

Einige Versuche mit der Wurzelrinde von *Cornus florida*, besonders zur Darstellung eines angeblichen organischen Alkali's, *Cornin*;

von Ph. L. Geiger.

Die Wurzelrinde von *Cornus florida* wird seit längerer Zeit in Nordamerika als ein vorzügliches Fiebermittel angewendet, und Carpenter wollte darin ein organisches Alkali, das er *Cornin* nannte, aufgefunden haben (Magaz. f. Pharm. Bd. 15. S. 146). Die kleine Notiz läßt jedoch noch vieles zu wünschen übrig, auch konnte Trommsdorff in der Rinde von *Cornus mascula* nichts Aehnliches finden. (Dessen n. Journ. Bd. 17. St. . S. 30 ff.) Ich reihte darum auch das problematische *Cornin* in der 4ten Auflage meines Handbuchs den indifferenten bittern Substanzen ein.

Der Güte des Herrn Professor Bischoff dahier verdanke ich eine kleine Quantität dieser Wurzelrinde, welche derselbe von seinem Oheim, Herrn Apotheker und Droguist Bischoff, aus Nordamerika erhielt.

Um die Angabe Carpenter's näher zu prüfen und zugleich meinen Zuhörern den Weg im Allgemeinen zu zeigen, den man einschlagen muß zur Auffindung der organischen Alkalien, stellte ich einige Versuche damit an.

Beschreibung der Rinde.

Es sind kleine Bruchstücke von 1 bis 3 Zoll Länge, $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll Breite, $\frac{1}{3}$ bis kaum 1 Linie Dicke, schwach rinnenförmig, zum Theil hin- und hergebogen, außen mit einem hell- oder dunkelgrauen Oberhäutchen bekleidet, glatt, aber auch hie und da ziemlich mit zerstreuten Wärrchen besetzt. Die Unterfläche ist etwas rauh, splitterig, hie und da mit

weißem holzigem Splint besetzt, hellroth ins Braune, fast zimmtfarben, zum Theil mit einem Stich ins Violette. Die Rinde ist sehr brüchig, der Bruch matt, körnig, heller als die untere Fläche. Geruchlos, der Geschmack stark, aber nicht unangenehm bitter und etwas herb, fast chinaartig. (Anfangs April gesammelte frische Wurzelrinde von *Cornus mascula* hat im Ansehen viel Aehnlichkeit mit derselben, schmeckt aber im frischen Zustande sehr herb adstringirend, ohne merkliches Bitter, eben so die Rinde vom Stamm. Auch die Wurzel- und Stammrinde von *Cornus sanguinea* schmeckte frisch blos stark adstringirend.)

Chemische Versuche.

I. Sieben Drachmen gepulverte Rinde wurden mit kaltem Wasser nach der sogenannten Deplacirungs-Methode behandelt, d. h. man legte etwas Baumwolle in die Röhre eines Glastrichters, wo sich diese anfang zu erweitern, brachte das Pulver darauf, drückte es ein wenig ein und übergoss es wiederholt mit kaltem Wasser, bis das Durchlaufende nur wenig gefärbt mehr erschien. Die ersten Auszüge waren ziemlich gesättigt braunroth gefärbt und schmeckten stark bitter, zugleich adstringirend.

Aetzkalklösung bewirkte anfangs keine merkliche Veränderung in dem wässrigen Auszuge, später entstand eine gallertartige Verdickung.

Kohlensaures Natron veranlafte kaum merkbare Trübung.

Aetzammoniak verdunkelte den Auszug ohne die geringste Trübung.

Iodtinctur veranlafte weißliche Trübung.

Salpetersäure gleichfalls.

Gallustinctur bewirkte durchaus keine Trübung oder Veränderung.

Salzsaure Eisenoxydlösung färbte aber den Auszug intensiv schwarzblau.

Nach diesen Reactionen war die Gegenwart eines organischen Alkali's in dem wässerigen Auszuge höchst zweifelhaft; und ich glaube nicht, daß ein solches in Pflanzentheilen, die so reich an eisenbläuendem Gerbestoff sind, enthalten ist. Dennoch versuchte man die weitere Reinigung und Trennung der mittelst Wasser ausgezogenen Bestandtheile, besonders des bitteren Stoffes vom Gerbestoff. Man versetzte ihn mit etwas feuchtem Bleioxydhydrat und schüttelte tüchtig. Die Flüssigkeit war nach einiger Zeit nur noch blaßgelb gefärbt und schmeckte jetzt rein bitter; salzsaure Eisenoxydlösung verdunkelte sie nicht mehr. Sie wurde im Wasserbade bis auf wenig verdampft, dann mit Aether geschüttelt, welcher weder Farbe noch Geschmack annahm. Man setzte jetzt Alkohol zu und schüttelte; die ätherisch weingeistige Flüssigkeit färbte sich jetzt gelblich und schmeckte bitter. Das wässrige Extract wurde sofort mit Aetherweingeist und zuletzt absolutem Alkohol erschöpft, bis auch dieser nichts mehr aufnahm. Es blieb eine bräunliche klebende Masse A zurück, die nur wenig bitter mehr schmeckte.

Der ätherweingeistige Auszug wurde im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand noch ferner im Wasserbade erhitzt, bis er fast trocken war. Man erhielt $\frac{4}{5}$ Gran einer hellbraunen, zähen, extractartigen Masse von äußerst bitterm Geschmack und saurer Reaction. Diese wurde wieder mit Wasser verdünnt, wobei sie sich trübte, filtrirt und das Filtrat mit ohngefähr dem Doppelten Alkohol versetzt. Ein Theil wurde mit wenig Blutlaugenkohle geschüttelt, dann filtrirt. Das Filtrat war etwas entfärbt, hinterließ aber beim Verdampfen wieder ein ziemlich braungefärbtes sauerreagirendes Extract. Man behandelte nun den andern Theil mit neuen Mengen Blutlaugenkohle, bis eine Probe des ziemlich

verdünnten Filtrats fast ungefärbt erschien; aber auch jetzt erhielt man wieder beim Verdampfen eine bräunliche extractartige Masse. Durch diese Behandlung mit Thierkohle hatte sich das Bitter fast bis auf ein Drittel vermindert. Bei einem Versuch, es wieder aus der Kohle mittelst Alkohol und Ammoniak zu erhalten, erhielt man nur einen faden Auszug ohne alle Bitterkeit. Man behandelte nun sämmtliches bittere Extract anfangs mit absolutem Alkohol, welcher damit eine trübe Lösung gab. Das sich ablagernde schmeckte noch bitter, anfangs mit einer Empfindung von schwachem Süß. Zusatz von Aether trübte die geistige Lösung auch, doch verschwand hierbei nicht der bittere Geschmack. Man versetzte es daher so lange mit Aether, als Trübung entstand; nach Ablagerung des Trübenden erschien die Flüssigkeit noch sehr blaß gelblich gefärbt. Da Blutlaugenkohle die Entfärbung nicht vollständig bewirkte, und man hierbei auch großen Verlust hatte, so versetzte man die Flüssigkeit mit etwas trockenem Bleioxydhydrat, welches sich damit schmutzig graubräunlich färbte. Von dem jetzt fast wasserklaren Filtrat destillirte man den Weingeist und Aether ab, bis auf etwa $\frac{1}{2}$ Drachme Rückstand, welcher eine etwas trübe, wenig gefärbte, dickliche Flüssigkeit bildete, mit einigen dunkelgefärbten, auf der Oberfläche schwimmenden, balsamartigen Tröpfchen vermengt. Die Flüssigkeit schmeckte außerordentlich bitter und reagirte sauer. Ob diese saure Reaction ihr als solche allein zukommt, oder vielleicht mit von bei der Destillation des Aethers gebildeter Lampensäure herrührt (vergl. Bd. V. S. 66. dieser Annalen), konnte bei der geringen Menge der Substanz nicht entschieden werden; daß übrigens die saure Reaction ihr an sich schon zukommt, beweist eine kleine Probe, welche man der freiwilligen Verdunstung überließ, wo also keine Lampensäure sich bilden konnte, und die gleichfalls einen sauer reagirenden Rückstand hinterließ. Man überließ die Flüssigkeit

der freiwilligen Verdunstung, nach 12 Stunden zeigten sich Andeutungen von Krystallisation. Die Probe, von welcher der Aether durch freiwillige Verdunstung entfernt wurde, bildete bereits zierliche, sternförmige Gruppen von zarten atlasglänzenden Kryställchen. Nach zwei Tagen hatte sich auch die ganze Masse in Krystallhäutchen von derselben Beschaffenheit verwandelt, nur waren sie mehr bräunlich.

Diese krystallisirbare bittere Substanz war sehr leichtlöslich in Wasser und Weingeist, auch Aether nahm sie, jedoch etwas schwierig im möglichst reinen Zustande auf, im unreinen Zustande wirkte er kaum darauf.

Aetzammoniak bewirkte in der wässerigen Lösung keine Trübung, sondern verdunkelte sie nur ein klein wenig.

Aetzkalklauge verhielt sich eben so.

Gallustinctur bewirkte gar keine Veränderung.

Iodtinctur verdunkelte sich damit durch sich ausscheidendes Iod.

Kalkwasser trübte sich nicht damit.

Salzsaure Eisenoxydlösung bewirkte weder Färbung, noch sonst eine Veränderung.

Salzsaure Barytlösung verhielt sich gleichfalls indifferent.

Bleizuckerlösung veranlafte auch keine Trübung.

Bleiessig veranlafte Trübung und Ausscheidung eines körnigen Niederschlags.

Etwas von der Lösung wurde mit Bleioxydhydrat geschüttelt und gelinde erwärmt. Der bittere Geschmack verschwand nicht merklich. (Vergl. hiemit Versuch VI. S. 211.) Man liefs es noch einige Zeit unter öfterm Umschütteln stehen und filtrirte, das Filtrat schmeckte noch bitter, doch hatte es an Intensität verloren.

Sublimatlösung veranlafte keine Trübung.

Silbersolution einen häufigen, weissen, krystallinischen Niederschlag, der bei Lichtausschluss nach 24 Stunden keine

Veränderung zeigte; beim Erhitzen veränderte sich derselbe auch nicht (die Substanz enthielt also keine Lampensäure); Zusatz von Salpetersäure machte ihn nur theilweise verschwinden, aber bei beträchtlicher Verdünnung mit Wasser verschwand derselbe vollständig.

Beim Erhitzen der Substanz im Platinlöffel schmolz sie leicht, schwärzte sich später unter Entwicklung brenzlicher, nicht ammoniakalischer weißer Nebel, entzündete sich, brannte mit heller Flamme, unter Hinterlassung einer sehr aufgelockerten Kohle, welche beim anhaltenden Glühen unter Luftzutritt vollständig verschwand. Man erhitzte etwas mit Aetzkalklauge in einer Glasröhre. Durch den Geruch konnte man keine Ammoniakentwicklung wahrnehmen. Als das Gemisch fast trocken war entwickelte es beim fernern Erhitzen denselben Geruch, welcher sich bei der Einwirkung des Aetzkalks auf Papier bei der Klee säurebildung entwickelt. Ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstöpsel über die Röhre gehalten bildete von Zeit zu Zeit wenige weiße Nebel.

Hiernach muß die bittere Substanz der Wurzelrinde von *Cornus florida* als ein eigenthümlicher organischer Stoff angesehen werden, der eher zu den Säuren, als zu den Basen zu zählen ist. Ob er wirklich stickstoffhaltig ist, wie die Reactionen mit Salzsäuredampf beim Verkohlen mit Kali anzuzeigen scheinen, kann nur durch eine genaue Elementaranalyse entschieden werden.

Die in Aether und Weingeist unlösliche Masse A vermischte man mit wenig Wasser, womit sie eine trübe Lösung gab. Man ließ ablagern und versetzte die klare wässerige Lösung mit schwachem Weingeist, bis keine Trübung mehr entstand. Diese reagierte weder sauer noch basisch, schmeckte schwach bitterlich. Starker Weingeist fällte sie in weißlichen Flocken, Kalkwasser trübte sie sehr schwach, Bleizucker verdickte sich damit vollständig weißlich, auch Klee säure trübte

sich damit beträchtlich, Sublimatlösung veranlafste anfangs kaum opalisirende Trübung, später aber stärkere, Aetzammoniak eben so, salzsaures Eisenoxyd bewirkte braune Verdunkelung ohne Trübung. Etwas davon wurde erhitzt und eingeschert, unter brenzlichem Geruch verkohlte der Rückstand mit Flamme und hinterliefs viel einer weissen Asche, die alkalisch schmeckte und reagierte. Salzsäure bildete unter Brausen damit eine etwas trübe Lösung, Aetzammoniak vermehrte die Trübung ein wenig. Klee säure fällte die ammoniakhaltige Lösung stark weifs, blausaures Eisenkali färbte die saure Lösung etwas blau.

Das durch wässerigen Weingeist Abgeschiedene der Lösung von A war eine zähe kiebende Masse von fadem, etwas salzigem Geschmack. Gegen die genannten Reagentien verhielt es sich wie die geistig wässerige Lösung.

Die beim Behandeln mit wenig Wasser aus der Masse A geschiedene weisse Substanz löste sich in mehr Wasser auch leicht und vollständig. Kalkwasser trübte sie fast gar nicht, dagegen Klee säure und Bleizuckerlösung sehr stark; Aetzammoniak und Sublimatlösung veranlafsten fast keine Trübung.

Hiernach ist die Masse A vorzüglich Gummi, dem noch etwas bittere Substanz anhing, mit Kalksalzen, vielleicht auch Magnesiasalzen und etwas Kalisalzen, deren Säure eine organische, vielleicht Aepfelsäure ist, was nicht näher untersucht wurde. Die Asche zeigte ausserdem einen geringen Gehalt an Eisen und Kieselerde an.

II. Da die Rinde noch ziemlich bitter und herb schmeckte, wurde sie auf gleiche Weise in demselben Apparate mit Weingeist von 0,845 behandelt, so lange sich dieser damit färbte. Der Auszug war ziemlich gesättigt braunroth und schmeckte mehr herb als bitter. Er wurde eben so wie der wässerige mit Bleioxydhydrat behandelt, welches ihn gleichfalls so stark als den wässerigen entfärbte, so dafs die Flüssigkeit nur noch

bläsgelb erschien und nicht mehr auf Gerbstoff reagierte. Bleioxydhydrat ist daher vorzüglich geeignet organische Substanzen von Farbstoff und Gerbstoff sowohl aus der wässerigen als geistigen Lösung zu befreien, wenn diese selbst damit keine unlösliche Verbindung eingehen.

Der Weingeist wurde im Wasserbad bis auf ungefähr eine halbe Unze abdestillirt; es hatte sich aus dem Rückstande ein gelblichweißes, körniges Pulver B ausgeschieden, welches, durch Filtration getrennt und mit etwas Wasser abgewaschen, getrocknet 8 Gran wog. Das Filtrat verdampfte man fast zur Trockne, behandelte den Rückstand erst mit absolutem Alkohol und setzte dann Aether zu, welcher in keinem Verhältnisse eine Trübung der Lösung veranlafste. Man behandelte die etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wieder mit Blutlaugenkohle, wodurch sie zwar entfärbt wurde, zugleich aber verschwand der bittere Geschmack größtentheils. (NB. dieser Versuch wurde früher angestellt als der sub No. I. mit dem wässerigen Auszuge.)

Eine Probe versetzte man mit noch mehr Thierkohle und schüttelte, wobei aller bittere Geschmack verschwand. Es wurde ferner etwas von der mit Wasser versetzten bittern Flüssigkeit mit viel Bleioxydhydrat geschüttelt, auch hierdurch verschwand der bittere Geschmack vollständig. Aus der mit Thierkohle behandelten geistig ätherischen Flüssigkeit erhielt man durch Destillation und Verdampfen des Rückstandes zuletzt an der Luft eine kaum $\frac{1}{2}$ Gran betragende Masse von bläsgelblicher Farbe, sehr bitterem Geschmack und saurer Reaction, der mit der Zeit vollständig austrocknete und Andeutungen einer körnig krystallinischen Structur zeigte. Er war luftbeständig, beim Erhitzen verhielt er sich wie die früher untersuchte bittere Substanz und verbrannte vollständig. In Wasser löste er sich nur theilweise, die Lösung

verhielt sich auch gegen die angezeigten Reagentien wie jene, nur brachte Bleiessig einen bedeutenden weissen flockigen Niederschlag hervor, der aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwand. Es war also derselbe Bitterstoff in etwas weniger reinem Zustande.

Das Pulver B war geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser ganz unauflöslich, beim Kochen mit demselben schmolz es nicht und schien sich auch nicht merklich zu lösen; doch blieb beim Verdampfen der klaren, über dem Ungelösten stehenden Flüssigkeit ein geringer weisslicher Rückstand von schwach bitterem Geschmack; selbst als man das ungelöste Pulver noch zweimal aufs Neue mit Wasser kochte, hinterliess die Flüssigkeit immer einen Hauch eines weissen, jetzt geschmacklosen Rückstandes. In Weingeist war es etwas schwerlöslich, leichter in heissem als in kaltem; beim freiwilligen Verdunsten der geistigen Lösung blieb die Substanz im unveränderten Zustande zurück. Einzelne Theilchen zeigten besonders im Sonnenlicht ein glänzend krystallinisches blätteriges Ansehen. In Aether löste sich die Substanz sehr leicht; beim Verdunsten der Lösung blieb sie als eine schneeweisse körnigkrystallinische Masse zurück, die als ein dünner Ueberzug auf einem Uhrglas in gewissen Richtungen schön farbig opalisirte. Die Lösungen dieser Substanz reagirten weder sauer noch basisch. Beim Erhitzen der Substanz schmolz sie leicht, entwickelte beim stärkern Erhitzen weisse Nebel von etwas brenzlich schwach harzigem Geruch, entzündete sich dann und brannte mit sehr heller rufsender Flamme, einen Hauch einer gelblichen ascheähnlichen Substanz zurücklassend, welche jedoch beim Glühen schnell verschwand. Das Platin, worauf es verbrannt wurde, war etwas buntfarbig angelauten. Zu keiner Zeit konnte hierbei Ammoniakentwicklung wahrgenommen werden. Aetzkalklauge greift die Substanz gar nicht an, selbst beim Kochen mit ganz concentrirter

Lauge schmolz sie nicht einmal. *Salzsäure* schien auch kaum merklich darauf einzuwirken. *Ätheröl* färbte sich damit schön gelbroth, Zusatz von wenig Wasser verwandelte die Farbe in schwarz, bei vermehrtem Zusatz von Wasser verschwand diese Farbe vollständig und es schieden sich weißliche Flocken aus. *Salpetersäure* wirkte kalt nur langsam darauf ein, die Substanz färbte sich ein wenig und löste sich darin zum Theil. Beim Erhitzen löste sich alles schnell, es entwickelten sich wenige rothe Dämpfe; beim Erkalten trübte sich die Lösung und es lagerte sich etwas eines weißen Pulvers ab. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser schieden sich viel weiße Flocken aus von scheinbar unveränderter Substanz, die sich aber gegen die Oberfläche der Flüssigkeit erhoben. Möglichst concentrirte *Essigsäure* löste die Substanz schon in der Kälte, mehr noch in der Wärme in ziemlicher Menge auf; auf Zusatz von Wasser schied sie sich wieder in weißen Flocken aus, die sich auch auf die Oberfläche erhoben.

Man löste etwas von der Substanz in Weingeist, und setzte wenig Wasser bis zur anfangenden Trübung zu; hierauf wieder Weingeist bis zum Aufhellen der Lösung. Diese wurde mit *Ammoniak*, *Gallustinctur*, *Silbersolution*, *Bleizuckerlösung*, *Sublimatlösung* und *salzsaurem Eisenoxyd* einzeln versetzt. Keins dieser Reagentien bewirkte eine Veränderung außer weißlicher Trübung von Wassergehalt, welche auf Zusatz von wenig Weingeist immer vollständig wieder verschwand. Etwas davon in einem Glasröhrchen erhitzt schmolz leicht, beim stärkern Erhitzen zertheilte es sich an den Wandungen und einzelne Tröpfchen lagerten sich etwas höher ab. Die Substanz wurde nun schwarz, verbreitete einen brenzlichen Geruch und verkohlte. (Die Verbrennung siehe oben.)

Eine Probe wurde mit sehr concentrirter Aetzkallilauge anhaltend erhitzt, bis das Salz trocken war; die Substanz blieb

immer ausgeschieden, verkohlte zuletzt unter brenzlichem Geruch, ohne daß man im geringsten Ammoniakentwicklung wahrnehmen konnte. Nach diesen Versuchen muß diese Substanz als ein eigenthümlicher indifferenten stickstofffreier Stoff angesehen werden, der sich zunächst den Harzen anreicht, sich aber durch die angegebenen Merkmale zum Theil auszeichnet.

III. Durch die wiederholte Behandlung mit Wasser und Weingeist verlor die Rinde 5 Scrupel an Gewicht. So höchst unwahrscheinlich es war, daß darin noch ein organisches Alkali oder überhaupt ein wirksamer organischer Pflanzenstoff enthalten sey, so wurde sie dennoch, um dem Carpenter'schen Cornin vielleicht mehr auf die Spur zu kommen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Das Wasser drang jedoch gar nicht in die Rinde ein, indem sich diese gleichsam fettig dagegen verhielt. Man rieb sie darum mit etwas saurem Wasser an, wo sie sich dann leicht extrahiren liefs. Der Auszug war besonders anfangs wieder, gegen Erwarten, ziemlich stark braunroth gefärbt.

a) *Aetzammoniak* bildete damit anfangs einen hellen, bei weiterem Zusatz ziemlich dunkel erscheinenden Niederschlag. Auch *ätzendes* und *kohlensaures Kali* trübten die Lösung nicht unbeträchtlich. Man versetzte nun die Flüssigkeit vorsichtig so lange mit *Aetzammoniak*, als noch ein weißlicher Niederschlag entstand, dieser wurde gesammelt und getrocknet. Er war ganz geschmacklos, beim Erhitzen schwärzte er sich unter kaum merkbarem brenzlichem Geruch, verglimmte und wurde nur schwierig nach und nach grauweiß, ohne übrigens weder zu schmelzen oder sonst eine Veränderung zu zeigen. Die graue Asche schmeckte schrumpfend alkalisch, mit Wasser übergossen zischte sie, und die Flüssigkeit reagierte alkalisch. Salzsäure löste alles ohne Aufbrausen zu einer bräun-

lichen Flüssigkeit auf. Aetzammoniak bildete in der Lösung eine geringe Menge eines weißlichen aufgequollenen Niederschlags, blausaures Eisenoxydalkali färbte die saure Lösung stark blau. Etwas von dem Präcipitat erhitzte man mit sehr concentrirter Aetzkalklauge, es entwickelte sich blos ein brenzlicher Geruch; salzsaure Dämpfe zeigten nur zweifelhafte Spuren von Ammoniakentwicklung an; etwas davon wurde mit Vitriolöl erhitzt, es entstand unter Schwärzung heftiges Aufbrausen; bei Annäherung der Oeffnung des Glasröhrchens an eine Flamme zeigte sich ein blaues Flämmchen von verbrennendem Kohlenoxydgas. Hiernach besteht der mit Ammoniak zuerst erhaltene Niederschlag größtentheils aus kleesaurem Kalk, vielleicht auch mit einer Spur von phosphorsaurer Bittererde-Ammoniak, Eisen und wohl auch Mang., was nicht weiter untersucht wurde.

b) Der mit Ammoniak bereits behandelte salzsaure Auszug der Rinde wurde aufs Neue mit Aetzammoniak versetzt. Man erhielt jetzt einen dunkel schmutzig-violetten flockigen Niederschlag, der getrocknet ein grauschwarzes Pulver darstellte. Er war ganz geschmacklos, in Wasser und Weingeist unauflöslich, in Salzsäure löste sich derselbe leicht mit gelber Farbe auf, weder Alaunlösung noch Gallustinctur bewirkten Veränderung in der Lösung; Aetzammoniak schlug ihn aber wieder in schmutzig-violetten Flocken nieder. Beim Erhitzen verglimmte er unter schwach brenzlichem Geruch und hinterließ nach anhaltendem Glühen eine ziemlich dunkelgraugefärbte Asche von schrumpfend alkalischem Geschmack. Salzsäure löste sie unter etwas Brausen zu einer hochgelben Flüssigkeit, welche von Ammoniak mit bräunlichen Flocken gefällt wurde; blausaures Eisenkali bewirkte in der sauren Auflösung einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Die Asche mit Soda auf dem Platinblech geschmolzen zeigte, von Mangangehalt herrührend, eine grüne Farbe.

Etwas von dem Niederschlag mit Vitriolöl erhitzt brauste gleichfalls stark auf unter starker Schwärzung der Masse. Eine Entzündung des Gases konnte diesmal nicht wahrgenommen werden. Demnach war der zweite Niederschlag mit Aetzammoniak ebenfalls klee-saurer Kalk, verbunden mit einem eigenthümlichen Farbstoff der Rinde, der sich besonders durch seine Leichtlöslichkeit in Säuren und Unlöslichkeit in Aetzammoniak auszeichnet. Auch Aetzkalklauge greift diese Verbindung des Farbestoffs mit klee-saurem Kalk in der Hitze nur langsam an, und färbt sich damit gelblich. Die Asche dieses Farbstoffs zeichnet sich besonders durch ihren starken Eisen- und Mangangehalt aus.

c) Die von dem farbigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit war ganz wasserklar, auf Zusatz von kohlen-saurem Kali entstand noch eine nicht unbeträchtliche Trübung und ein weißer Niederschlag lagerte sich bald ab. Dieser war geschmacklos; beim Erhitzen färbte er sich nur etwas grau ohne Schwärzung und ohne einen Geruch zu entwickeln. Später wurde die Asche heller, jedoch nicht ganz weiß, sie schmeckte schrumpfend alkalisch, löste sich leicht und vollkommen in Salzsäure ohne Brausen zu einer kaum gelblich-gefärbten Flüssigkeit auf. Aetzammoniak fällte daraus nur wenige weißliche Flocken, blausaures Eisenkali färbte die saure Auflösung bläulich. Das nicht geglühte weiße Pulver löste sich gleichfalls in Salzsäure, aber unter starkem Brausen, vollständig auf. Gegen Aetzammoniak und blausaures Eisenkali verhielt sich die Lösung wie das geglühte. Hier-nach war also der hier zuletzt erhaltene Niederschlag ein Gemisch von kohlen-saurem Kalk mit kohlen-saurer Magnesia und einer Spur Eisen.

IV. Das eigenthümliche Verhalten der mit Wasser und Weingeist erschöpften Rinde gegen salzsäurehaltiges Wasser, daß sie nämlich dieses nur schwierig annahm, so wie die

etwas schwere Löslichkeit des Stoffes B in Weingeist, liefs vermuthen, daß die Rinde noch mehr von demselben enthielt. Man behandelte sie daher wiederholt mit Aether, mit Unterstützung von Wärme, und erhielt wirklich noch eine Parthie dieses Stoffes, jedoch in etwas gefärbtem Zustande. Ein Versuch, ihn durch wiederholtes Lösen in Aether und Behandeln mit Bleioxyd zu entfärben, gelang nicht. Gegen Lösungsmittel und die sub No. II. angezeigten Reagentien verhielt er sich durchaus eben so wie jener, nur färbte sich das Aetzkali nach dem Glühen mit demselben beim Erkalten stärker grün, was von einem größern Gehalt des manganhaltigen Farbstoffes herrührt. (Vergl. S. 218.) Sämmtlicher unreine Stoff wurde in Aetherweingeist gelöst, wozu verhältnißmäßig viel erforderlich war, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, bis die Flüssigkeit kaum mehr gefärbt erschien, dann der Aether und Weingeist vom Filtrat abdestillirt. Der Rückstand war jetzt fast ganz farblos, höchst locker, körnig-blättrig-krySTALLINISCH, und verhielt sich übrigens wie die früher erhaltene Substanz B.

V. Die durch die bisher angewendeten Lösungsmittel erschöpfte Rinde hatte jetzt einen etwas säuerlichen adstringirenden Geschmack. Eine Probe davon wurde mit Wasser gekocht und kochend filtrirt. Die heifs klare braune Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und nahm eine, einem kalten Decoct von China fusca ähnliche, Farbe an.

Salzsaures Eisenoxyd fällte sie stark in schwarzblauen Flocken.

Iodhaltende Hydriodsäure bewirkte schmutzigblaue Färbung, die besonders beim Verdünnen mit Wasser bald theilweise verschwand.

Demnach enthielt die Rinde noch gerbstoffhaltiges Stärkmehl.

VI. Um die mittelst Bleioxyd aus den Auszügen I. und II.

erhaltenen Niederschläge etwas weiter zu untersuchen, theilte man sie, nachdem sie gehörig mit Wasser gewaschen waren, in Wasser und leitete so lange Hydrothionsäure durch, bis diese in der Flüssigkeit stark vorherrschte, und filtrirte. Das Filtrat aus dem wässerigen Auszuge war stark braungefärbt und trübte sich; man filtrirte nochmals und verdampfte das Filtrat im Wasserbad bis auf wenig, versetzte den Rückstand so lange als Trübung entstand mit absolutem Alkohol und zog ihn wieder ab. Der braune Rückstand schmeckte stark adstringirend und zugleich bitter. Man verdünnte ihn wieder mit Wasser, wo er sich aufs Neue trübte, und legte in die wässerige Lösung eine enthaarte thierische Haut, wie sie von den Lohgerbern zubereitet wird, wodurch sich die Flüssigkeit stark entfärbte und den adstringirenden Geschmack verlor, dagegen der bittere reiner hervortrat; auch röthete die anfangs sauer reagirende Flüssigkeit Lackmus nicht mehr merklich. Die Haut nahm eine lederartige Beschaffenheit und dunkle Farbe an. Eisenoxydsalze brachten jedoch noch eine blauschwarze Färbung darin hervor. Eine Probe wurde mit thierischer Kohle geschüttelt. Das Filtrat war jedoch im Gegentheil stärker braun gefärbt als vorher. Salzsaurer Eisenoxyd bewirkte in derselben jetzt nur noch eine schmutzig schwarzgrüne Verdunkelung. Die Reaction mit Eisenoxydsalzen ist demnach wohl nur von aus dem Gerbestoff gebildeter Gallussäure herzuleiten, auf welchen die Thierkohle zum Theil zerstörend einwirkte. Beim Verdampfen der Flüssigkeit blieb eine braunrothe, sehr bitter und etwas herb schmeckende, sauer reagirende Flüssigkeit, welche nicht weiter untersucht wurde.

Das Filtrat aus dem weingeistigen Auszuge war ganz wasserhell, bräunte sich jedoch an der Luft bald ein wenig. Man filtrirte nochmals und verdampfte das Filtrat bis auf wenige Tropfen auf dem Wasserbade. Die bräunliche, stark

adstringirende und nur wenig bitterliche Flüssigkeit gab mit Kalkwasser eine violettrothe Färbung, woraus sich später braune Flocken ablagerten. Salzsaures Eisenoxyd bewirkte einen blauschwarzen Niederschlag, der bei überschüssigem Eisensalz schmutzig wurde. Sie wurde mit Wasser verdünnt und mit enthaarter Thierhaut wie oben behandelt. Man erhielt eine nur noch bitterschmeckende Flüssigkeit, während die Haut wieder lederartig wurde. Die Flüssigkeit reagirte noch schwach sauer. Kalkwasser und salzsaures Eisenoxyd verhielten sich wie gegen die nicht mit Thierhaut behandelte Flüssigkeit. Bleiessig gab damit einen starken weissen Niederschlag. Mit Bleioxhydhydrat geschüttelt verschwand aller Geschmack, und das Filtrat verhielt sich als reines Wasser. (Vergl. Versuch I. S. 210.)

Der durch Hydrothionsäure aus dem weingeistigen Auszuge erhaltene Niederschlag von Schwefelblei, aus welchem die eben erwähnte geringe Menge von Bitterstoff und Gerbstoff abgeschieden worden war, wurde mit Weingeist gekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat war wasserhell, frei von Gerbstoff, beim Verdampfen und Erkalten desselben lagerten sich anfangs gelbe krystallinische Theile ab, die größtentheils als Schwefel erkannt wurden, später fiel noch etwas von der weissen harzähnlichen pulverigen Masse B nieder. Hiernach scheint sich diese Substanz gegen Bleioxyd gewissermaßen auch als eine schwache Säure verhalten zu haben.

Das aus dem wässerigen Auszuge erhaltene unreine Schwefelblei lieferte mit Weingeist behandelt noch ein wenig unreinen Gerbstoff, der nicht weiter untersucht wurde.

Demnach schlug Bleioxyd aus dem wässerigen und geistigen Rindenauszug neben (zum Theil veränderten, braun-gefärbten) Gerbstoff auch etwas von der bitteren und harzähnlichen Substanz nieder. Ob außerdem eine andere Pflanzensäure noch mit gefällt wurde, konnte wegen der geringen

Menge nicht untersucht werden. In jedem Fall muß ihre Menge, wenn eine solche vorhanden war, unbedeutend gewesen seyn.

Als Resultat dieser Untersuchung, welche wegen Mangel an Rinde nicht weiter ausgeführt werden konnte, geht hervor:

1) Daß sie eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz enthält, welche mehr saure als basische Eigenschaften hat, und der sie ihren bittern Geschmack verdankt. Man kann sie *Cornin* oder auch *Corninsäure* nennen.

2) Daß sie ziemlich viel eisenbläuenden Gerbestoff enthält, dem sie ihren adstringirenden Geschmack verdankt.

3) Eine besondere krystallinische indifferente Substanz, die sich nach ihren Eigenschaften den Harzen zunächst anreihet.

4) Kleesauren Kalk und ein anderes Kalk- und Magnesia-salz, zum Theil an eine organische Säure, etwa Aepfelsäure, wohl auch Phosphorsäure?, gebunden.

5) Zweierlei Farbstoffe, von welchen einer sich durch seine leichte Löslichkeit in Säuren und Unlöslichkeit in Alkalien und durch seinen starken Eisen- und Mangangehalt auszeichnet, der andere umgekehrt mehr saure Eigenschaften besitzt, indem er sich durch Bleioxyd, nebst Gerbestoff sowohl aus der wässerigen als geistigen Lösung abscheiden läßt; wahrscheinlich aber ist dieser ein Zersetzungsproduct des Gerbestoffs selbst.

6) Gummi.

7) Ein wenig Stärkmehl mit Gerbestoff verbunden, welches der Grund ist, daß die Abkochung der mit kalten Lösungsmitteln erschöpften Rinde beim Kochen mit Wasser eine beim Erkalten sich trübende Flüssigkeit bildet; wahrscheinlich auch eine geringe Menge Zucker.

8) Das *Carpenter'sche Cornin* existirt nicht, und derselbe hat sich wahrscheinlich durch die in der Rinde enthaltenen unlöslichen Kalksalze, die im unreinen Zustande noch etwas von dem bittern Stoffe mit niederrissen, täuschen lassen.

Herr Professor Bischoff versprach mir noch mehr Wurzelrinde von diesem Baume zu verschaffen, wo ich die Versuche über die zwei aufgelundenen eigenthümlichen Stoffe weiter auszuführen gedenke.

Zweite Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln und Miscellen.

Baryta muriatica gegen Gesichtsschmerz; von Dr. Windisch.

Ein 60jähriger Schneider litt bereits 7 Jahre an heftiger Neuralgia facialis; alle dagegen angewendeten Mittel hatten keinen Erfolg, bis endlich folgende Tropfen verordnet wurden:

R. Barytae muriaticae Drachm. semis,
Aq. Chamomillae anisatae Unc. tres,
Tinct. anodynae compositae (Laudan. liquid. Sydenhami?) Drachm. unam.

Misce. Dr. Sr. Stündlich 40 Tropfen zu nehmen.

Nachdem die Arznei 3 Tage lang fortgebraucht war, hörten plötzlich alle Schmerzen bleibend auf und der Genesene wurde entlassen.

(Klinischer Bericht über die im Pester Bürgerhospital bei St. Rochus
1833 aufgenommenen Kranken.)
