

ein ausgezeichnetes Mittel zur Entdeckung von Eisensalzen selbst in sehr geringer Quantität ab.

In dieser Weise kann die Gegenwart von Eisen in ziemlich reinem Kupfervitriol entdeckt werden. Larixinsäure greift neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul in der Kälte nicht an; auch bei Anwendung von Wärme wird kein Quecksilber reducirt.

Larixinsäure scheint dem Lerchenbaum eigenthümlich zu sein, wenigstens findet sich keine Spur davon weder in der Rinde von *Abies excelsa* noch in der von *Pinus sylvestris*. Larixinsäure gehört offenbar zu der kleinen Gruppe von Substanzen, von welcher Pyrogallussäure und Brenzcatechin, die Oxyphensäure Wagner's, die einzigen anderen bis jetzt bekannten Glieder sind. Larixinsäure ist weit weniger leicht oxydirbar als Oxyphensäure, welche ihrerseits wieder weniger leicht oxydirbar ist als Pyrogallussäure. Larixinsäure verflüchtigt sich bei einer weit niedrigeren Temperatur als jede dieser beiden Substanzen, von denen sie sich auch darin unterscheidet, dass sie ein fertiggebildeter Pflanzenbestandtheil ist. — In Folge der so ausserordentlich schwach, um nicht zu sagen zweifelhaft, sauren Eigenschaften dieser sogenannten Larixinsäure würde der Name Larixin vielleicht geeigneter erscheinen. In diesem Falle müsste man aber auch den Namen Pyrogallussäure in Pyrogallin und die Oxyphensäure in Brenzcatechin, den ursprünglich von Zwenger gegebenen Namen, umwandeln.

XXI.

Ueber das Cumarin aus dem Steinklee.

Die sehr abweichenden Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung des aus Tonkabohnen, Fahamblättern oder Steinklee dargestellten Cumarins veranlassten C. Zwenger und H. Bodenbender zu neuen Untersuchungen über diesen Gegenstand (Ann. der Chem. und Pharm. CXXVI, 257).

Sie wählten Steinklee als Material zur Darstellung des Cumarins und zwar dampften sie den wässrigen kochend bereiteten Auszug des Melilotus anfangs über freiem Feuer, dann im Wasserbade ein und schüttelten das dünne Extract so lange mit Aether, bis dieser nicht mehr sauer reagirte. Nach Entfernung des Aethers hinterblieb eine schmierige halb krystallinische Masse, die mit kochendem Wasser wiederholt behandelt sich beinahe ganz zu einer gelblichen Flüssigkeit löste und aus dieser schossen, wenn sie sehr verdünnt war, grosse Krystalle an, andernfalls schieden sich ölige nach und nach krystallinisch werdende Tropfen aus. Die Mutterlange enthielt eine neue Säure — *Melilotsäure* — und ein saures Oel, welches sich mit Ammoniak nach längerem Stehen an der Luft smaragdgrün färbt.

Die Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und etwas Weingeist unter Zusatz von Kohle leicht rein werden, zeigen beim Erkalten der Lösung keine milchige Trübung mehr und geben mit Ammoniak eine grünlich fluorescirende Flüssigkeit. Sie sind entweder rhomboidische Tafeln oder seideglänzende Nadeln mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, von gewürzhaft bitterem Geschmack und erst beim Erwärmen den Geruch des Cumarins verathend. In kochendem Wasser sind sie leichter als in kaltem, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung reagirt sauer, fällt Bleiessig gelblichweiss und Eisenchlorid rothbraun, sonst kein Metallsalz. Ammoniakalische Silbernitratlösung und Goldchlorid werden im Kochen stark reducirt, alkalische Kupferlösung nur schwach. Die Krystalle schmelzen bei jenseits 200° C., verflüchtigen sich aber schon weit früher mit anfangs dem Cumaringeruch, dann dem des Zimmtöls. Rasch erhitzt schmelzen die Krystalle leicht zu einem farblosen Oel, welches krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt dann bei etwa 125° C. In kochendem Wasser, welches zu ihrer Lösung nicht hinreicht, schmelzen sie schon bei 98° C.

Diese Eigenschaften unterscheiden sich sehr von denen des Cumarins aus Tonkabohnen und ebenso die Zusammensetzung, welche der Formel $C_{36}H_{16}O_{10}$ entspricht:

Berechnet.			
C	68,93	68,86	69,01
H	5,23	5,15	5,31
O	25,84	—	—

Das Verhalten gegen Ammoniak lehrt, dass diese Krystalle nicht reines Cumarin, sondern eine Verbindung desselben mit der Melilotsäure sind. Letztere löst sich nämlich im Ammoniak auf und das Cumarin bleibt ungelöst. Dieses besitzt alsdann die Krystallgestalt, den Schmelzpunkt, überhaupt alle Eigenschaften des aus Tonkabohnen gewonnenen Cumarins und auch dessen Zusammensetzung $C_{18}H_6O_4$.

Die *Melilotsäure* lässt sich am besten durch Ausfällen der wässrigen Abkochung des Aetherauszugs (s. oben) mit Bleiessig gewinnen. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist, um das Cumarin zu entfernen, und zersetzt ihn schliesslich unter Wasser mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelblei giebt eingedampft ölige Tropfen und eine bräunliche Krystallmasse, die mit Thierkohle gereinigt und aus Weingeist umkrystallisirt wird.

Die Säure bildet farblose durchsichtige Aggregate kleiner Prismen, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht, riecht schwach aromatisch und hat zusammenziehenden sauren Geschmack. Sie schmilzt bei 82° C. und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser und das Anhydrid, welches als ein in Wasser schwer lösliches Oel vom Geruch des Zimmtöls übergeht und mit Wasser sich wieder in die krystallinische Säure umändert. Durch Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure verwandelt; mit Alkalien bildet sie grüne fluorescirende Flüssigkeiten.

Sie ist eine starke Säure, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, löst Eisen unter Wasserstoffentwicklung und liefert meist krystallisirbare Salze, die gewöhnlich sauer reagiren, in Wasser und Weingeist sich leicht lösen und nur durch Bleiessig und Eisenchlorid gefällt werden.

Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{10}O_6$, die des Cumarins $C_{18}H_6O_4$. Da nun oben für die Zusammensetzung des melilotsauren Cumarins $C_{36}H_{16}O_{10}$ gefunden wurde, so haben

sich beide ohne Wasserabscheidung zu gleichen Aequivalenten verbunden.

Das *melilotsaure Bleioxyd* ist ein weisser krystallinischer Niederschlag $C_{18}H_9PbO_6$, in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in Bleiessig löslich, ein wenig auch in kochendem Wasser und Weingeist.

Die Säure ist wahrscheinlich zweibasig, wofür die saure Reaction ihrer Salze und die leichte Bildung des Anhydrids sprechen. Sie ist mit der Phloretinsäure isomer und gehört in die Reihe der Salicylsäure. Ob sie in naher Beziehung zur Cumarinsäure steht, müssen weitere Versuche lehren.

Freies Cumarin konnten die Verf. im Steinklee nicht finden, aber vielleicht findet es sich in jungen frischen Pflanzen. Mit Sicherheit ist es bis jetzt frei nur in den Tonkabohnen von Bleibtreu gefunden. Ob dasselbe in der Gartenraute und in den Fahamblättern an Melilotsäure oder eine andere Säure gebunden ist, steht dahin.

XXII.

Ueber das Indium.

Von

F. Reich und Th. Richter.

So unvollständig auch unsere Untersuchungen über die Eigenschaften des neuen Stoffes und seiner Verbindungen wegen der äusserst geringen Mengen, die wir bisher davon zu erhalten vermochten, erscheinen mögen, so scheint es doch gerathen, das Ermittelte bekannt zu machen, da wir keine Aussicht haben, in der nächsten Zeit uns grössere Quantitäten zu verschaffen.

Die Lage der helleren blauen Linie im Spectroskop beobachteten wir bei 98, die der schwächeren bei 135 der Scala, wenn dieselbe die Natronlinie bei 38, die blaue