

Über das Scoparin

(I. Abhandlung)

von

Guido Goldschmiedt und **Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1893.)

Das Scoparin wurde im Jahre 1851 von Stenhouse¹ in den wässerigen Auszügen von *Spartium scoparium* entdeckt, in welchen es neben Spartein vorkommt. Stenhouse beschreibt eine Darstellungsmethode des neuen Körpers, gibt sein Verhalten gegen Lösungsmittel an; er beobachtet ferner, dass die Verbindung durch Kochen mit zur Lösung ungenügenden Mengen Alkohol, in einen »anscheinend allotropischen« Zustand übergeht, und gibt noch mehrere Reactionen an, ohne auf die Natur der dabei entstehenden Körper einzugehen.

Die Analysen, die Stenhouse ausführte, ergaben für dasselbe die Formel $C_{21}H_{22}O_{10}$. Er schliesst seine Mittheilung mit den Worten: »Aus der obigen Beschreibung der Eigenschaften des Scoparins geht hervor, dass es unter die sehr zahlreiche Classe von Farbstoffen gehört, welche, wenn sie überhaupt irgend einen bestimmten chemischen Charakter besitzen, nur als sehr schwache Säuren anzusehen sind.«

Ausser der Arbeit Stenhouse's findet sich in der Literatur nur eine kurze Notiz von Hlasiwetz² über das Scoparin, worin dieser Forscher mittheilt, dass bei der Zersetzung desselben durch schmelzendes Kali als Endproducte Phloroglucin und Protocatechusäure erhalten werden.

¹ Annalen der Chemie und Pharmacie, 78, S. 15 u. ff.

² Ebenda, 138, S. 190.

Hlasiwetz meint, das Scoparin gehöre in die Quercetin-
gruppe.

Es standen uns zur Darstellung des Scoparins zunächst $1\frac{1}{2}$ kg¹ des Verdampfungsrückstandes des wässerigen Extractes der Pflanze zur Verfügung, aus welchem wir nach der Vorschrift von Stenhouse 30 g des krystallisirten Scoparins gewinnen konnten.

Später haben wir aus der Fabrik des Herrn E. Merck in Darmstadt ein als Rohscoparin bezeichnetes Präparat erhalten, welches aus grünlich-schwarzen, körnigen Massen bestand, die in nachfolgend beschriebener Weise gereinigt, 60—65%₀ reines krystallisirtes Scoparin ergaben.

Das Merck'sche Präparat wurde, da es von Wasser schwer benetzt wird, im fein gepulverten Zustande mit Alkohol befeuchtet und dann in siedendes Wasser eingetragen; nach längerem Kochen wurde vom ungelöst Gebliebenen filtrirt.

Die Lösung, welche dunkelgelb gefärbt ist, erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichweissen Gallerte, die stellenweise noch mit dunkler gefärbten Partien durchsetzt ist. Die Gallerte wurde auf ein Leinwandfilter geworfen, die Flüssigkeit durch Auswinden entfernt, und der feuchte Filterrückstand abermals in kochendem Wasser gelöst. Es bleibt nur eine geringe Menge eines schwärzlichen Pulvers ungelöst, welches durch Filtration der noch heissen Flüssigkeit entfernt wurde; die sich nun beim Erkalten ausscheidende Gallerte ist viel homogener gefärbt, als die erste Ausscheidung.

Nach nochmaliger gleichartiger Behandlung der Gallerte erhält man eine fast weisse gelatinöse Ausscheidung, die mit kaltem Wasser gewaschen, abfiltrirt, gepresst und auf Filtrirpapier an der Luft ausgetrocknet, eine spröde, amorphe, bräunliche, grünstichige Masse darstellte, die nun im Vacuum bei 100° getrocknet wurde.

Der Rückstand von dem ersten Extracte, abermals mit Wasser erschöpfend gekocht, gab sofort beim Erkalten der

¹ Dieses Materiale wurde mir von meinem Freunde Herrn Dr. Oscar Bernheimer überlassen, welcher dasselbe gelegentlich der Darstellung von Spartein als Nebenproduct erhalten hatte. Goldschmiedt.

Lösung rein gelbe Gallerten von durchaus homogenem Aussehen, die sofort getrocknet werden konnten; der von dieser Extraction gebliebene schwarze Rückstand gab an kochendes Wasser nur noch sehr geringe Mengen ab; derselbe war in Kalilauge leicht mit dunkelbrauner Farbe löslich; beim Ansäuern mit Essigsäure wird aus dieser Lösung eine schwarzbraune Gallerte abgeschieden, welche getrocknet etwa 12⁰/₁₀₀ des angewandten Rohmaterials ausmachte; dieselbe wurde, als unbrauchbar zur weiteren Verarbeitung, beseitigt.

Die sämtlichen wässrigen Filtrate von den Gallerten wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und lieferten noch eine geringe Quantität Gallerte, die getrocknet und mit den übrigen gemeinsam weiter verarbeitet wurde.

Die getrockneten Massen wurden zunächst mit 96⁰/₁₀₀ Alkohol gekocht; es geht hierbei nur ein Theil in Lösung, während der Rest augenscheinlich in die bereits von Stenhouse beobachtete schwer lösliche Modification übergeht.

Aus der Lösung scheidet sich, nach vorangegangener Concentration, Scoparin zum Theil in kleinen, gelben Nadelchen ab, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind; ein Theil scheidet sich aber an den Gefässwänden als dunkler gefärbte, amorphe, klebrige Masse ab, die aber bei nochmaliger Krystallisation aus Alkohol ebenfalls zum grössten Theile rein und krystallisirt erhalten werden können.

Die durch das Kochen mit Alkohol unlöslich gewordenen Antheile wurden in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Essigsäure als Gallerte wieder abgeschieden und nach abermaliger Krystallisation aus Alkohol ebenfalls in der beschriebenen krystallisirten Form erhalten.

Nachdem bei der Analyse der krystallisirten Substanz festgestellt worden war, dass dieselbe ungefähr 17⁰/₁₀₀ Krystallwasser enthalte, lag es nahe zu vermuthen, dass die Abscheidung der amorphen Massen bei Anwendung verdünnteren Alkohols zu vermeiden sein werde. In der That gelingt dies leicht bei der Krystallisation aus 70⁰/₁₀₀ Alkohol, welcher auch den Vortheil hat, dass die Bildung der unlöslichen Modification leicht vermieden werden kann, da die Gallerten in dem verdünnteren Alkohol viel leichter löslich sind.

Allerdings kommt schliesslich aus den letzten Mutterlaugen, welche nur mehr wenig Alkohol enthalten, das Scoparin nicht mehr krystallisirt zur Abscheidung, sondern nur im gelatinösen Zustande; es müssen daher diese letzten Ausscheidungen nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Wir hatten öfters Gelegenheit, zu beobachten, dass concentrirte Lösungen in starkem Alkohol sehr rasch zu Gallerten erstarrten; wenn man aber diese Gallerten mit etwas Wasser verrührt, so werden sie allmählig krystallinisch.

Das Präparat, welches wir auf diese Weise erhielten, besteht aus gelblichen, seidenglänzenden, verfilzten, sehr zarten Nadelchen, deren Schmelzpunkt nicht genau angegeben werden kann, weil die Substanz sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung zersetzt. Die Temperatur der Verflüssigung ist innerhalb gewisser Grenzen, wie in allen ähnlichen Fällen von der Raschheit des Erhitzens abhängig. Als niederster Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen wurde 202° , als höchster bei raschem Anwärmen 219° beobachtet; in allen Fällen findet aber schon vor dem Schmelzen Sintern der Substanz statt.

Bei der Analyse der Substanz sind wir anfangs Schwierigkeiten begegnet, und wir haben eine grosse Anzahl von Bestimmungen ausführen müssen, ehe wir zu constanten Zahlen kamen.

Dieser Misserfolg dürfte durch verschiedene Umstände veranlasst worden sein.

Zunächst haben wir, im Vertrauen auf die Angabe Stenhouse's, dass die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz bei 100° keinen Gewichtsverlust erleide, unseren Körper für die Analyse nur im Vacuum getrocknet.

Thatsächlich ist diese Angabe aber nicht ganz richtig, indem im Vacuum getrocknete Substanz bei 100° noch etwa 1% an Gewicht verliert, was bei der Zusammensetzung des Körpers im Kohlenstoffgehalte schon eine Differenz von 0.5 bis 0.6% bewirkt. Ausserdem ist aber das Scoparin schwer verbrennlich und man erhält desshalb leicht zu kleine Kohlenstoffzahlen. Die nachstehend aufgeführten Analysen wurden desshalb im Bajonetterohr ausgeführt.

Bei der Analyse von bei 110° getrocknetem Scoparin erhielten wir folgende Werthe:

- I. 0·2007 g Substanz gaben 0·4202 g Kohlensäure und 0·0876 g Wasser.
 II. 0·2176 g Substanz gaben 0·4532 g Kohlensäure und 0·0948 g Wasser.
 III. 0·2342 g Substanz gaben 0·4878 g Kohlensäure und 0·1013 g Wasser.
 IV. 0·2211 g Substanz gaben 0·4613 g Kohlensäure und 0·0947 g Wasser.
 V. 0·2334 g Substanz gaben 0·4853 g Kohlensäure und 0·1070 g Wasser.
 VI. 0·2684 g Substanz gaben 0·5640 g Kohlensäure und 0·1110 g Wasser.
 VII. 0·2020 g Substanz gaben 0·4210 g Kohlensäure und 0·0862 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	57·10	56·80	56·80	57·01	56·70	57·31	56·84
H	4·85	4·84	4·80	4·75	5·09	4·59	4·74

Nur im Vacuum getrocknete Substanz ergab hingegen beispielsweise nachstehende Werthe:

0·2093 g Substanz gaben 0·4345 g Kohlensäure und 0·0982 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	56·61
H	5·21

Aus dem Mittelwerthe obiger Analysen leitet sich demnach die einfachste Formel C_2H_2O ab.

¹ Die Analysen beziehen sich auf Präparate aus beiden Bezugsquellen und auf verschiedene Fractionen derselben. Um die Wasserstoffzahlen genau zu erhalten, wurde das gefüllte Bajonetterohr vor der Verbrennung im Luftbade auf 110° erhitzt und gleichzeitig ein langsamer Luftstrom durchgeleitet.

	Mittel	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10}$
C	56·94	57·14
H	4·81	4·76

Das Moleculargewicht des Scoparins wurde auf kryoskopischem Wege im Eykman'schen Depressimeter bestimmt. Als Lösungsmittel diente synthetisches Phenol, und wurde die Constante 76 in Rechnung gestellt.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{20}H_{20}O_{10}$
1.	13·255	0·1882	1·419	0·26	415	} 420
2.	13·255	0·4570	3·488	0·62	414	

Aus den mitgetheilten analytischen Belegen geht hervor, dass die Formel des Scoparins thatsächlich $C_{20}H_{20}O_{10}$ ist, demnach um CH_2 weniger enthält als die Stenhouse'sche Formel verlangt.

Im Procentgehalt unterscheiden sich die beiden in Betracht kommenden Formeln wesentlich, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich.

	$C_{20}H_{20}O_{10}$	$C_{21}H_{22}O_{10}$
C	57·14	58·06
H	4·76	5·07

Wir haben lange Anstand genommen, uns mit Rücksicht auf die von Stenhouse gefundenen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen für die nun aufgestellte Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ zu entscheiden, weil die Substanz schwer verbrennlich ist, und wir die Möglichkeit zu niedriger Kohlenstoffzahlen trotz der Übereinstimmung unserer Analysen berücksichtigen mussten; dies um so mehr, als wir selbst bei einzelnen Fractionen unseres Präparates für Kohlenstoff auch eine etwas höhere Procentzahl fanden.

Da aber die reinsten Präparate mit grösster Sorgfalt, im Bajonetterohr mit Kupferoxyd gemischt, verbrannt, die obigen

Werthe lieferten, und die nachstehend zu beschreibenden Derivate sich ebenfalls ihrer Zusammensetzung nach von dieser Formel in einfacher Weise ableiten lassen, nicht aber von der Stenhouse'schen, sind wir wohl berechtigt, diese als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung des Scoparins anzusehen.

Wir bemerken überdies, dass Stenhouse bei seiner reinsten Substanz den niedersten Kohlenstoffgehalt fand (57.53%).

Es ist in der That nach unseren Erfahrungen nothwendig, das wiederholt aus Wasser umkrystallisirte gelatinöse Scoparin noch mehrmals aus Weingeist umzukrystallisiren, um ein absolut reines Präparat zu erhalten.

Stenhouse sagt über den Wassergehalt des krystallisirten Scoparins nichts, und scheint daher denselben übersehen zu haben.

Wie aus nachstehenden Bestimmungen hervorgeht, scheint dasselbe 5 Moleküle Krystallwasser zu enthalten.

Beim Liegen an der Luft verwittert jedoch das Präparat langsam, und gibt einen geringen Theil des Krystallwassers ab, wesshalb die Bestimmungen etwas zu kleine Procentzahlen ergaben.

Bei 100° verliert es sein Krystallwasser bis auf einen kleinen Rest, der sehr schwer bei dieser Temperatur, aber leicht schon bei 105° entweicht.

Die scharf getrocknete Substanz ist hygroskopisch.

- I. 1.0915 g lufttrockener Substanz (nach mehrstündigem Liegen gewogen) erlitten bei 105° einen Gewichtsverlust von 0.1867 g .
- II. 0.2847 g lufttrockener Substanz erlitten bei 105° einen Gewichtsverlust von 0.0867 g .
- III. 0.3569 g (nach eintägigem Liegen an der Luft gewogen) erlitten bei 105° einen Gewichtsverlust von 0.0580 g .
- IV. 0.2456 g erlitten bei 105° einen Gewichtsverlust von 0.0408 g .
- V. 0.4515 g Substanz (nach zweitägigem Liegen an der Luft gewogen) erlitten einen Gewichtsverlust von 0.0735 g .
- VI. 0.3030 g Substanz (nach vierzehntägigem Liegen an der Luft gewogen) erlitten einen Gewichtsverlust von 0.0472 g .

VII. 0·2399 g Substanz (nach vierzehntägigem Liegen an der Luft gewogen) erlitten einen Gewichtsverlust von 0·0379 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
H ₂ O	17·10	16·86	16·26	16·69	16·28	15·57	15·80

Berechnet für C₂₀H₂₀O₁₀

+5 H₂O +4½ H₂O

H₂O 17·64 16·16

Im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknet, verlor die Substanz V 15·60% an Gewicht.

Es wurde schliesslich zur Controle der Formel und auch zum Nachweis, dass der Gewichtsverlust durch entweichendes Wasser und nicht durch Alkohol bewirkt wird, eine Analyse der wasserhältigen Substanz ausgeführt, welche aber, wie eine gleichzeitig ausgeführte Wasserbestimmung desselben Präparates ergab, bereits durch Verwitterung etwas Krystallwasser verloren hatte, wesshalb der Kohlenstoff etwas zu hoch, der Wasserstoff etwas zu niedrig gefunden wurde.

Jedenfalls ist durch die nachstehend aufgeführte Analyse festgestellt, dass die Substanz mit Wasser und nicht mit Alkohol krystallisirt.

0·1997 g Substanz gaben 0·3536 g Kohlensäure und 0·0984 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₁₀	
		+4½ H ₂ O	+5 H ₂ O
C	48·29	47·90	47·06
H	5·47	5·79	5·80

Das Scoparin ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, wir haben aber aus wässriger Lösung die von Stenhouse beobachtete Abscheidung krystallisirter Substanz nie wahrnehmen können.

Es löst sich leichter in mässig verdünntem, als in absolutem Alkohol, es ist unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid ruft sowohl in der alkoholischen, als auch in der wässerigen Lösung des Scoparins eine anfänglich violettbraune, bald aber dunkelbraun werdende Färbung hervor. Durch Zusatz von Natriumcarbonat geht dieselbe in Gelbbraun über, ohne dass die Abscheidung eines Niederschlages wahrnehmbar wäre.

Auch die feste Substanz erfährt durch Eisenchloridlösung dieselbe Färbung.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reducirt; letztere unter Spiegelbildung. Das Scoparin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, wird aber aus der Lösung durch Wasser nicht wieder abgeschieden.

Versuche zur Bestimmung des Sättigungsvermögens des Scoparins.

In Alkalien löst sich Scoparin mit intensiv gelber Farbe, dessgleichen, wenn auch schwieriger, in Carbonatlösungen unter Kohlensäureentwicklung; durch Säuren wird es im gelatinösen Zustande aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden.

Salze in krystallisirter Form zu isoliren, gelingt nicht; nur beim Übersättigen einer alkoholischen Lösung mit concentrirtem alkoholischem Kali scheint eine krystallisirte Verbindung ausgesalzen zu werden, die aber beim Waschen mit Alkohol in Lösung geht. Versuche, das Sättigungsvermögen des Scoparins durch Titration zu ermitteln, scheiterten an dem Umstande, dass der Farbumschlag aller übrigen Indicatoren in Folge der starken Färbung der Scoparinlösung nicht scharf erkennbar ist.

Auch nach dem Verfahren von Fuchs¹ gelingt die Basicitätsbestimmung nicht, weil die Kaliumsulfhydratlösung durch festes Scoparin nur sehr langsam zersetzt wird.

Es wurde schliesslich in nachstehend beschriebener Weise vorgegangen.

Eine gewogene Menge Scoparin wurde in einem Kölbchen in kochendem Wasser gelöst, das Kölbchen mit einem dreifach

¹ Montashefte für Chemie, IX, S. 1132 u. ff.

durchbohrten Stopfen verschlossen; durch eine Bohrung ging ein bis knapp unter den Stopfen reichendes, aufsteigendes Kugelrohr; durch eine zweite, ein bis an den Boden des KÖlbchens reichendes, ausgezogenes und am unteren Ende hakenförmig nach aufwärts gebogenes Glasrohr; die dritte Bohrung trug einen kleinen Tropftrichter mit Hahn, dessen unteres Ende ebenfalls ausgezogen und hakenförmig aufgebogen war und unter das Niveau der Flüssigkeit tauchte.

Durch diesen Trichter liess man nun in kochendem Wasser aufgeschlemmtes kohlen-saures Barium zur schwach kochenden Lösung successive hinzutreten.

Die entbundene Kohlensäure wurde durch einen langsamen Luftstrom aus dem KÖlbchen durch zwei Chlorcalciumröhren in üblicher Weise in einen gewogenen Absorptionsapparat überführt; wie dies bei Kohlensäurebestimmungen üblich, wurde im Luftstrom erkalten gelassen, nochmals aufgeköcht und nach dem Erkalten im Luftstrom das Absorptionsrohr abgewogen.

- I. 0·4780 g getrocknete Substanz entwickelten 0·0278 g Kohlensäure.
 II. 0·9048 g getrocknete Substanz entwickelten 0·0506 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ein ersetzbares Wasserstoffatom in $C_{20}H_{20}O_{10}$
	I	II	
Entwickelte Kohlensäure . . .	5·82	5·59	5·24
Durch Metall ersetzbarer Wasserstoff	0·264	0·254	0·238

Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen, stark gelb gefärbten Lösungen der entstandenen Bariumverbindung wurden vom überschüssigen Bariumcarbonat filtrirt und am Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht, dann im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einer gelben Gallerte, die bis zum völligen Trockenwerden, unter gelegentlichem Umrühren, im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen wurde.

Es hinterblieb ein amorphes dunkelgelbes Pulver, das, bei 100° getrocknet, bei der Analyse Zahlen lieferte, die zur Formel $(C_{20}H_{19}O_{10})_2Ba + 2H_2O$ führten.

- I. 0·2188 g Substanz gaben 0·3762 g Kohlensäure und 0·0815 g Wasser.
 II. 0·3076 g Substanz gaben 0·0725 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_{20}H_{19}O_{10})_2Ba + 2H_2O$
C	46·89	—	47·47
H	4·13	—	4·15
Ba	—	13·85	13·55

Aus alledem geht hervor, dass bei der Einwirkung von Scoparin auf Carbonate ein Wasserstoff der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ durch Metall vertretbar ist.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure.

Zunächst wurde nach Zeisel's Verfahren in dem von Benedikt modificirten Apparat die Methoxylbestimmung ausgeführt.

- I. 0·2827 g Substanz gaben 0·1411 g Jodsilber.
 II. 0·2673 g Substanz gaben 0·1307 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ein
	I	II	$O \cdot CH_3$ in $C_{20}H_{20}O_{10}$
$O \cdot CH_3$	6·58	6·45	7·38

Es ergibt sich aus diesen Bestimmungen, dass das Scoparin Ein Methoxyl enthält.

Das Einwirkungsproduct von Jodwasserstoff auf Scoparin war eine braun gefärbte, harzige Masse; es wurde mit verdünnter, kalter, schwefliger Säure verrieben, wobei es sich hell färbte; nach mehrmaligem Waschen der Masse wurde dieselbe in Alkohol gelöst und in etwas schweflige Säure enthaltendes Wasser gegossen, wodurch ein hellgelbes, krümlisches, amorphes

Pulver zur Ausscheidung kam. Dasselbe wurde gründlich gewaschen, bei 100° getrocknet und analysirt.

0·1754 g Substanz gaben 0·3984 g Kohlensäure und 0·0689 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_8$
C	61·94	61·62
H	4·32	3·78

Die Formel $C_{19}H_{14}O_8$, welche sich aus der Analyse ergibt, wenn man entsprechend der stattgefundenen Abspaltung von einem Methyl den Kohlenstoffgehalt auf C_{19} berechnet, und die als vorläufige zu betrachten ist, da der Körper einer eingehenderen Untersuchung noch unterzogen werden wird, deutet darauf hin, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Scoparin nicht nur Methyl, sondern auch Wasser abgespalten wird. Wir wollen vorgreifend erwähnen, dass eine solche Wasserabspaltung auch bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure beobachtet worden ist. Die Verbindung fängt bei 175° an sich dunkler zu färben und schmilzt über 200° unscharf unter lebhafter Zersetzung.

Der bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Scoparin erhaltene Körper löst sich im warmen Alkohol unter vorhergehendem Zusammenschmelzen zu einem dunkel gefärbten Harz.

Die alkoholische oder auch verdünnt weingeistige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv smaragdgrüne Färbung; Natriumcarbonat bewirkt eine Farbenänderung in Gelb unter gleichzeitiger Ausscheidung eines flockigen Niederschlages.

Unter Wasser erhitzt, schmilzt die Verbindung ebenfalls zu einem Harz, aber ohne sich zu lösen.

In Alkalien löst sich der Körper sofort mit intensiv orangegelber Farbe, und scheidet sich beim Ansäuern mit Säuren in gelben Flocken wieder ab.

Carbonate vermögen in der Kälte nur sehr wenig zu lösen, in der Wärme findet reichlichere Lösung statt.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden sehr stark, sogar schon in der Kälte reducirt.

Monoacetylscoparin.

10 g bei 105° getrocknetes Scoparin wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat 10 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit zu einem festen, lichtbraunen Krystallkuchen erstarrt, der mit Wasser übergossen und mehrere Stunden stehen gelassen wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit abgossen, wobei braune Flocken, die sich später als identisch mit dem aus dem Krystallkuchen erhaltenen Producte erwiesen, mitgingen, während die Hauptmasse des Kuchens aus grossen prismatischen Krystallen bestand, die aber noch gefärbt waren und noch wiederholt mit Wasser abgspült wurden.

Der Schmelzpunkt dieses Rohproductes lag bei 230—236°. Es wurde bei Siedehitze in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst und über Kalk im Exsiccator erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen, bereits heller gefärbten Krystalle wurden nochmals in gleicher Weise umkrystallisirt und schliesslich mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Im trockenen Zustande war das so erhaltene Präparat nahezu farblos, nach dem Pulvern rein weiss.

Wir haben von diesem Körper eine grössere Anzahl von Analysen gemacht, und zwar mit Materiale von verschiedener Darstellung und auch mit solchem, welches aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisirt worden war, wobei nacheinander ausgefallene Fractionen zur Analyse gelangten. Alle diese Analysen lieferten Zahlen, welche zur selben einfachsten Formel führten, wie das von uns analysirte Scoparin, was, da diese Formel ein Vielfaches von dem durch Acetyl bewirkten Zuwachs an Moleculargewicht ist, als Beweis für die Richtigkeit unserer Formel gelten kann.

Für eine Substanz von der Formel, die Stenhouse dem Scoparin zuschreibt, wird durch Eintritt von einem Acetyl der Kohlenstoffgehalt um 0·3% herabgedrückt.

Zur Analyse wurde die pulverisirte Substanz nochmals mit Alkohol gewaschen und dann bei 110° getrocknet.

I. 0·1931 g Substanz gaben 0·4022 g Kohlensäure und 0·0820 g Wasser.

- II. 0·2321 g Substanz gaben 0·4849 g Kohlensäure und 0·0975 g Wasser.
 III. 0·2450 g Substanz gaben 0·5141 g Kohlensäure und 0·1009 g Wasser.
 IV. 0·2619 g Substanz gaben 0·5490 g Kohlensäure und 0·1123 g Wasser.
 V. 0·2665 g Substanz gaben 0·5580 g Kohlensäure und 0·1122 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für jedes Acetylproduct, das von $C_{20}H_{20}O_{10}$ abgeleitet ist
	I	II	III	IV	V	
C . . .	56·80	56·98	57·23	57·17	57·10	57·14
H . . .	4·72	4·62	4·57	4·76	4·68	4·76

Aus diesen Analysen ist nicht zu entnehmen, wie viele Acetylene in das Molekül Scoparin eingetreten sind, es musste daher zur Aufklärung dieser Frage eine Acetylbestimmung gemacht werden.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Scoparin mit Kalilauge gekocht und dann mit Phosphorsäure übersättigt, bei der Destillation kein saures Destillat gibt, haben wir unser Acetylproduct durch kochende Kalilauge verseift und die gebildete Essigsäure nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure, — wodurch eine weisse Gallerte ausgefällt wurde, die ihrem Aussehen nach offenbar Scoparin war — unter Anwendung des Stutzer'schen Aufsatzes, zuletzt im Dampfströme abdestillirt.

Im Destillate wurde durch Titration die Menge der übergegangenen Essigsäure ermittelt.

1·2305 g Substanz lieferten 0·1620 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_3O)$
C_2H_3O	9·43	9·31

Das von uns beschriebene Acetylproduct enthält demnach nur Eine Acetylgruppe.

Das Acetylscoparin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Chloroform schwer löslich; Äther nimmt nur Spuren davon auf. Aus einer Lösung in Benzol krystallisiert es in schönen, farblosen Tafelchen aus.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte sehr langsam, schneller beim Erwärmen, mit gelber Farbe.

Durch Alkalien, selbst concentrirte, wird es in der Kälte gar nicht gelöst, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit tief gelb, jedoch bedarf es anhaltenden Kochens, um vollständige Lösung zu bewirken.

Mit kaltem Natriumcarbonat zusammengebracht, bleibt die Verbindung ganz ungelöst, nur nach längerem Kochen färbt sich die Flüssigkeit ganz allmählig schwach gelb; die weitaus überwiegende Menge bleibt aber ungelöst; diese Gelbfärbung ist daher auf spurenweise stattfindende Verseifung zurückzuführen.

Eisenchlorid gibt weder mit der festen Substanz, noch mit der alkoholischen Lösung eine Farbenreaction.

Äthylscoparin.

In Anbetracht der vielen Sauerstoffatome, welche das Molekül des Scoparins enthält, glaubten wir die Anwesenheit von mehreren Hydroxylgruppen voraussetzen zu müssen,¹ und haben daher Scoparin mit soviel Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in alkoholischer Lösung erwärmt, dass die Bildung eines Hexäthylscoparins erfolgen konnte. Es wurde bis zum Eintreten neutraler Reaction am Rückflusskühler gekocht, wozu bei Anwendung von 5 g Scoparin 16 Stunden erforderlich waren. Hierauf wurde der Alkohol bis auf einen kleinen Rest abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, und zur Entfernung von etwas freiem Jod einige Tropfen wässriger, schwefeliger Säure zugefügt.

Es entsteht ein gelber, gelatinöser Niederschlag, welcher abgesaugt und zuerst auf Papier, dann bei 100° getrocknet wurde, wobei er sehr stark schrumpft und sich orange-gelb färbt. Die Substanz ist in Alkohol viel leichter löslich als das gelatinöse Scoparin.

¹ Diese Versuche wurden vor der Acetylierung ausgeführt.

Die alkoholische Lösung erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure nach einiger Zeit wieder zu einer gelatinösen, gelben Masse, die sich aber beim Verrühren mit wenig wässerigem Weingeist allmählig zu hellgelb gefärbten, mikroskopischen Nadelchen umwandelt. Diese wurden abfiltrirt, noch zweimal aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt und zeigten dann den Schmelzpunkt 272° ; schwache Bräunung geht dem unter Gasentwicklung erfolgenden Schmelzen voraus.

0·2475 g Substanz gaben 0·5343 g Kohlensäure und 0·1254 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_5)$
C	58·88	58·88
H	5·63	5·36

Aus der Analyse geht hervor, dass das analysirte Product ein Monoäthylscoparin ist.

Für Diäthylscoparin berechnet sich:

$$C = 60\cdot50\%, \quad H = 5\cdot88\%.$$

Die Substanz löst sich kaum in kaltem Wasser; die Lösung färbt sich etwas gelblich und auch der ungelöst bleibende Rückstand wird dunkler; ganz dasselbe Verhalten zeigt Äthylscoparin gegen Natriumcarbonat, hingegen wird es von Ätzalkali schon in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, kochendes Alkali nimmt ziemlich viel davon unter Gelbfärbung auf; aus der Lösung fällt verdünnte Salzsäure einen gelatinösen Niederschlag.

In heisser verdünnter Salzsäure löst sich das Äthylscoparin ebenfalls mit gelber Farbe. Eisenchlorid färbt die trockenen Kryställchen zunächst nicht; wenn man die Substanzen aber längere Zeit in Berührung lässt, so findet eine allmähliche, bis zu grosser Intensität sich steigernde schwarzgrüne Färbung statt.

In alkoholischer Lösung bringt Eisenchlorid sofort eine dunkelbraune Färbung hervor.

Es ist bisher nicht gelungen, andere Producte bei dieser Reaction zu isoliren; es soll durch Wiederholung derselben in

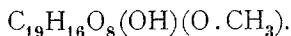
grösserem Massstabe festgestellt werden, ob solche entstehen oder nicht.

Aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen kann über die chemische Natur des Scoparins Nachstehendes ausgesprochen werden:

Die Molecularformel der Verbindung ist $C_{20}H_{20}O_{10}$.

Mit Sicherheit ist ein Methoxyl in dieser Formel festgestellt.

Der Umstand, dass das Monacetylderivat basischer Eigenschaften entbehrt und nur durch anhaltendes Kochen mit concentrirten Alkalien unter Verseifung in Lösung gebracht werden kann, beweist, dass das Scoparin seine sauren Eigenschaften gewiss nicht einer Carboxylgruppe verdankt, und anderseits ist dadurch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe festgestellt; man kann demnach vorläufig die Formel wie nachstehend schreiben:



Für die Anwesenheit mehrerer Hydroxylgruppen spräche die Thatsache, dass das Monoäthylderivat in Alkalien löslich ist und mit Eisenchlorid eine Reaction gibt; dagegen spricht das Fehlen dieser beiden Erscheinungen beim Acetylproduct.

Die Untersuchung wird selbstverständlich auch in dieser Richtung fortgesetzt werden und hoffentlich die gewünschte Aufklärung liefern.

Schwerlösliche Modification.

Es wurde bereits auf die von Stenhouse beobachtete und von ihm als »anscheinend allotropische« Modification bezeichnete Substanz hingewiesen. Wir hatten wiederholt Gelegenheit, bei der anfangs mit nahezu absolutem Alkohol vorgenommenen Lösung des Rohscoparins das Entstehen derselben zu beobachten.

Wir haben es für nothwendig gefunden, diese Substanz der Analyse zu unterziehen, da von Stenhouse über die Zusammensetzung keine Belege mitgetheilt worden sind.

Wir haben hiezu mehrmals die Substanz in folgender Weise bereitet.

Reines Scoparin wurde in grösserer als zur vollständigen Lösung genügender Menge absoluten Alkohols siedend gelöst, dann der grössere Theil des Alkohols abdestillirt, bis sich ein Niederschlag abzuschneiden beginnt; hierauf wurde mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann die Flüssigkeit sammt Niederschlag in den abdestillirten Alkohol gegossen, der noch durch den zum Nachspülen verwendeten Alkohol vermehrt wurde.

Der Niederschlag löst sich nun in dieser grösseren Quantität nur mehr sehr spärlich auf; er wurde heiss filtrirt, mit siedendem Alkohol wiederholt gewaschen und schliesslich an der Luft getrocknet.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen gelben Pulvers liegt bei 234—235°.

Nochmaliges Auskochen mit grossen Mengen Alkohols verändert den Schmelzpunkt nicht; es wurde scharf 235° beobachtet. Unter dem Mikroskope erkennt man, dass das Pulver krystallinisch ist; die Krystalle haben abgerundete Kanten und erscheinen linsenförmig.

Beim Trocknen bei 150° erleidet die Substanz einen so geringen Gewichtsverlust, dass dieser auf hygroskopisches Wasser zurückzuführen ist.

- I. 0·2168 g Substanz gaben 0·4538 g Kohlensäure und 0·0934 g Wasser.
 II. 0·2433 g Substanz gaben 0·5110 g Kohlensäure und 0·1044 g Wasser.
 III. 0·2120 g Substanz gaben 0·4470 g Kohlensäure und 0·0954 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{20}H_{20}O_{10}$
C	57·55	57·29	57·50	57·14
H	4·79	4·76	5·00	4·76

Trotz des für die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ etwas zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehaltes sind wir doch, da die Substanz den Eindruck völliger Reinheit macht, geneigt, diese oder ein

Vielfaches dieser Formel auch dem schwer löslichen Scoparin beizulegen.

Die Substanz löst sich in Äther, Aceton, Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser ebenso schwer wie in Alkohol. Dieser Umstand, der eine Reinigung des Präparates von mechanischen Verunreinigungen durch Filtration unmöglich machte, ist möglicherweise auch die Ursache des etwas zu hohen Kohlenstoffgehaltes.

Übergiesst man eine Probe des Körpers mit Eisenchlorid, so findet zunächst keine Reaction statt; wenn man aber die Probe mit dem Eisenchlorid verreibt, so erscheint allmählig eine immer dunkler werdende Färbung, die mit jener in Übereinstimmung ist, die das lösliche Scoparin gibt.

In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sich die Verbindung leicht auf, durch Zusatz von Säuren erzeugt man einen gelatinösen Niederschlag, der lösliches Scoparin ist; denn derselbe zeigt nach dem Umkrystallisiren der getrockneten Gallerte aus Weingeist denselben Schmelzpunkt wie dieses und liefert mit Essigsäureanhydrid das bereits beschriebene Acetylproduct.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure.

Die Vermuthung lag nahe, das Scoparin könnte ein Glycosid sein; wir haben desshalb zwei Versuche in dieser Richtung angestellt, und zwar wurde Scoparin einmal mit zur Lösung genügenden Mengen 20⁰/₀, ein zweites Mal 10⁰/₀ Schwefelsäure gekocht; die Lösung trübt sich sehr bald und der zur Ausscheidung kommende Körper, ein schweres, bräunlich-gelbes Pulver, nimmt mit der Dauer der Einwirkung an Menge zu.

Nach mehrstündigem Kochen wurde filtrirt und bei dem zweiten Versuche das Filtrat noch einige Zeit gekocht, wodurch noch die Abscheidung einer geringen Menge desselben Körpers bewirkt wird.

Die Substanz wurde ausgiebig gewaschen und schliesslich getrocknet.

Die Ausbeute an dieser Verbindung, die unscharf zwischen 260—270° unter Schwärzung schmilzt, betrug im ersten Falle circa 63⁰/₀, im zweiten Falle (verdünntere Säure), in welchem längere Zeit gekocht wurde, 70⁰/₀.

Bei der Analyse lieferte der Körper nachstehende Zahlen:
 0·2017 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0·4618 g Kohlen-
 säure und 0·0689 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$
C	62·44	62·50
H	3·79	4·18

Wir führen die Formel $C_{20}H_{16}O_8$ als annähernd der Zu-
 sammensetzung unseres Präparates entsprechend an, wonach
 durch die geschilderte Behandlung zwei Moleküle Wasser
 abgespalten worden zu sein scheinen.

Die Substanz ist wasserhältig.

0·4237 g lufttrockener Substanz verloren, bei 110° getrocknet,
 0·0438 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	10·33	10·49

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol,
 Chloroform. Sie gibt in alkoholischer Lösung oder im festen
 Zustande mit Eisenchlorid dieselbe Reaction wie Scoparin. Sie
 reducirt wie dieses leicht die Fehling'sche Lösung und ammo-
 niakalische Silberlösung.

In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sie sich leicht mit
 gelber Farbe; Säuren fällen daraus einen hellgelben, gelatinösen
 Niederschlag, der ganz so aussieht wie aus alkalischer Lösung
 ausgefälltes Scoparin.

Die von dem eben beschriebenen Körper abfiltrirte schwefel-
 saure Lösung, die noch stark gelb gefärbt war, wurde zur
 Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat gekocht,
 filtrirt und im Wasserbade auf ein kleines Volum gebracht.

Diese Flüssigkeit ist intensiv gelb gefärbt, enthält noch
 Barium (offenbar durch Scoparin aufgelöst), welches durch

tropfenweisen Zusatz verdünnter Schwefelsäure ausgefällt wurde.

Hiërauf wurde im Vacuumexsiccator zur Trockene eingedunstet, wobei ein sehr geringer, dunkel gefärbter Rückstand blieb.

Dieser Rückstand enthält noch Scoparin (in Alkohol leicht lösliches, durch Eisenreaction nachweisbar) und überdies ziemlich viel Asche (aus dem Bariumcarbonat stammend).

Zucker konnte in demselben nicht nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen dürfte unzweifelhaft der Schluss zu ziehen sein, dass Scoparin kein Glycosid ist.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, aus einer grösseren Menge Rohscoparin, welches wir ebenfalls der Freundlichkeit des Herrn E. Merck verdanken, ein reines Präparat darzustellen, und werden dann diese Untersuchungen fortsetzen.
