

oder $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{---} \text{COOH}$ gebildet werden. Von diesen drei

möglichen Formeln kommt die letztere, weil freie Kohlenstoffaffinitäten enthaltend, vor der Hand kaum in Betracht; die zweite würde zu wenig den Eigenschaften der Crotonsäure entsprechen; die leichte Additionsfähigkeit derselben Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Brom und Chlor u. s. w. gegenüber, liesse sich nicht gut erklären. Es bleibt also nur die erste als einzige mit der Bildungsweise und den Eigenschaften der Crotonsäure vereinbare Formel bestehen.

Ausser Crotonsäure bildet sich bei der Reaction des alkoholischen Kalis auf α -Brombuttersäure in geringerer Menge eine nicht erstarrende, bei etwa 212—220° siedende, ölige Flüssigkeit, welche α -Aethoxybuttersäure $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ zu sein scheint, deren Untersuchung wir aber wegen zu geringen Materials noch nicht genau ausführen konnten.

Wir beabsichtigen, die Wirkung des alkoholischen Kalis auch auf die α -Bromisobuttersäure und auf gebromte Valeriansäuren auszu dehnen, und hoffen im erstern Falle zur Synthese der Methacrylsäure von Frankland und Duppa, im letzteren Falle zu einer Angelikäsäure zu gelangen.

Stuttgart, 1. chem. Laborat. d. Polytechnikums.

167. E. v. Gorup-Besanez: Ueber Ostruthin, einen neuen krystallisirbaren Pflanzenbestandtheil.

(Eingegangen am 13. April.)

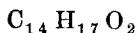
In der Absicht, das Peucedanin einem näheren Studium zu unterwerfen und auf Grund der bisherigen Angaben seine Identität mit Wackenroder's Imperatorin voraussetzend, versuchte ich, aus der Meisterwurzel (von einer sehr zuverlässigen Quelle, Hrn. Hofapotheker Fuchs in Kempten, bezogen) Peucedanin in grösserer Menge darzustellen, erhielt aber statt dessen einen Körper, welcher in Zusammensetzung und Eigenschaften von dem Peucedanin Erdmann's und Bothe's so sehr abweicht, dass von Identität beider nicht die Rede sein kann. So lange übrigens der Grundsatz gilt, dass Identität gleiche Eigenschaften voraussetzt, kann derselbe auch nicht das Imperatorin Osann's und Wackenroder's sein, wie sich aus der Vergleichung der Eigenschaften beider ergeben wird. Ich schlage daher bis auf Weiteres für den neuen Körper den Namen Ostruthin vor.

Ich gewann das Ostruthin aus der Meisterwurzel mittelst eines Verfahrens, welches mit dem von Schlatter und Bothe bei der

Darstellung des Peucedanins aus Peucedanumwurzel befolgten im Wesentlichen übereinstimmte; seine Reinigung war aber mit so grossen Schwierigkeiten und Verlusten verknüpft, dass ich aus 50 Pfund Imperatoriawurzel nur eben so viel chemisch reines Ostruthin erhielt, um durch mehrere Analysen seine Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen und seine wichtigsten Eigenschaften zu studiren.

Die zerkleinerten Wurzeln wurden partienweise mit heissem Weingeist von 80° digerirt, die erhaltenen dunkelbraunen Auszüge gesammelt und durch Destillation vom überschüssigen Weingeist befreit. Der noch ziemlich dünnflüssige Destillationsrückstand erstarrte nach dem Abkühlen zu einer zähen, braunen, vogelleimartigen Masse, welche auch nach längerem Stehen durchaus keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Da auf diese Weise Nichts zu erreichen war, wurde die Masse mit Aether, dem etwas Ligroïn zugesetzt war, ausgezogen, der ätherische Auszug filtrirt und mit so viel Ligroïn versetzt, bis sich starke Trübung einstellte. Nach kurzem Stehen setzte sich nun am Boden des Gefässes eine braune, amorphe Masse ab, und die davon abgossene heller gewordene Lösung schied, der freiwilligen Verdunstung überlassen, reichlich gelbgefärbte rhombische Krystalle ab, die aber von einem hochgelben schmierigen Oele durchsetzt waren. Sie wurden auf ein Saugfilter geworfen, mit nicht zuviel kaltem Aether gewaschen und dann auf Gypsplatten gestrichen, wodurch sie von dem schmierigen Oele grösstentheils befreit werden konnten; aber auch durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, aus Aether und in der Weise, dass man die alkoholische Lösung bis zur Trübung mit Wasser vermischte, gelang es nicht, den Körper vollkommen rein zu erhalten. Die theilweise sehr wohl ausgebildeten rhombischen Krystalle waren immer grünlichgelb gefärbt und gaben bei der Analyse und bei der Bestimmung des Schmelzpunktes Resultate, welche ganz unzweifelhaft auf eine Verunreinigung hinwiesen. Völlig rein erhielt ich den Körper, indem ich ihn in sehr verdünnter Kalilauge löste, die Lösung mit Kohlensäuregas bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction sättigte, das sich nun schneeweiss ausscheidende Ostruthin auf einem Filter sammelte, sorgfältig auswusch, sodann auspresste, trocknete, in Alkohol von 80° löste und die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzte. Nach einiger Zeit war die Flüssigkeit mit haarfeinen, seideglänzenden, schneeweissen Nadeln erfüllt, welche sich auf dem Filter beim Trocknen ähnlich dem Tyrosin oder Cholesterin plattenförmig verfilzten.

So dargestellt, besass das Ostruthin alle Kennzeichen chemischer Reinheit, erwies sich stickstofffrei und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche in der empirischen Formel



ihren annäherndsten und einfachsten Ausdruck finden, wie die nach-

stehende Zusammenstellung der berechneten mit dem Mittel der in sechs Analysen gefundenen Werthe ergibt:

		Berechnet.		Mittel aus sechs Analysen.
Kohlenstoff	14 At.	168	77.42	77.06
Wasserstoff	17 -	17	7.83	7.93
Sauerstoff	2 -	32	14.75	15.01
		217	100.00	100.00

(Max. des Kohlenstoffes 77.52 pCt., Minim. 76.6 pCt.,
Max. des Wasserstoffes 8.21 - Minim. 7.74 -)

Die von mir festgestellten Eigenschaften des Ostruthins sind folgende: Weisse, seideglänzende, haarfeine Nadeln oder, aus alkoholischer oder ätherischer Lösung bei der freiwilligen Verdunstung sich ausscheidend, wasserklare, grössere, rhombische Krystalle (zuweilen schöne Rhombenoctaëder), völlig geruchlos, nahezu geschmacklos (auch in weingeistiger Lösung); auf Platinblech an der Luft erhitzt, schmilzt es, bräunt sich, fängt Feuer, verbrennt mit leuchtender, russender Flamme und hinterlässt eine glänzende, bei weiterem Erhitzen ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Das Ostruthin schmilzt bei 115° und erstarrt wieder bei 91°, zunächst zu einer durchscheinend wachsartigen, dann strahlig krystallinischen Masse. In einer Glasröhre über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bräunt es sich, zersetzt sich unter Bildung eines brenzlichen Oels und unter Entwicklung unangenehm aromatisch riechender Dämpfe. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, nur spurenweise löslich in kochendem, in welchem es zusammensintert, ohne zu schmelzen, leicht löslich auch in kaltem Alkohol von 80°. Die alkoholischen Lösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, sind völlig ungefärbt, fluoresciren aber auch im verdünntesten Zustande schön himmelblau; versetzt man sie aber mit einigen Tropfen Wasser, so zeigen sie prachtvolle blaue Fluorescenz in einem nur mit der des Aesculins vergleichbaren Grade. Auch sehr concentrirte alkoholische Lösungen ergeben keine Circumpolarisation. Vermischt man alkoholische Lösungen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, so erfüllt sich die Flüssigkeit sehr bald mit haarfeinen Nadeln von Ostruthin. In Aether löst es sich ebenfalls leicht auf, wenig aber in Petroleumäther und in Benzol. Wasser, dem einige Tropfen Kali- oder Natronlauge zugesetzt sind, löst es ebenfalls leicht. Die Lösungen sind gelb gefärbt, fluoresciren blau, wengleich schwach, und es wird aus ihnen schon durch Einleiten von Kohlensäure das Ostruthin gefällt. Auch in kaustischem Ammoniak löst sich das Ostruthin, leichter beim Erwärmen, zur blassgelben, deutlich fluorescirenden Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte nahezu farblos; aus dieser Lösung wird es durch Wasser, wie es scheint, unverändert wieder ausgeschieden. Mässig concentrirte Salpetersäure ist in der

Kälte ohne bemerkbare Einwirkung, beim Erwärmen löst sich das Ostruthin auf, die Säure färbt sich gelb, es entwickelt sich Untersalpetersäure, und beim Vermischen mit Wasser fällt ein citronengelber Niederschlag, wahrscheinlich ein Nitrokörper.

Durch längeres Kochen mit weingeistiger Kalilösung wird es zer setzt. Die Lösung färbt sich braun, und verdünnte Schwefelsäure fällt daraus ein amorphes Harz; Angelicasäure wird dabei nicht gebildet. — Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus, so namentlich nicht, um zu prüfen, ob das Ostruthin zur Classe der Glykoside zu zählen sei, was jedoch angesichts des hohen Kohlenstoffgehaltes desselben und seiner völligen Unlöslichkeit in Wasser wenig wahrscheinlich ist.

Bei der Reinigung des Ostruthins durch Auflösung in sehr verdünnter Kalilauge und Ausfällung durch Kohlensäure blieb ein Körper in Lösung, der sich daraus durch Essigsäure ausfällen liess. Er verhielt sich im Allgemeinen dem Ostruthin nicht unähnlich; seine Lösungen reagirten aber deutlich sauer und zeigten nicht die geringste Fluorescenz. Bei einer Analyse erwies er sich bedeutend kohlenstoffärmer und wasserstoffreicher. Jedenfalls war er nicht rein, und zur Reinigung reichte seine Menge nicht aus.

Der leichteren Uebersicht halber stelle ich die differentiellen Charactere des Imperatorins von Osann und Wackenroder, des Peucedanins von Schlatter, Bothe und O. L. Erdmann und meines Ostruthins tabellarisch zusammen.

Imperatorin v. Osann und Wackenroder.	Peucedanin von Schlatter, Bothe und Erdmann.	Ostruthin.
Dicke, scharfkantige, harte, rhombische Säulen od. seideglänzende Blättchen.	Weisse, leichte, büschelförmig vereinigte Prismen.	Feine, weisse, seideglänzende Nadeln.
Brennend scharf schmeckend.	Brennend und kratzend schmeckend.	Geschmacklos.
Schmilzt bei $+75^{\circ}$ C.	Schmilzt bei $+60^{\circ}$ C.	Schmilzt bei $+115^{\circ}$ C.
Schwierig löslich in kaltem Weingeist von 80° .	Schwierig löslich in kaltem Weingeist von 80° . Die Lösungen gelb gefärbt.	Leicht löslich in kaltem Alkohol von 80° . Die Lösungen fluoresciren und sind farblos.
Löslich in Aether.	Löslich in Aether und in Petroleumäther.	Löslich in Aether, wenig löslich in Petroleumäther.
Unlöslich in Ammon, wenig löslich in verdünntem Kali	Löslich in heissem Ammon und verdünntem Kali.	Löslich in kaltem Ammon und verdünntem Kali.

Die aus den Analysen von O. L. Erdmann und Bothe berechnete Formel für das Peucedanin $C_{24}H_{24}O_6$ verlangt 70.58 pCt. Kohlenstoff und 5.88 pCt. Wasserstoff, demnach Werthe, welche den für das Ostruthin gefundenen sehr ferne stehen. Das Imperatorin Wackenroder's wurde von diesem Chemiker nicht analysirt, und es findet sich in der gesammten Literatur auch sonst keine Analyse desselben angegeben. Angesichts dieser Verhältnisse liegt es nahe, die Frage aufzuwerfen, worauf sich denn die in alle Lehr- und Handbücher übergegangene Angabe: Peucedanin und Imperatorin seien identisch, stützt. In Gmelin's Handb. VI. 4. Aufl. S. 83 lässt der Wortlaut: „R. Wagner wies die Identität von Wackenroder's Imperatorin mit dem von Schlatter entdeckten Peucedanin nach“ — an Bestimmtheit Nichts zu wünschen übrig und nicht ahnen, dass die einzige Stütze dieses Satzes eine Stelle aus einer im Journal für pract. Chemie Bd. LXI, S. 504, also im Jahre 1854, abgedruckten brieflichen Mittheilung R. Wagner's an O. L. Erdmann ist, die folgendermassen lautet: „Aus meiner Untersuchung der chemischen Bestandtheile einiger Umbelliferen kann ich Ihnen bis jetzt folgende Thatsachen mittheilen. Das Peucedanin ist identisch mit dem Imperatorin Die Identität des Peucedanins mit dem Imperatorin habe ich nachgewiesen durch völlige Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, durch Uebereinstimmung der chemischen Zusammensetzung und durch Uebereinstimmung der Zersetzungsproducte. Beim Verseifen mit weingeistiger Kalilösung geben nämlich beide Körper angelicasaures Kali und Oreoselon In einigen Wochen hoffe ich Ihnen das Nähere mittheilen zu können.“

In der That durfte man eine baldige nähere Darstellung und analytische Begründung dieser interessanten Angaben wohl erwarten. Eine solche ist aber auch heute nach zwanzig Jahren nicht erfolgt und steht demnach wohl kaum länger in Aussicht. Jedenfalls wird man zugestehen müssen, dass die Fundamente, auf welchen die Lehre von der Identität des Peucedanins und Imperatorins ruht, ziemlich unsichere sind, sowie dass eine Wiederaufnahme des Studiums beider Körper an der Zeit ist. Eine solche behalte ich mir vor.

In der Reindarstellung des Ostruthins und in der Ausführung der Analysen wurde ich von den Herren D. D. v. Rad, S. Pfaff und Heut auf das Wirksamste unterstützt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Universitätslaborium in Erlangen, 11. April 1874.