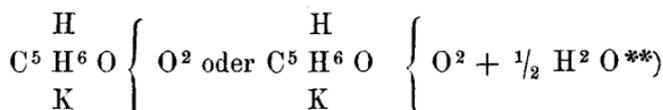


Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins.

Von Dragendorff und E. Masing.*)

Die folgenden Untersuchungen wurden im Anschluss an die bereits im Märzhefte der pharm. Zeitschrift für Russland mitgetheilte Arbeit angestellt; sie hatten den Zweck, unsere Erfahrungen über einzelne der bereits früher besprochenen salzartigen Verbindungen des Cantharidins nach einzelnen Seiten hin zu ergänzen und zu berichtigen.

Kaliumverbindung. Die früher mitgetheilten Analysen dieser Verbindung ergaben eine Zusammensetzung, welche entweder durch die Formel



ausgedrückt werden konnte. Bei Untersuchungen, deren Besprechung augenblicklich noch nicht stattfinden kann, hat es sich herausgestellt, dass wir die Löslichkeit des Cantharidins in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und Salzlösungen bisher unterschätzt hatten. Es entstand die Frage, ob bei der Fällung des Cantharidins aus den Lösungen seiner Salze durch Säureüberschuss nicht ein nachweisbarer Verlust an Cantharidin dadurch eingetreten sei, dass ein Theil dieser Substanz im Wasser gelöst geblieben sei. Ein solcher Verlust musste sich nach Fällung des Cantharidins durch nachträgliches Ausschütteln des sauren Filtrates mittelst Chloroform und Wägen des nach Verdunstung des Chloroforms blei-

*) Als Separatabdruck aus der Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland 1867. 10. Heft von H. Prof. Dragendorff mitgetheilt. *Die Redaction.*

**) Ich muss bei dieser Gelegenheit ausdrücklich bemerken, dass in der vorigen Mittheilung ohne mein Wissen und gegen meinen Willen die von mir gebrauchten Formeln umgerechnet worden sind. Die von mir gebrauchten Atomgewichte waren und sind auch hier: C=12; O=16; Ba=137,18; Sr=87,68; Ca=40; Mg=24; Zn=65; Cd=112; Co=58,74; Ni=58,738; Cu=63,44; Pb=206,913; Pd=106,4; Sn=116.

benden Rückstandes nachweisen lassen. Es wurden 0,3200 Gr. der bei 100° getrockneten Kaliumverbindung der Analyse unterworfen. Salzsäure fällte aus der Lösung 0,1868 Gr. Cantharidin, Chloroform entzog bei zweimaligem Ausschütteln dem etwa 200 CC. betragenden Filtrate weitere 0,0195 Gr. Gesamtmenge des gefundenen Cantharidins 0,2063 Gr. (62,79%). Kali 0,0967 Gr. (30,22%) = 0,4734 Gr. Kaliumplatinchlorid. Wasser 0,0224 Gr. (7,00%). Das erlangte Resultat passt besser zu der ersteren Formel, hat aber etwa 1,16% Wasser zuviel. Diese kleinen Mengen überschüssigen Wassers, die nur schwer vom Cantharidin und seinen salzartigen Verbindungen fortzuschaffen sind, erschweren die Untersuchung, namentlich der letzteren, bedeutend. Wir haben gerade in letzterer Zeit die Ueberzeugung gewonnen, dass die Cantharidinverbindungen mancher Metalle nicht über 100° erwärmt werden dürfen, weil man durch ganz allmähliche Verflüchtigung Verluste erleidet, welche im Laufe der Zeit sogar durch die Waage nachgewiesen werden können. Namentlich verflüchtigen sich Cantharidin und dessen hier vorliegende Verbindungen leichter in Gesellschaft mit Wasserdämpfen.

Cadmiumverbindung. Bei dieser Verbindung war der Gehalt an Cadmium früher doppelt so hoch gefunden worden, als wir erwartet hatten.

Wir müssen jetzt annehmen, dass hier ein basisches Salz vorgelegen habe, da das zur Fällung angewendete Cadmiumsalz ein basisches Jodid gewesen.

Es wurde versucht, durch Fällung von neutralem schwefelsauren Cadmium mittelst der Kaliumverbindung des Cantharidins ein neutrales Cadmiumsalz desselben zu gewinnen. Bei Anwendung eines Ueberschusses der Cantharidinverbindung entstand erst nach einigen Minuten ein feiner, aber deutlich krystallinischer Niederschlag, der ziemlich fest an den Wandungen des Becherglases haftete. Der nach 24 Stunden abfiltrirte Niederschlag wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; schon bei 90° verflüchtigten sich kleine Mengen der so gewonnenen Substanz, die an einer

darüber gehaltenen Glasplatte als fein krystallinischer Anflug sichtbar gemacht werden konnten. Reichlicher war die Verflüchtigung bei 100° und 110°.

Analyse I. 0,4466 dieser Verbindung lieferten 0,3962 Gr. Cantharidin (61,46%), 0,2282 Gr. Cadmiumsulfuret = 0,2028 Gr. Oxyd (31,46%), Wasser 0,0456 Gr. (7,07%).

Analyse II. 0,8904 Gr. lieferten 0,5735 Gr. Cantharidin (64,41%), 0,2712 Gr. Cadmiumsulfuret (= 0,2411 Gr. Oxyd. (27,088%) und 0,075 Gr. Wasser (8,51%).

Beide Analysen gaben den Gehalt an Cantharidin zu hoch. Es war nicht ganz unwahrscheinlich, dass bei der Fällung bereits eine Zersetzung vor sich gegangen sei, und dass dem Präcipitate freies Cantharidin beigemenget sein könne. In der That liess sich bei einer dritten Probe desselben ein solcher Gehalt nachweisen und dessen Menge zu 6,6% feststellen. Demnach entspräche die zur Analyse I verbrauchte Menge des Niederschlages nur 0,6021 Gr. des Cantharidinsalzes, und es wären in diesem gefunden 58,70% Cantharidin, 33,68% Cadmiumoxyd und 7,57% Wasser. Das Resultat der II. Analyse entspräche 61,89% Cantharidin, 28,99% Cadmiumoxyd und 9,11% Wasser. Namentlich die erste Analyse würde annähernd für die Zusammensetzung

$$\left. \begin{array}{l} \text{H}^2 \\ (\text{C}^5\text{H}^6\text{O})^2 \\ \text{Cd} \end{array} \right\} \text{O}^4 \text{ passen, welche } 57,31\% \text{ Cantharidin, } 37,42\% \text{ Cadmiumoxyd und } 5,26\% \text{ Wasser verlangt.}$$

Fällt man eine im Ueberschuss vorhandene Lösung von Cadmiumsulfat mit der Kaliumverbindung des Cantharidins, so nimmt die Menge des dem Niederschlage mechanisch beigemengeten Cantharidins zu. Wir haben sogar Niederschläge erzielt, welche fast nur reines Cantharidin und kaum eine Spur Cadmium enthielten.

Berylliumverbindung. Wir versuchten diese Verbindung in grösserer Menge dadurch zu erlangen, dass wir eine Lösung von Berylliumnitrat, bei welcher möglichst für Abwesenheit freier Säure gesorgt war, mit der Kaliumverbindung des Cantharidins versetzten. Auch hier war aber dem

Niederschlage sehr viel freies Cantharidin beigemischt, welches schon unter dem Mikroskope zu unterscheiden war. Bei einer Probe erhielten wir auf 2,29% Berylliumoxyd 86,41% Cantharidin.

Aluminiumverbindung. Schon bei der ersten Darstellung dieses Salzes durch Wechselersetzung aus Sulfat wurde ein Niederschlag erhalten, dem viel überschüssiges Cantharidin beigemischt war. Als der Versuch gemacht wurde, durch Zerlegung von möglichst neutralem Aluminiumchlorid mittelst der Kaliumverbindung des Cantharidins dies Salz reiner zu gewinnen, wurde innerhalb 24 Stunden ein Niederschlag erlangt, der nur reines Cantharidin enthielt. Erst nach längerem Stehen (die Flüssigkeit enthielt Ueberschuss der Kaliumverbindung des Cantharidins) lieferte das Filtrat vom erstbezeichneten Niederschlage einen anderen krystallinischen Absatz, in dem 98% Cantharidin vorhanden war. Auch hier befand sich mechanisch beigemishtes Cantharidin. (Das gewöhnliche Salz muss 75% liefern).

Chromverbindung. Da die Fällung von (überschüssigem) Chromalaun mittelst der Kaliumverbindung bisher kein befriedigendes Resultat geliefert hatte, so wurde jetzt die Darstellung durch Wechselersetzung des Chromidnitrates bei Ueberschuss der Kaliumverbindung versucht. Auch hier zeigten sich die früher beobachteten Farbenerscheinungen, die für einen Uebergang des Chromidsalzes in die grüne Modification sprechen, und auch hier bildete sich nach 24stündigem Stehen ein Sediment, welches aus grünen, meist treppenartig zusammengelagerten Krystallblättchen und weissen säulenförmigen Krystallen bestand. Letztere wurden als beigemishtes Cantharidin, erstere als die neu gebildete Chromverbindung gedeutet. Eine Trennung beider mittelst Chloroform war nicht ausführbar, da auch die grünen Krystalle leicht vom Chloroform gelöst wurden. Die Lösung in Chloroform war tief grün gefärbt. (Chromidnitrat ist in Chloroform unlöslich).

Kupferverbindung. Es war früher beobachtet, dass beim Zumischen einer Lösung des Kaliumsalzes zu einer wässrigen Lösung von überschüssigem Kupferacetat kein Nieder-

schlag; sondern (wahrscheinlich) eine in Wasser lösliche Doppelverbindung des cantharidinsäuren und essigsäuren Kupfers entsteht. Der Versuch wurde jetzt in der Weise modificirt, dass Kupferacetat zu reichlichem Ueberschuss einer Lösung des Kaliumsalzes gebracht wurde. Die Mischung setzte nach 24stündigem Stehen kleine hellblaue Krystalle (I.) ab. 0,4045 Gr. derselben gaben 0,2283 Gr. Cantharidin, 0,0650 Gr. Kupfersulfuret = 0,0550 Gr. Oxyd und 0,3208 Gr. Kaliumplatinchlorid = 0,0617 Gr. Kali. Daraus berechnet sich die Zusammensetzung dieses Niederschlages zu 65,44% Cantharidin, 13,60% Kupferoxyd, 15,25% Kali, 6,71% Wasser.

Wir halten diese Verbindung für ein Doppelsalz aus einem Mol. des schon früher beschriebenen Kupfersalzes und zwei Mol. des Kaliumsalzes. Eine solche würde 65% Cantharidin, 13% Kupferoxyd, 15% Kali und 5,9% Wasser liefern müssen.

Zum Filtrate von diesem Niederschlage wurde ein weiterer Zusatz von Kupferacetatsolution gemacht. Auch hier bildete sich innerhalb 24 Stunden ein krystallinischer Niederschlag (II), dessen Zusammensetzung, abgesehen von einer kleinen Beimengung der Kaliumverbindung, mit dem früher dargestellten gewöhnlichen Kupfersalze übereinstimmt. 0,5908 Gr. lieferten 0,3482 Gr. Cantharidin (58,94%), 0,1845 Gr. Kupfersulfuret = 0,1556 Gr. Oxyd (26,00%), 0,0468 Gr. Kaliumplatinchlorid = 0,0090 Gr. Kali (1,52%) und 0,0780 Gr. Wasser (13,54%).

Als endlich vom Filtrate zum Niederschlage (II) ein geringer Ueberschuss von Kupferacetat gegeben wurde, lieferte dieses noch einmal Krystalle, welche sich von den vorigen im Wesentlichen nur durch reichlicheren Gehalt an Wasser unterschieden (ca. 15 Mol.). Sie lieferten 34,55% Cantharidin, 17,46% Kupferoxyd, 0,21% Kali und 47,78% Wasser.

Wir würden demnach beim Kupfer zu unterscheiden haben: erstens das gewöhnliche Salz $(C^5 H^6 O)^2 \left. \begin{array}{l} H^2 \\ Cu \end{array} \right\} 0\ 4$, welches mit resp. $1\frac{1}{2}$ Mol. und 15 Mol. Krystallwasser dar-

gestellt worden, dann eine Doppelverbindung desselben

$$\left. \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ (\text{C}^5 \text{H}^6 \text{O})^2 \\ \text{Cu} \end{array} \right\} \text{O}^4 + 2 \left. \begin{array}{c} \text{H} \\ (\text{C}^5 \text{H}^6 \text{O}) \\ \text{K} \end{array} \right\} \text{O}^2), \text{ endlich wahrschein-}$$

lich eine Doppelverbindung desselben mit Kupferacetat, deren Zusammensetzung bisher noch nicht ermittelt werden konnte.

Die Silberverbindung, welche wir früher der Analyse unterworfen hatten, war bei Ueberschuss von Silbernitrat dargestellt worden. Sie enthielt, wie wir uns nachträglich überzeugt haben, mechanisch beigemengtes Cantharidin. In einer Probe der Verbindung, welche bei geringem Ueberschuss von Silbernitrat dargestellt war, fanden wir 4,02% mechanisch beigemengtes Cantharidin, welches durch Chloroform ausgezogen werden konnte. Im Uebrigen besass dieser Niederschlag eine Zusammensetzung, die auf das Vorhandensein eines Salzes

von der Formel $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}^5 \text{H}^6 \text{O} \\ \text{Ag} \end{array} \right\} \text{O}^2 + \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$ schliessen lässt.

0,7540 Gr. des Niederschlages gaben 0,0303 Gr. mechanisch beigemengtes Cantharidin (4,02%) und 0,2978 Gr. gebunden gewesenes (39,50%), ferner 0,4530 Gr. Silberchlorid = 0,3662 Gr. Oxyd (48,57%), 0,0586 Gr. Wasser (7,76%) und endlich 0,0056 Gr. Kaliumplatinchlorid = 0,0011 Gr. Kali (0,15%). Obige Formel hätte eine Ausbeute von 40,55% gebundenen Cantharidin, 47,98% Silberoxyd und 7,45% Wasser verlangt.

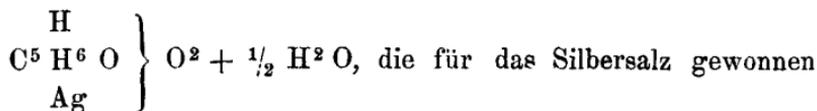
Ein bei grösserem Ueberschuss von Silbernitrat dargestellter Niederschlag kann mitgefälltes Silbernitrat in nicht unbeträchtlicher Quantität enthalten. Wir fanden in einem solchen einmal nur 30,6% Cantharidin und 50,5% Silberoxyd.

Versucht man das Salz bei Ueberschuss der Kaliumverbindung darzustellen, so kann leicht etwas dieses letzteren mit in den Niederschlag gelangen, aus 0,7480 Gr. eines bei Ueberschuss der Kaliumverbindung dargestellten Niederschla-

ges erhielten wir 0,3460 Gr. Cantharidin *) (46,26%), 0,4460 Gr. Silberchlorid = 0,3500 Gr. Oxyd (46,79%), 0,0187 Gr. Kaliumplatinchlorid = 0,0036 Gr. Kali (0,48%) und 0,484 Gr. Wasser (6,47%).

Bei einer anderen Probe eines bei geringerem Ueberschusse der Kaliumverbindung dargestellten Niederschlages wurden 45,0% Cantharidin u. 44,3% Silberoxyd abgeschieden.

Man würde hiernach bei der Darstellung des Silbersalzes aus der Kaliumverbindung und Silbersalpeter wohl am besten beide in äquivalenten Verhältnissen oder doch nur bei geringem Ueberschuss des letzteren anwenden, muss aber auf jeden Fall dem Niederschlage etwa vorhandenes freies Cantharidin durch Chloform entziehen. Die Formel



wurde, entspricht den Erwartungen, welche man, von der Kalium- und Natriumverbindung ausgehend, hegen durfte.

Mittheilungen über das Saftsteigen in den Bäumen zur Frühjahrszeit.

Von Dr. A. Beyer. **)

Seit Veröffentlichung meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand (Chem. Ackersmann 1865. 1. Heft, auch Arch. d. Pharm. II. R. 123. Bd. S. 84) bin ich wiederholt bemüht gewesen, zur Zeit, wo das Material dazu geboten war, weitere Studien zu machen, zu denen der nahe Wald in Tharand reichliche Gelegenheit darbot.

Es waren mehrfache Gesichtspunkte, von denen aus diese eigenthümliche Erscheinung der in so ungeheurer Masse gesteigerten Saftbewegung zu betrachten war und welche die chemischen Untersuchungen fruchtbringend erscheinen liessen.

*) Leider ist hier das mechanisch beigemengte Cantharidin nicht besonders bestimmt worden.

**) Als Separatabdruck aus dem Chem. Ackersmann Nr. 1. 1867 vom Herrn Verfasser mitgetheilt.