# *Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Prag.*

Von dem w. M. Fr. Rochleder.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. October 1861.)

Ich übergebe hiermit der kais. Akademie der Wissenschaften eine Anzahl von Notizen, zumeist in der Absicht, die Priorität zu wahren, da der Inhalt vollständig erst in einiger Zeit mitgetheilt werden kann.

## I. Aloë succotrina.

Herr Czumpelick, Stipendist am chemischen Laboratorium ist seit zwei ein halb Jahren mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt. Bekanntlich hat bis jetzt die Untersuchung dieser Aloësorte zu keinem weiteren Ergebniss geführt, als dass man das von Smith 1850 aus der Barbadoes-Aloë dargestellte Aloïn nicht daraus darzustellen im Stande war. Alle bis jetzt vorgenommenen Untersuchungen haben über die eigentlichen Bestandtheile der *Aloë succotrina* keinen Aufschluss gegeben.

Ich habe Herrn Czumpelick desshalb veranlasst, sich mit der Untersuchung dieser Aloësorte zu beschäftigen. Es ist ihm so wenig als seinen Vorgängern gelungen, Aloïn daraus darzustellen, dagegen hat er einen farblosen, in zolllangen Nadeln krystallisirten Körper daraus erhalten, dessen Darstellung ich hier nur kurz beschreibe, indem sie Gelegenheit gibt, anderer Bestandtheile der Aloë Erwähnung zu thun.

Wird *Aloë succotrina* in weiten Glasgefässen oder in einer Destillirblase mit einer bestimmten Menge von Ätznatron, das in viel Wasser gelöst ist, erwärmt, so löst sie sich zu einer Flüssigkeit, aus der sich etwas Sand und derlei Unreinigkeiten absetzen. Beim Kochen schäumt diese Flüssigkeit stark im Beginne, nach einiger

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zeit hört das Schäumen auf, worauf die Flüssigkeit nicht mehr weiter erhitzt wird. Es destillirt dabei ein trübes Wasser über von eigenthümlichen Geruch. Versetzt man dieses Destillat mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so ändert sich der Geruch sogleich, und wird äusserst angenehm, ähnlich dem von Rosenholz. Die Schwefelsäure sättigt eine äusserst kleine Menge einer flüchtigen Base. Durch Auflösen von Kochsalz und Rectificiren des gereinigten Destillates, endlich durch Abdestilliren über Chlorcalcium erhält man Tropfen eines dickflüssigen ätherischen Öles von blassgelblicher Farbe und angenehmen Geruch. Bei der Destillation konnte sonst kein Körper wahrgenommen werden. Die Aloëlösung in der Natronlauge enthält nun einen krystallisirten, oben erwähnten Körper, und mehrere Harze, nebst einer sehr kleinen Menge einer flüchtigen fetten Säure. Wird die klare Flüssigkeit mit einer Säure versetzt, z. B. Schwefelsäure, und mit Äther geschüttelt, so färbt sich dieser intensiv gelb. Er hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand von intensiv gelber Farbe. Schüttelt man die ätherische Lösung mit einer Ammoniaklösung, so färbt sich diese intensiv carminroth. Dieser krystallinische Rückstand löst sich in siedendem Wasser, wobei etwas Harz ungelöst bleibt. Die siedende wässerige Lösung gibt ihre gelbe Farbe an Thierkohle ab, und beim Erkalten scheiden sich ungefärbte Krystalle ab, die sich nunmehr ohne Färbung in Alkalien lösen, und ohne Rückstand flüchtig sind.

Bei dem Zusatz von Säuren zu der alkalischen gekochten Aloëlösung scheiden sich grosse Mengen von Harz ab, das anfangs halbflüssig, nach dem Trocknen spröde wird. In der Flüssigkeit, die von diesem Niederschlage getrennt wird, sind ausser dem krystallisirten Körper noch zwei harzähnliche Körper enthalten, abgesehen von der durch Ammoniak und Luft carminroth sich färbenden Substanz und Spuren von flüchtiger, fetter Säure.

## II. Saponin.

Das Saponin, über welches ich bei der Publication der Untersuchung der Rosskastanie mir ausführlichere Mittheilungen zu machen vorbehalte, wird bekanntlich durch Säuren, am besten Salzsäure, in wässeriger Lösung bei der Siedhitze zersetzt, unter Ausscheidung von gelatinösen Flocken. Diese Flocken entstehen gleichzeitig mit einem gelöst bleibenden Kohlehydrate. Herr von Payr, Assistent am

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at


hiesigen Laboratorium, hat diese Flocken in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, und dadurch diese Substanz weiter und vollständig gespaltet. So wie Hlasiwetz durch dieses Verfahren das Chinovabitter oder Chinovin zerlegte und die Chinovasäure gewann, gelang es dem Dr. v. Payr aus dem Product, welches er behandelte, eine Substanz von ganz ähnlichen Eigenschaften darzustellen, die jedoch nicht identisch mit der Chinovasäure ist.

### III. Chrysophansäure.

Der Stipendist Herr Friedrich Pilz hat auf meine Veranlassung Versuche angestellt über die aus Rhabarber dargestellte Chrysophansäure. Schlossberger und Döpping haben bekanntlich diese Substanz in der Rhabarber aufgefunden, und die Zusammensetzung derselben wurde von diesen Chemikern mit demselben Resultate ausgemittelt, wie Heldt und ich sie für die Chrysophansäure aus *Parmelia purielina* fanden. Die Formel, welche Gerhardt später für diese Säure aufstellte, verlangt einen viel höheren Kohlenstoffgehalt und einen etwas kleineren Gehalt an Wasserstoff als er bei den Analysen sich ergeben hatte. Von Thann hat im Jahre 1858 im Laboratorium des Herrn Professors Redtenbacher das Rumicin untersucht, und dessen Identität mit der Chrysophansäure nachgewiesen. Er erhielt bei seinen Analysen des Rumicin einen grösseren Kohlenstoffgehalt als ihn die Analysen von Heldt und mir, von Schlossberger und Döpping gegeben hatten. Gestützt auf den höheren Kohlengehalt bei seinen Analysen nimmt von Thann die Formel, welche Gerhardt vorgeschlagen, als richtig an, und erklärt den geringeren Kohlenstoffgehalt, wie die früheren Analysen ihn ergeben hatten, für Folgen eines bei den Analysen stattgehabten Verlustes. Da nun die Analysen von Schlossberger und Döpping nach einer anderen Methode ausgeführt waren als die von mir und Heldt gemachten, so schien mir die Sache einer Wiederholung werth, um so mehr, als sich aus der Beschreibung des Rumicin von v. Thann ergab, dass die Substanz nicht vollkommen rein war, und andererseits die Zahlen, welche die Formel von Gerhardt verlangt, auch die Berechnung anderer Formeln zulässt.

Ich veranlasste desshalb Herrn Pilz einerseits die Chrysophansäure in reinem Zustande zu analysiren, und andererseits zu versuchen, durch Chloracetyl ein Substitutionsproduct darzustellen, um

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Formel der Chrysophansäure festzustellen, da sich durch Verbindung mit Basen das Ziel nicht erreichen lässt.

Die Chrysophansäure, welche zu diesen Versuchen diente, war von Dr. Cl. Marquart in Bonn bezogen. Sie hatte den Geruch des Rheum und zeigte ein Verhalten, welches etwas von dem der reinen Säure abwich. Es wurde desshalb eine Reinigung der Substanz vorgenommen. Die weingeistige Lösung gab mit etwas Bleizuckerlösung einen dunkeln Niederschlag, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknete. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung war nunmehr gelb, nicht wie ursprünglich rothbraun. Durch Schwefelsäure wurde das Blei entfernt, durch Wasser aus der bleifreien Flüssigkeit die Chrysophansäure gefällt.

Die abgeschiedene Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Da die Chrysophansäure selbst in siedendem Weingeist ziemlich schwer löslich ist, so blieb beim Behandeln der Chrysophansäure mit siedendem Weingeist der grössere Antheil ungelöst, während sich die leichter löslichen harzigen Verunreinigungen lösten. Die mit diesen Harzen gelöste Säure wurde auf die angegebene Weise, getrennt von denselben, wieder erhalten.

Der mit Alkohol ausgekochte und wegen Mangel an der nöthigen Menge des Lösungsmittels ungelöst gebliebene Antheil wurde nun einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

I. 0·2015 Chrysophansäure gaben, mit chromsauren Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt, 0·5105 Kohlensäure und 0·084 Wasser.

Dieselbe Säure, welche zur Analyse gedient hatte, wurde nochmals aus Weingeist umkrystallisirt und analysirt.

II. 0·1945 Säure geben 0·4885 Kohlensäure und 0·0815 Wasser.

Herr Pilz krystallisirte die Säure nun noch zweimal aus Alkohol um. Diese viermal umkrystallisirte Säure wurde analysirt.

III. 0·1945 Säure gaben 0·485 Kohlensäure und 0·079 Wasser.

In 100 Theilen geben also diese Analysen folgende Mengen Kohle und Wasserstoff

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| C | 69·08 | — 68·48 | — 68·00 |
| H | 4·61 | — 4·65 | — 4·51 |

Das zeigt eine constante Abnahme von Kohlenstoff mit zunehmender Reinheit der Substanz.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ich setze die Ergebnisse der Analyse des Herrn Pilz Nr. III neben die Zahlen, welche ich mit Heldt und die Herren Schlossberger und Döpping erhalten haben:

| | Pilz | F. R. u. H. | Sehl. u. D. |
|---|---|---|---|
| C | 68·00 | 67·90 | 68·09 | 68·12 |
| H | 4·51 | 4·57 | 4·60 | 4·24 |

| | Ber. | | | | Ber. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 20 = 120 | 68·18 | | C | 28 | 168 | 69·42 |
| H | 8 = 18 | 4·55 | | H | 10 | 10 | 4·12 |
| O | 6 = 48 | 27·27 | | O | 8 | 64 | 26·46 |

Die Übereinstimmung ist vollkommen; sie zeigt, dass die Formel von Gerhardt unmöglich die wahre Zusammensetzung der Chrysophansäure ausdrücken kann.

Herr Pilz liess Chloracetyl auf Chrysophansäure wirken. In einer Retorte wurde die Säure mit Chloracetyl übergossen, und im Wasserbade gelinde erwärmt. Der Hals der Retorte war mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, der nach aufwärts gerichtet, das Zurückfliessen des abdestillirenden Chloracetyls bezweckte.

Unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure löste sich nach und nach die Chrysophansäure zu einer braungelben Flüssigkeit auf.

Aus dieser wurde bei einer Temperatur von 40° C. durch einen Strom von trockener Kohlensäure das Chloracetyl weggetrieben. Es bleibt eine Masse zurück, die mit wenig Äther übergossen, an diesen ein braunes Harz abgibt, während ein hellgelber Körper als schwer löslich im Äther zurückbleibt. Durch Waschen mit kleinen erneuten Mengen von Äther lassen sich die anhängenden Harztheile entfernen. Man löst nun die hellgelbe in Äther schwer lösliche Masse in einer hinreichend grossen Äthermenge auf, und trennt die gelbe Lösung von einigen in Äther unlöslichen, bräunlichgelben Klümpchen einer schmierigen Substanz.

Die acetylirte Chrysophansäure krystallisirt aus der Ätherlösung beim Verdunsten des Äthers in kleinen hellgelben Krystallen heraus. Die Farbe ist viel lichter gelb als die der reinen Chrysophansäure. In der Mutterlauge bleiben die letzten Reste des in Äther leichter löslichen harzigen Nebenproductes von brauner Farbe. In Weingeist, selbst wenn er viel Wasser enthält, sind die Krystalle der acetylirten Chrysophansäure, namentlich in der Wärme, löslich. Bei längerem

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Stehen einer weingeistigen Lösung zersetzt sich jedoch dieser Körper zum Theil in Chrysophansäure und Essigsäure.

Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit der weingeistigen Lösung darf man sich des Weingeistes nicht zur Reinigung des Productes bedienen, welches bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Chrysophansäure entsteht. Die harzartigen Nebenproducte sind fast unlöslich in stark wasserhaltigem Weingeist, und die Anwendung des Weingeistes wäre in dieser Beziehung der des Äthers unbedingt vorzuziehen.

Eine Analyse der acetylirten Chrysophansäure gab folgende Resultate:

0·2125 geben 0·5205 Kohlensäure und 0·082 Wasser, oder in 100 Theilen

C 66·81
H 4·32.

Diese Zahlen zeigen, dass 4 Äq. Acetyl an die Stelle von 4 Äq. Wasserstoff in das Anhydrid der Chrysophansäure eingetreten sind.

Die Formel der Chrysophansäure $= C_{20} H_8 O_6$ gesetzt, ist ihr Anhydrid $C_{40} H_{14} O_{10}$.

$$C_{40} H_{14} O_{10} - H_4 + 4 (C_4 H_3 O_2) = C_{56} H_{22} O_{18}.$$

Diese Formel verlangt folgende Zusammensetzung der acetylirten Säure:

| | | berechnet | gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{56}$ | = 336 | 66·932 | 66·81 |
| $H_{22}$ | = 22 | 4·382 | 4·32 |
| $O_{18}$ | = 144 | 28·686 | 28·87 |
| | 502 | 100·000 | 100·00 |

Vergleichen wir die Zusammensetzung der Chrysophansäure mit der Zusammensetzung anderer Körper, welche in ihren Eigenschaften mit ihr eine grosse Ähnlichkeit zeigen, so stellt sich heraus, dass das Purpurin aus der Krappwurzel $= C_{18} H_6 O_6$ der Chrysophansäure sowohl in vielen Eigenschaften ähnlich als auch seiner Zusammensetzung nach homolog ist. $C_{18} H_6 O_6$ = Purpurin unterscheidet sich von der Chrysophansäure $= C_{20} H_8 O_6$ durch einen Mindergehalt von $C_2 H_2$. Von dem Alizarin unterscheidet sich die Chrysophansäure durch ein + von 2 Äq. Wasserstoff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

## IV. Epacris.

Ich habe Herrn Tonner die Blätter von Epacris, welche die kais. Akademie durch Vermittlung der Expedition der Novara mir zugesendet hatte, zur Untersuchung übergeben. Er hat sich, ehe die Arbeit vollendet war, behufs der Übersiedlung an seinen Bestimmungsort genöthigt gesehen, das Laboratorium zu verlassen. In den Blättern dieser Pflanze, die leider mit dem Seewasser in Berührung gekommen waren, und dadurch eine Menge Kochsalz enthielten, fand Herr Tonner neben anderen Stoffen eine sogenannte Gerbsäure und einen eigenthümlichen, in vielen Beziehungen dem Bienenwachs ähnlichen, aber sublimirbaren Körper, auf den ich bei einer andern Gelegenheit zurückkommen werde.

Der sogenannte Gerbstoff dieser Pflanze, die in ihrer Heimat die Stelle unserer *Erica*-Arten vertritt, gibt bei der Behandlung mit Salzsäure ein prachtvoll rothes Spaltungsproduct, welches identisch ist mit dem Spaltungsproduct, welches der Gerbstoff der Rosskastanien durch Salzsäure liefert. Das Spaltungsproduct des Gerbstoffes aus *Ledum palustre*, der Leditannsäure von Wiligk hat dieselbe procentische Zusammensetzung. Wir sehen also, dass eine Pflanze der Familie der Ericineen, die in unserem Klima gedeiht, denselben Stoff producirt, welcher in einer Pflanze einer nahe verwandten Familie, der der Epacrideen unter einem andern Himmelsstriche erzeugt wird. Der Gerbstoff selbst, der in den Epacrisblättern enthalten ist, weicht dagegen von dem des *Ledum palustre* in manchen Reactionen ab, was offenbar von einer Verschiedenheit des zweiten Spaltungsproductes beider Körper abhängt. Bei der Publication der Untersuchung des Kastaniengerbstoffes, der mit Salzsäure dasselbe Spaltungsproduct liefert, werde ich auf diese Substanzen, so wie auf die Gerbstoffe der anderen Ericineen, deren Spaltungsproducte einer homologen Reihe angehören, ausführlicher zurückzukommen Gelegenheit haben.

## V. Caïncin oder Caïncasäure.

Der Bitterstoff der Caïncawurzel, von *Chiococca*-Arten herstammend, zerfällt bekanntlich durch die Einwirkung von Säuren in der Wärme in ein Kohlehydrat und eine gelatinöse Substanz, welche die grösste Ähnlichkeit mit Chinovabitter hat, und von mir und Hlasi-

wetz auch für Chinovabitter gehalten wurde. Dieser Körper ist das Product einer unvollständigen Einwirkung oder einer nicht zur Vollendung geführten Spaltung. Ich habe bei der Zersetzung von Caïncin durch Salzsäure in wässeriger Lösung wechselnde Mengen der beiden Spaltungsproducte erhalten, und die Überzeugung gewonnen, dass durch dieses Verfahren eine vollständige Spaltung nicht zu erzielen ist. Eine Lösung von Caïncin in Weingeist mit Salzsäure versetzt und erhitzt, spaltet sich viel leichter und schneller. Das Product der Spaltung, welches neben dem Kohlehydrat entsteht, hat zwar noch grosse Ähnlichkeit mit Chinovabitter, unterscheidet sich aber von demselben durch die Fähigkeit, mit Kali ein leicht krystallisirbares Kalisalz zu liefern, was bei dem Chinovabitter nicht der Fall ist.

Die Untersuchung der Spaltung der Caïncasäure durch Säuren ohne oder mit vorhergehender Behandlung mit Alkalien hat mich geraume Zeit beschäftigt. Zwei Bestandtheile der Rosskastanien, deren einer krystallisirt ist, während der andere einen amorphen Körper darstellt, die bei der Behandlung mit Alkalien fette flüchtige Säuren bilden, während nebenbei Substanzen gebildet werden, die durch Säuren in ein Kohlehydrat und Substanzen von entschiedener Ähnlichkeit mit Chinovabitter zerfallen, haben mich veranlasst, die Untersuchung des Caïncin wieder aufzunehmen, das Saponin dem Herrn v. Payr zur Untersuchung zu geben, und den Prof. Hlasiwetz zu ersuchen, er möge das Chinovabitter einer neuerlichen Untersuchung unterziehen, deren Resultate der k. Akademie bereits bekannt sind. Durch diese verschiedenen Untersuchungen wird die Geschichte der sogenannten Seifenstoffe um ein Bedeutendes gefördert erscheinen. Ihre Veröffentlichung wird mit der Publication der Untersuchung der Rosskastanie gleichzeitig erfolgen.

---

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1861

Band/Volume: 44_2

Autor(en)/Author(s): Rochleder Friedrich

Artikel/Article: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Prag. 493-500