich Krystalle abschieden. Hierauf wurde der Aether abdestilliert bis auf ca. $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Volumens (also beinahe vollständig) und der Rest auf zwei Tage in eine Kältemischung von -21° eingestellt. Nach dieser Zeit hat sich die zuerst rotbraune Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Dieser wurde auf ein Hartfilter gebracht, schnell abgesaugt und mit kaltem Alkohol nachgewaschen. Die erhaltenen Krystalle wurden zuerst aus Alkohol, schliesslich aus Aether mehrmals umkrystallisiert, bis man Krystalle bekam, die bei nachfolgenden Krystallisationen denselben Schmelzpunkt $79,3^{\circ}$ zeigten. Die Ausbeute der HCl-Verbindung betrug 6,5 % des angewandten Rohöles. Langsam aus Aether krystallisiert ergab die Verbindung kleine, gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle von hexagonalem Habitus, die jedoch dem optischen Verhalten nach zum rhombischen System gehören.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

berechnet für	gefunden	
$C_{10}H_{16}2HCl$	I.	II.
C = 57,4	57,4	57,5
H = 8,6	8,5	8,4

Die Cl-Bestimmung ausgeführt nach Carius ergab:

berechnet für	gefunden	
$C_{10}H_{16}2HCl$	I.	II.
Cl = 33,9	34,0	34,1

Zur genaueren Kennzeichnung der HCl-Verbindung wurde die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ in zwei verschiedenen Lösungsmitteln: Aether und Chloroform bestimmt. Ich erhielt dabei ziemlich übereinstimmende Resultate:

In Chloroform, bei $t = 7^{\circ} - 8^{\circ} = 35^{\circ} 17'$

In Aether, bei $t = 20^{\circ} - 22^{\circ} = 37^{\circ} 16'$

Die Molekulargrösse der HCl-Verbindung wurde nach der Beckmannschen Siedepunkterhöhungsmethode in Aether und in Chloroform bestimmt.

In Aether

berechnet für	gefunden,
$(C_{10}H_{16}2HCl)_2$	Mol. - Gew.
418,0	380,8

In Chloroform

berechnet für	gefunden
$(C_{10}H_{16}2HCl)_2$	
418,0	394,8

Im Mittel bekommt man also für die Molekulargrösse 387,8 statt 418,0, es müssen also jedenfalls die in den angeführten Lösungen befindlichen Moleküle die doppelte Grösse 2 $(C_{10}H_{16}2HCl)$ besitzen. Aus der Hydrochloridverbindung lässt sich das Terpen, nach der von

Wallach zur Darstellung von „Sylvestren“ angegebenen Methode,¹⁾ wiedergewinnen. Das Prinzip der Methode besteht im Erhitzen der Hydrochloridverbindung mit entwässertem Natriumacetat und Eisessig. Durch nachträgliche Destillation mit Wasserdämpfen, Auswaschen des übergegangenen Oeles mit KHO und nochmaliger Destillation mit Wasserdämpfen erhält man den reinen Kohlenwasserstoff, welcher nur noch mit festem KHO getrocknet werden muss. Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, siedet bei 259—260,3° bei Atmosphärendruck.

Die Bestimmung der Molekulargrösse geschah nach der Dampfdichtebestimmungsmethode von V. Mayer, modifiziert von Lunge und Neuberg.²⁾ Dabei wurde unter sehr stark vermindertem Drucke und in einer CO₂-Atmosphäre gearbeitet, um die Zersetzung des Kohlenwasserstoffs beim Erhitzen zu vermeiden.

Es ergab sich bei diesen Bestimmungen:

Berechnet für C ₁₀ H ₁₆	Gefunden.	
	I.	II.
136	138,8	128,7

Es ist somit die Molekulargrösse des Kohlenwasserstoffes in Dampfform = C₁₀ H₁₆, was auch von der Elementaranalyse bestätigt wird:

Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffes:

Berechnet für C ₁₀ H ₁₆	Gefunden	
	I.	II.
C = 88,23	88,01	88,24
H = 11,76	11,40	11,89

Um den neuen Kohlenwasserstoff mit den schon bekannten vergleichen zu können und um einen Blick in seine Konstitution zu gewinnen, wurde die Molekularrefraktion des Kohlenwasserstoffes bestimmt; dieselbe giebt nämlich Aufschluss über die Anzahl der Doppelbindungen im Moleküle und kann deshalb gleichzeitig die Bestätigung der Elementaranalyse der Hydrochloridverbindung liefern. Zu diesem Zwecke musste das spezifische Gewicht bestimmt werden, es betrug $d = 0,8914$ bei 17° C. Die Bestimmung des Brechungsexponenten wurde mit dem Abbeschen Refraktometer ausgeführt und für $[n]_D = 1,4608$ bei $t = 17^\circ$ gefunden. Die Dispersion betrug ebenfalls bei $t = 17^\circ$ für $n_F - n_C = 0,01186 \cdot P = 136$ Molek.-Gewicht.

Daraus berechnet sich die Molekularrefraktion:

$$M = \frac{(n^2 - 1) P}{n^2 + 2} d$$

$$M = \frac{(1 \cdot 4908^2 - 1)}{(1 \cdot 4908^2 + 2)} \cdot \frac{136}{0,8914} = 44 \cdot 17$$

¹⁾ Ann. Chem. 239 p. 24.

²⁾ Berl. Ber. 1891 p. 711.

Theoretisch berechnete Molekularrefraktion für die Formel

$$C_{10}H_{16} \cdot 2 = 45,0$$

$$\text{Gefunden} = 44 \cdot 17.$$

Daraus ist ersichtlich, dass dem Kohlenwasserstoffe zwei Doppelbindungen zukommen, er kann deshalb weder zu den Pinenen noch zu den Camphenen gestellt werden. Ich erinnere noch einmal an den Umstand, dass die Hydrochloridverbindung $2HCl$ der Analyse nach enthält, was schon für die Molekulargrösse $C_{10}H_{16}$ auf zwei Doppelbindungen mit genügender Sicherheit deutet. Es ist also mit der Elementaranalyse die prozentische Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes $(C_{10}H_{16})_n$ bewiesen, da aber die Dampfdichte den Wert für die einfache Formel, also $C_{10}H_{16}$ ergab, so muss diese dem Kohlenwasserstoffe in Dampfform zukommen. Der für das Terpen ungewöhnlich hohe Siedepunkt aber, ferner das Verhalten der Hydrochloridverbindung in Lösungen, lässt als wahrscheinlich annehmen, dass dem Terpen in flüssigem Zustande eine doppelt so grosse Molekularformel zukommt. Dies mit Sicherheit nachzuweisen, gelang aus Mangel an Material nicht mehr, da keine Molekulargewichtsbestimmungen auf kryoskopischem Wege vorgenommen werden konnten.

Da das untersuchte Terpen, weder durch die physikalischen Eigenschaften des Hydrochlorids, noch durch die des reinen Kohlenwasserstoffs mit einem der bekannten Terpene identifiziert werden konnte, so muss es als ein neues Terpen angesehen werden und ich schlage für dasselbe den Namen Bisabolen vor.

Weitere Untersuchung des Rohöles.

Ausser dem im Vorhergehenden beschriebenen Bisabolen, muss man im Rohöle die Existenz von alkoholartigen und esterartigen Verbindungen annehmen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht: Mit Benzoylchlorid versetzt, reagierte das Rohöl bei ganz gelindem Erwärmen sehr stürmisch. Wenn auch die Reaktionsprodukte eine schmierige Masse darstellten, welche wegen zu geringer Menge nicht analysiert werden konnten, so spricht doch die Leichtigkeit, mit welcher die Reaktion vor sich geht, zwingend für die Annahme von Hydroxylgruppen, — also für die Alkoholnatur eines Teils des Oeles. Nach der von Schimmel & Co.¹⁾ angegebenen Methode zur Bestimmung Estern in ätherischen Oelen muss man bis 10% esterartige Verbindungen im Rohöle annehmen. Ein Teil des Oeles wurde verseift und es konnte eine rötlich braune Flüssigkeit, vom Geruch nach Fettsäure und saurer Reaktion isoliert werden, wodurch zur Sicherheit gebracht wird, dass esterartige Verbindungen im Oele vorhanden sein müssen.

¹⁾ Beckurts, Chem. 1896, p. 346.

Untersuchung des bei der Darstellung der Hydrochloridverbindung zurückgebliebenen Oeles.

Die von den Hydrochloridkrystallen abesogene, rotbraune, schmierige Flüssigkeit wurde durch Abdunsten vom Aether befreit und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei ein hellgelbes chlorhaltiges Oel überging. Da es nicht möglich war, die Frage zu entscheiden, in welcher Form das Chlor im Oele vorhanden sei, und ob nicht seine Anwesenheit auf die im rückständigen Oele aufgelöste Hydrochloridverbindung des Bisabols zurückzuführen war, so wurde das erhaltene Oel ohne weiteres von Chlor befreit. Dies geschah durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und Waschen mit Essigsäure und Kalilauge, gelang es das Oel zu erhalten, welches nun frei von Chlor war. Nach dem Trocknen wurde ein Teil der Einwirkung von HBr, ein anderer der von Br unter Abkühlen ausgesetzt. Es hat sich gezeigt, dass zwar Br dabei in Reaktion eintritt, aber keine feste Verbindung ergibt. — Bei fraktionierter Destillation geht die Hauptmenge des Oeles bei 230° — 231° über. Diese Fraktion wurde der Elementaranalyse unterworfen:

Berechnet für	Gefunden
$C_{56}H_{96}O$	
C = 75,71	75,53
H = 12,27	11,76

Die Elementaranalyse stimmt also ziemlich genau auf die Formel $C_{56}H_{96}O$. Ich muss hier bemerken, dass A. Baur¹⁾ im Opoponax, also einem ebenfalls von einer Burseracee abstammenden Gummiharze aus dem ätherischen Oele einen Körper dieser Zusammensetzung isoliert hat und darauf aufmerksam macht, dass die Formel dieses Körpers also $C_{56}H_{96}O$ gleich der doppelten Formel des Chironols $C_{28}H_{48}O$ ist minus O.

Dieselbe Fraktion auf das Verhalten gegen konz. H_2SO_4 in Eisessiglösung geprüft ergab deutliche Rosafärbung, also dieselbe Reaktion, die der Rohdroge, dem Rohöl und dem Bisabolen eigen ist. Spez. Gewicht $d = 0,9291$ bei 23° .

Vergleich von rohen Oelen der Bisabol- und Herabol-Myrrha.

Wenn man nach Köhler das Rohöl der Herabol-Myrrha an der Luft längere Zeit unter Lichtabschluss stehen lässt, so verdickt es sich immer mehr und mehr, ohne jedoch seine honiggelbe Farbe zu verlieren. Das Bisabolöl verharzt unter denselben Bedingungen, wird aber dabei dunkel; bei Licht- und Luftzutritt verharzt es, ohne seine hellgelbe Farbe zu ändern.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1895, Bd. 233.

Ferner wurde noch Herabol-Myrrhaöl, von der Firma Schimmel & Comp. bezogen, untersucht. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Untersuchung dieses Oeles, verglichen mit der des Herabolöls nach Köhler und des Bisabolöls.

Tabelle 3.
Zur Vergleichung der drei Myrrhasorten.

Reagenz und Versuchsanordnung	Bisabol-Oel	Herabol-Oel von Schimmel & Cie.	Herabol-Oel nach Köhler
Siedepunkt-Fraktionen	220—270 I 220—257 II 257—260 III 260—270 IV 270.—	260—280 I 260—270 II 270—274 III 274—280 IV 280.—	220—325 I 220—260 II 260—280 III 280—300 IV 300.—
Spez. Gewicht	0,8836 t = 24°	1,0000 t = 16,5°	0,9624 t = 17,5°
Optische Drehung	— 14° 20' t = 24° R. L. 100 m/m	— 38° 30' t = 21,5° R. L. 50 m/m ²)	— 67° 54' t = 17,5°
Brechungscoefficient	1,4863 t = 24,2°	1,5166 t = 15,5°	1,526 t = ?
Verhalten gegen Eisessig und H ₂ SO ₄	Rosa-Färbung der Eisessigschicht	Rohöl braunrote Färbung. Die Fraktion 270°—274° giebt grüne Zone	
Verhalten gegen HCl-Gas in ätherischer Lösung bei — 21°	Feste krystall. Verbindung	Keine feste Verbindung	
Bekannte Bestandteile des Oeles	Bisabolen (C ₁₀ H ₁₆ 2) oder doppelt so gross	Nicht untersucht	Nicht untersucht

2) Bei Rohrlänge 25 m/m Drehung gleich — 19° 20'.

Untersuchung des Bisabolharzes.

Das bei der Rohanalyse der Droge erhaltene Rohharz wurde von dem ihm anhaftenden Bitterstoff dadurch getrennt, dass es in Alkohol gelöst wurde und dann in Wasser gegossen, worauf das Harz ausfiel, der Bitterstoff aber im Wasser aufgelöst blieb. Die Operation wurde mehrere Male wiederholt und so das Reinharz dargestellt. — Die alkoholische Lösung des Reinharzes reagierte stark sauer, es enthielt dasselbe also wahrscheinlich freie Säure. Es konnten zwei verschiedene Säuren dargestellt werden, von denen eine ein unlösliches, die andere ein lösliches Bleisalz lieferte.

Die Trennung der freien Säuren vom Harze geschah durch Auswaschen der alkoholisch-ätherischen Lösung des Harzes mit Natronlauge 1:1000. — Das neutrale Harz wurde nun durch Kochen mit 10 % Kalilauge verseift, wobei ein Teil des Harzes wieder unverändert zurückblieb. Die Lösung des Kalisalzes der Harzsäure wurde mit Salzsäure angesäuert, dabei fiel die Harzsäure als hellgelbes Pulver aus. Die alkoholische Lösung dieses Pulvers reagierte stark sauer. Auch dieser Körper konnte in zwei Säuren zerlegt werden und zwar wieder auf Grund verschiedener Löslichkeit der Bleisalze. Die eine der Säuren konnte gereinigt werden bis sie keine Asche mehr hinterliess. Die Elementaranalyse dieser Verbindung ergab:

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_{18}O_2$	
C = 70,58	70,62
H = 8,49	8,39

Der von 10 % Kalilauge unangegriffene Harzkuchen wurde mit Wasser gekocht, wobei ein Teil in Lösung ging, ein anderer aber ungelöst als suspensierter Schlamm zurückblieb. Die filtrierte, alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde ausgewaschen und getrocknet. Seine alkoholische Lösung reagierte neutral.

Die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für	Gefunden	
$C_{20}H_{32}O_4$		
C = 71,39	71,12	71,50
H = 9,52	9,10	9,12

Da die alkoholische Lösung dieses Körpers neutral reagierte, so lag die Vermutung nahe, er enthalte Hydroxylgruppen, sei also von alkoholartiger Natur. Die Acetylierungs-Versuche haben kein positives Resultat ergeben und beweisen, dass keine (OH) Gruppen vorhanden

sind. Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf denselben Körper entstand ein Oxim, was auf Aldehyd oder Ketongruppen im Moleküle hinweist.

Der inaktivste Teil des Harzes, welches weder in 10 % Kalilauge, noch später in kochendem Wasser löslich war, wurde acetyliert, es hat sich aber gezeigt, dass selbst bei tagelangem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150°–180° mit Essigsäureanhydrid, keine Acetylverbindung entsteht, was auf die Abwesenheit von Hydroxylgruppen deutet. Wegen seiner indifferenten Natur muss der Körper zur Klasse der Resene gerechnet werden.

Nach einer Elementaranalyse kommt diesem Bisabolresen folgende prozentische Formel zu:

$C_{29}H_{47}O_8$	Gefunden
Berechnet	
C = 70,87	70,74
H = 9,57	9,48

Das Gummi und der Bitterstoff wurden nicht weiter untersucht. Das erstere wurde, wie oben aus einander gesetzt, in einen in Wasser löslichen und einen in Alkohol löslichen Teil getrennt, der in Wasser lösliche ist mit Wahrscheinlichkeit als Calciumarabinat anzusprechen. Der Bitterstoff ist, wie ebenfalls bereits erwähnt, in Form einer weichen braunen Masse erhalten, die keine Krystalle enthielt.

Die Untersuchung der in der Droge enthaltenen Pflanzenreste, die in dem nach der Extraktion mit Alkohol, Wasser und Natronlauge reichlich verbleibenden Rückstand enthalten waren, liess neben zufälligen Beimengungen, die in Blättern von Gramineen und Teilen anderer Monocotylen bestanden, reichliche Mengen von Rindenstücken erkennen und einzelne Stücken vom Holzkörper einer dicotylen Pflanze. Eine Untersuchung derselben zeigte, beim Vergleich mit entsprechenden Teilen, sicher bestimmter Commiphora-Arten und mit den Ergebnissen der von A. Baur (d. Zeitschr. 1895) an den aus dem Opoponax ausgelesenen Pflanzenresten vorgenommenen Untersuchung, dass die in Rede stehenden Reste sicher einer Commiphora angehörten, ob aber der Commiphora erythraea Engler, welche als Stammpflanze der Bisabol angegeben wird, konnte nicht völlig sicher gestellt werden, wobei besonders ins Gewicht fallen musste, dass Commiphora erythraea nach Schweinfurt (l. c.) vielleicht gar nicht in Afrika vorkommt, sondern dass die dafür von Hildebrandt gehaltene Pflanze wahrscheinlich C. Playfairii Hook. f. ist.

Als interessanter Befund bei der Untersuchung der in der Droge gefundenen Borke und Rindenstücke sei endlich noch erwähnt, dass die Borke in ganzen Lagen Zellen enthält, die wohl ausgebildete Krystalle von Calciumcarbonat führen, wogegen im Bast Calciumoxalat vorkommt, so dass also beide Salze sich nebeneinander in derselben Rinde finden.

Wegen weiterer Details über die mikroskopische Untersuchung der Pflanzenreste sowie auch über den chemischen Teil der Arbeit muss ich auf die schon Eingangs erwähnte, ausführliche Arbeit hinweisen.

Ueber die Bestandteile der Wurzel von *Baptisia tinctoria*.

Von Dr. K. Gorter.

Die *Baptisia tinctoria* R.Br., auch wohl *Sophora tinctoria* L., *Podalyria tinctoria* Michaux; Wild Indigo und Dyers *Podalyria* genannt, ist eine krautartige, perennierende Pflanze, welche etwa zwei bis drei Fuss hoch wird. Sie gehört zur Ordnung der Leguminosen.

Die *Baptisia tinctoria* hat in Amerika arzneiliche Anwendung gefunden. Der dazu verwertete Teil der Pflanze ist die Wurzel. Von der Firma Parke Davis & Co. in Detroit werden daraus zwei Präparate dargestellt, nämlich ein Fluidextrakt und eine sogenannte „Konzentration“, das Baptisin. Ausser genannten Präparaten kommt im Handel noch ein Präparat von E. Merck in Darmstadt unter dem Namen „Baptisin“ vor, welches aber in ganz anderer Weise als jene erhalten wird. Nach brieflicher Mitteilung des Herrn Merck „wird die Wurzel mit heissem Weingeist ausgekocht, der Weingeist abdestilliert und das Extrakt mit Wasser verdünnt. Das Baptisin wird mit Tannin gefällt und der Niederschlag mit Bleioxyd zerlegt.“

Da sowohl der Droge selbst, als auch den daraus dargestellten Präparaten wichtige therapeutische Eigenschaften zugeschrieben werden, so kann es nicht überraschen, dass die *Baptisia* schon mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen ist.

B. L. Smedley¹⁾ giebt an, er habe aus der Wurzel ein Alkaloid erhalten, dessen schwefelsaures Salz „yielded perfectly transparant crystals in plates similar to those of potassic chlorate.“ J. A. Weaver²⁾ behauptet

¹⁾ American J. of Pharm. 1862, 311.

²⁾ American J. of Pharm. 1871, 251.