

Über *Aesculus Hippocastanum L.*

Von dem w. M. Dr. **Friedrich Rochleder.**

Die besonderen Bestandtheile ¹⁾, welche die verschiedenen Gewebe von *Aesculus Hippocastanum* in verschiedenen Entwicklungsperioden enthalten, lassen sich alle auf eine Fundamentalreihe von Verbindungen zurückführen, die ich mit dem Namen der Aesciglycolreihe bezeichnen will. Einige Glieder dieser Reihe sind bis jetzt in dieser Pflanze noch nicht nachgewiesen worden, können aber aus den in der Pflanze Enthaltene dargestellt werden. Wir finden die Glieder der Aesciglycolreihe theils als solche in Verbindung mit anderen Körpern, theils in homologe Substanzen umgewandelt, oder durch Substitution von Wasserstoff durch electronegative Radicale in ihrer Zusammensetzung verändert. Der Ausgangspunkt der Reihe ist das Aesciglycol, ein zweiatomiger Alcohol = $C_{14}H_{10}O_4$ entsprechend dem Glycol = $C_4H_6O_4$. Die correspondirenden Glieder beider Reihen unterscheiden sich durch zehn Atome Kohlenstoff und vier Atome Wasserstoff von einander.

Ich setze beide Reihen neben einander.

Glycol = $C_4H_6O_4$	Aesciglycol = $C_{14}H_{10}O_4$
Glycolal = $C_4H_4O_4$ ²⁾	Aesciglycolal = $C_{14}H_8O_4$
Glycolsäure = $C_4H_4O_6$	Aesciglycolsäure = $C_{14}H_8O_6$
Glyoxal = $C_4H_2O_4$	Aesciglyoxal = $C_{14}H_6O_4$
Glyoxalsäure = $C_4H_2O_6$ ³⁾	Aesciglyoxalsäure = $C_{14}H_6O_6$
Oxalsäure = $C_4H_2O_8$	Aescioxalsäure = $C_{14}H_6O_8$

Das Aesciglycol findet sich umgewandelt in das homologe Aescigenin = $C_{24}H_{20}O_4$ in den Samen, das Aesciglyoxal in der Form von

¹⁾ Unter besonderen Bestandtheilen verstehe ich diejenigen, welche nicht in allen Vegetabilien vorkommen, wie Cellulose, Eiweiß u. s. w.

²⁾ Glycolal nenne ich den Aldehyd der Glycolsäure, isomer mit Essigsäure.

³⁾ Glyoxalsäure von Kekulé, sogenannte Glyoxylsäure von Debus.

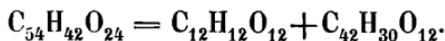
Aesculetin = $C_{18}H_6O_8$, durch Substitution von zwei Äquivalenten Wasserstoff durch Formyl abgeändert, die Aesciglyoxalsäure in Verbindung mit Phloroglucin als Gerbstoff der Roßkastanie. Die Aesciglycolsaure hat Hlasiwetz durch Behandlung von Quercetin mit Natriumamalgam erhalten. Die Aescioxalsäure erhält man durch Einwirkung von Alkalien auf Aesculetin und ebenso aus dem Aesculetin das Aescorcin = $C_{18}H_8O_8$ das Aesciglycolal ist, in dem zwei Äquivalente Wasserstoff durch zwei Äquivalente Formyl ersetzt sind.

Das mit dem Aesciglycol homologe Aescigenin findet sich in Form von drei verschiedenen Verbindungen in den Cotyledonen der Samen. Diese drei Körper sind die Aescinsäure, das Argyraescin und das Aphrodaescin. In der Sitzung vom 24. April 1862 habe ich der k. Akademie eine Untersuchung der reifen Samen der Roßkastanie vorgelegt. Die in dieser Untersuchung angeführten, zahlreichen Analysen zeigten mit wenig Ausnahmen einen geringeren Wasserstoffgehalt als den nach den aufgestellten Formeln berechneten. Die Annahme der Formel $C_{48}H_{38}O_8$ für das Aescigenin machte es nothwendig, bei der Spaltung des Argyraescin, Aphrodaescin und der Aescinsäure außer der Bildung von Zucker, die sich leicht constatiren ließ, auch die Entstehung eines Körpers anzunehmen, der vom Zucker sich durch ein Minus von 2 Atomen Sauerstoff unterscheidet. Da dieser Körper nicht dargestellt werden konnte, habe ich zu dem Worte Mannitan in der erwähnten Abhandlung stets ein Fragezeichen gesetzt. Diese Annahme wird ganz überflüssig und die Mißstimmung der Analysen im Wasserstoffgehalte fällt weg, wenn man $C_{24}H_{20}O_4$ als die Formel des Aescigenin aufstellt. Die Zusammensetzung der eßigsauren Verbindung dient dieser Formel zur Bestätigung und die Zusammensetzung der Aescinsäure und des Argyraescins wird bedeutend dadurch vereinfacht. Ich setze hier den vereinfachten Formeln dieser Körper die unentbehrlichsten analytischen Daten aus der erwähnten Abhandlung bei.

Argyraescin = $C_{54}H_{42}O_{24}$ (bei 130° C. getrocknet).

	Berechnet	Gefunden
C_{54}	58·06	57·82
H_{42}	7·53	7·70
O_{24}	34·41	34·48
	100·00	100·00.

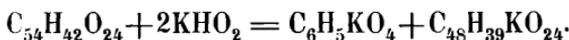
Säuren spalten in wässriger Lösung das Argyraescin in Zucker und Argyraescetin.



Argyraescetin.

	Berechnet	Gefunden
C ₄₂	66·67	66·48
H ₃₀	7·94	8·16
O ₁₂	25·39	25·36
	100·00	100·00.

Argyraescin wird durch Behandlung mit Kali in propionsaures und aescinsaures Kali zerlegt.



Aescinsaures Kali
(saures).

	Berechnet	Gefunden
C ₉₆	53·43	53·28
H ₇₉	7·33	7·53
O ₄₇	34·87	34·72
KO	4·37	4·47
	100·00	100·00

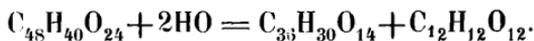
Aescinsaures Baryt.

	Berechnet	Gefunden
C ₄₈	49·01	48·99
H ₃₉	6·64	7·00
O ₂₃	31·31	31·21
BaO	13·04	12·80
	100·00	100·00

Aescinsäure.

	Berechnet	Gefunden
C ₄₈	55·38	55·26
H ₄₀	7·69	7·73
O ₂₄	36·93	37·01
	100·00	100·00

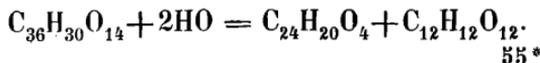
Die Aescinsäure wird durch Säuren zerlegt in Telaescin und Zucker.



Telaescin.

	Berechnet	Gefunden
C ₃₆	60·34	60·02
H ₃₀	8·38	8·62
O ₁₄	31·28	31·36
	100·00	100·00

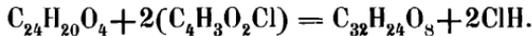
Telaescin wird in alcoholischer Lösung durch Salzsäure zerlegt in Zucker und Aescigenin.



Aescigenin.

	Berechnet	Gefunden
C ₂₄	73·47	73·43
H ₂₀	10·20	10·12
O ₄	16·33	16·45
	100·00	100·00

Aescigenin mit Chloracetyl behandelt gibt Salzsäure und essigsaures Aescigenin.

**Essigsaures Aescigenin.**

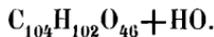
	Berechnet		
C ₃₂	68·57	68·24	68·42
H ₂₄	8·57	8·77	8·89
O ₈	22·86	22·99	22·69
	100·00	100·00	100·00

Das Aphrodaescin getrocknet.

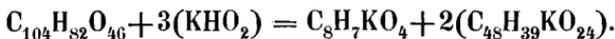
	Berechnet	Bei 120° C.	Bei 125° C.	Bei 130° C.
C ₁₀₄	57·62	57·64	57·41	57·77
H ₈₃	7·66	7·95	7·68	7·95
O ₄₇	34·72	34·41	34·91	34·28
	100·00	100·00	100·00	100·00

Aphrodaescin Baryt.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀₄	54·66	54·52
H ₈₁	7·09	7·17
O ₄₅	31·54	31·89
BaO	6·71	6·42
	100·00	100·00



Das Aphrodaescin wird durch Kali in buttersaures und zwei Aequivalente aescinsaures Kali zerlegt.



Das Aescigenin steht um C₁₀H₁₀ höher in der Reihe als das Aesciglycol = C₁₄H₁₀O₄. Es ist wahrscheinlich ein Äquivalent Wasserstoff durch ein Äquivalent Amyl (C₁₀H₁₁) in dem Aesciglycol substituiert.

Die Formel des Aescigenin wäre C₁₄ $\left\{ \begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H_9 \end{matrix} \right\} O_4$. Wie die Substitution von Wasserstoff durch Säureradicalen in anderen Gliedern derselben Reihe andeutet, ist das Aescigenin aus C₁₄ $\left\{ \begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ H_9 \end{matrix} \right\} O_4$ durch Reducion gebildet worden.

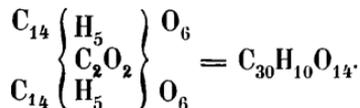
Der Gerbstoff der Kastanien ¹⁾ ist der Formel $C_{26}H_{12}O_{12}$ entsprechend zusammengesetzt, er zerfällt durch Alkalien in Phloroglucin und Aesciglyoxalsäure = $C_{14}H_6O_6$, die sogleich weiter zu Protocatechusäure oxydirt wird.

Aus der Aesciglyoxalsäure entsteht durch Reduction das Aesciglyoxal = $C_{14}H_6O_4$ das in der Pflanze eine Veränderung erleidet die darin besteht, daß 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des Radicales

C_2O_2H oder Formyl ersetzt werden. $C_{14} \left\{ \begin{array}{l} C_2O_2H \\ C_2O_2H \\ H_4 \end{array} \right\} O_4 = C_{18}H_6O_8$ ist

Aesculetin, das sich in der Rinde sowohl frei vorfindet, als auch in größerer Menge, in der Form von Aesculin.

Diese Bildungsweise des Aesculetin aus dem Gerbstoff ist ebenso einfach als die der Quercetinsäure $C_{30}H_{10}O_{14}$, die aus 2 Äquivalenten von Aesciglyoxalsäure entsteht, indem aus jedem 1 Atom Wasserstoff austritt und an die Stelle der beiden Atome ein Atom des Kohlensäureradicales substituirt wird. Die Quercetinsäure ist



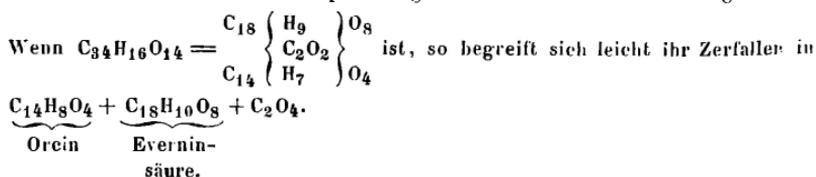
Aus ihr hat durch Behandlung mit Natriumamalgam Hlasiwetz die Aesciglycolsäure $C_{14}H_8O_6$ erhalten, indem er Quercetin mit diesem

1) Ich habe durch die Untersuchung des Roßkastaniengerbstoffes nachgewiesen, daß dieser Körper kein sogenanntes Glucosid ist, durch Behandlung mit Säuren keinen Zucker liefert, daß die Säuren lediglich in der Art wirken, daß Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser aus dem Gerbstoff austreten. Der Gerbstoff ist aber in der Rinde allerdings begleitet von einem Glucosid, das durch Säuren in Zucker und Gerbstoff zerfällt, welcher Letztere unter Wasserentziehung weiter verändert wird. Durch fractionirte Fällung mit Bleizucker habe ich die Trennung dieser beiden Körper zu bewerkstelligen versucht und bin auch dahin gelangt, den Gerbstoff frei von der Zuckerverbindung zu erhalten. Es ist aber nicht gelungen umgekehrt die Zuckerverbindung rein von dem Gerbstoff zu erhalten. Im besten Falle erhielt ich durch Behandlung mit Säure 10·5% Zucker, während 46·15% hätten aus der reinen Zuckerverbindung erhalten werden müssen. Die procentische Zusammensetzung des Gemisches ist dieselbe, wie die des reinen Gerbstoffes; daraus ergibt sich, daß die Zuckerverbindung der Formel $C_{38}H_{18}O_{18}$ entsprechen muß. Bei nicht ganz 100° C. getrockneten Gerbstoff $4(C_{26}H_{12}O_{12}) + HO$ gibt $C_{58}H_{46}O_{36}$, die Formel $C_{38}H_{18}O_{18}$ verlangt $C_{58}H_{46}O_{36}$.

Reductionsmittel behandelte¹⁾. In den Petalen von *Rosa gallica* L. fand Cartier Gallussäure und E. Filhol außer Gallussäure auch Quercitrin, in den Blättern von *Thea chinensis* Sims. fand Hlasiwetz Gallussäure und Quercitrin, Bolley fand Quercetin in dem Holze von *Rhus Cotinus* L. Da *Rhus toxicodendron* und verwandte Pflanzen wie *Mangifera domestica* Gaertn. Gallussäure enthalten, so wird auch bei *Rhus Cotinus* diese Säure oder statt ihr Tannin vorhanden sein. Wie aus der Aesciglyoxalsäure in *Aesculus Hippocastanum* und *Pyrus Malus*, so entsteht in *Rosa gallica* und *Thea chinensis* aus Gallussäure die Quercetinsäure. Die Gallussäure muß dabei zu Aesciglyoxalsäure reducirt werden. Verbindungen mit 18 Atomen Kohlenstoff entstehen, wie es scheint, sehr häufig in den Pflanzen, indem eine Säure, ein Aldehyd oder Alcohol der 14 Atome Kohlenstoff enthält ein Radical das vier Atome Kohlenstoff enthält, aufnimmt, ein Radical der Aethyl- oder Glycolreihe.

Die Phloretinsäure in der Rinde von *Pyrus Malus* entsteht, indem Aethyl an die Stelle von Wasserstoff in die Aesciglyoxalsäure des Gerbstoffes tritt, $C_{18}H_{10}O_6$ ist $C_{14} \left\{ \begin{array}{l} C_4H_4 \\ H_5 \end{array} \right\}_6$. Es scheint dabei die Aesciglyoxalsäure in die isomere Salicylsäure überzugehen. In den Kaffeebohnen ist es offenbar die Chinasäure, die das Material zur Bildung der Kaffesäure gibt, welche Hlasiwetz in Essigsäure und Protocatechusäure spaltete. Auch in den Rinden der Cinchonon findet sich Chinasäure neben dem Chinagerbstoff der nach Hlasiwetz durch Alkalien in Essigsäure und Protocatechusäure spaltbar ist. In analoger Weise findet die Bildung von Cinnamylverbindungen aus Benzoylverbindungen statt. Eine Sorte Benzoeharz enthält Zimmtsäure und Benzoësäure (Kolbe) zu gleichen Äquivalenten. Das Acaroidharz enthält nach Stenhouse Benzoësäure und Zimmtsäure und Fremy's Cinnamein ist ein Äther gebildet aus Zimmtsäure und Benzylalcohol. Neben einer Verbindung die durch Alkalien Orcin als

1) Die Everniasäure scheint ein Körper von ganz ähnlicher Zusammensetzung zu sein.



Spaltungsproduct liefert (Hlasiwetz), enthält die Aloë eine Substanz, die als Spaltungsproduct Paracumarsäure gibt.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Versuche über, welche bis jetzt mit dem Aesculetin ausgeführt wurden.

Läßt man kurze Zeit eine concentrirte Ätzkalilösung auf Aesculetin in der Siedhitze einwirken, so wird eine Spaltung des Aesculetin bewerkstelligt. Eines der Spaltungsproducte ist Ameisensäure. Hat die Einwirkung längere Zeit gedauert, so findet man neben Ameisensäure oder statt dieser Oxalsäure, in Folge der bekannten Umwandlung, welche die Ameisensäure unter diesen Verhältnissen erleidet. Das zweite Spaltungsproduct, wird in dem Momente, in dem es entsteht verändert und in zwei Körper umgewandelt, wovon der eine mit der Protocatechusäure gleich zusammengesetzt, in seinen Eigenschaften aber von dieser Säure wesentlich verschieden ist. Diese mit der Protocatechusäure isomere Säure ist die Aescioxalsäure. Einmal habe ich statt ihr die gewöhnliche Protocatechusäure erhalten, ohne einen Grund für die Verschiedenheit des Resultates angeben zu können.

Wirft man Aesculetin in eine siedende, höchst concentrirte Lösung der vierfachen Menge von Kalihydrat in Wasser, so löst sich dasselbe sogleich mit sehr schön rother Farbe auf. Diese Farbe der in großen Blasen siedenden Flüssigkeit geht sehr schnell in eine gelbrothe über und an der Oberfläche und den Rändern, wo die Luft zutreten kann, färbt sich nun die Flüssigkeit dunkelgrün. Sobald nach einigen Minuten das Sieden in großen Blasen aufgehört hat, stellt man die Silberschale, in welcher die Operation vorgenommen wird in kaltes Wasser und übergießt deren Inhalt mit Schwefelsäurehydrat, das mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt ist. So erhält man eine bräunlichgelbe Flüssigkeit, in welcher wenig von einem schwarzen Körper suspendirt ist, der von der Flüssigkeit durch ein Filter getrennt wird. Er löst sich in Alcohol mit schwarzbrauner Farbe und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine schwarze, glänzende, spröde Masse zurück, leicht zu einem schwarzen Pulver zerreiblich. Er verdankt seine Entstehung dem Zutritt der Luft; wird die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, so bildet sich keine Spur dieses in Wasser unlöslichen Körpers.

Wird die von diesem Körper abfiltrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so erhält man ein saures Destillat, dessen Verhalten

gegen Quecksilberoxyd und Silberlösung die Gegenwart der Ameisensäure erkennen läßt. Mit kohlen saurem Blei gekocht wurde eine Lösung von ameisensaurem Blei erhalten, welche beim Verdunsten Krystalle dieses Salzes lieferte. Alcohol entzog denselben kein essigsäures Blei. Ich überzeugte mich durch die Analyse, daß das Bleisalz die von Göbel angegebene Zusammensetzung ($C_2HPbO_4 + HO$) besitze. Dem Rückstand der Destillation kann durch Äther, dem etwas Alcohol zugesetzt ist, beinahe alle organische Substanz, bis auf wenig braune Materie entzogen werden. Der gelbe, ätherische Auszug hinterläßt bei der Destillation eine braune, in Wasser sehr leicht lösliche, gegen den Sauerstoff der Luft sehr empfindliche, amorphe Masse. Wird deren wässerige Lösung kalt mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd vermischt, so wird das Silber als Spiegel an den Wänden des Gefäßes ausgeschieden, in dem die Mischung gemacht wurde.

Wie schon oben bemerkt wurde, enthält die Flüssigkeit Oxalsäure, wenn die Einwirkung des Alkali auf das Aesculetin längere Zeit ange dauert hatte. Das Bleisalz der Oxalsäure und das der Protocatechusäure oder der damit isomeren Aescioxalsäure lassen sich durch Behandlung mit Essigsäure und Wasser leicht von einander trennen.

Die Darstellung der Aescioxalsäure gelingt auch bei Anwendung von Baryt statt Kali.

In einen Kolben wurde Aesculetin und krystallisiertes Barythydrat gebracht und der Verschuß durch einen dreifach durchbohrten Pfropf hergestellt. Durch eine Bohrung wurde ein Rohr gesteckt, bestimmt Wasserstoff einzuleiten, durch die zweite Bohrung eine Röhre zum Abzug des Gases und Dampfes, durch die dritte Bohrung eine Trichterröhre, deren Trichter durch einen eingeschlifenen Glasstab luftdicht verschlossen werden konnte. Nachdem alle Luft durch Wasserstoff verdrängt war, wurde siedendes Wasser durch die Trichterröhre eingegossen und auf dem Sandbade die Masse durch zwei Stunden im Sieden erhalten. Das abdestillirende Wasser wurde zeitweilig ersetzt. Anfangs bildet sich die schön gelbe Verbindung des Aesculetin mit Baryt. Ihre Farbe wird fort schwächer gelb, zuletzt ist alles schwach graugelblich gefärbt. Leitet man statt Wasserstoff nun Kohlen säure in das Gefäß so lange eine Absorption stattfindet, so bleibt im Wasser eine Barytverbindung gelöst, welche an der Luft sogleich roth wird. Gießt man verdünnte Schwefelsäure zu, bis aller Baryt

abgeschieden ist und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt ab, so erhält man eine blaßbräunliche Flüssigkeit, welche sich langsamer durch den Sauerstoff der Luft verändert. Man destillirt sie im Vacuum-Apparate bis auf einen geringen Rückstand ab und läßt diesen über Schwefelsäure in der Leere verdunsten. Die so erhaltene, klebrige Masse wurde zwischen feuchter Leinwand und Papier ausgepreßt, um die klebrige, braune Mutterlauge zu entfernen, wieder in wenig Wasser gelöst und im Vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde abermals gepreßt und dadurch beinahe alle anhängende Mutterlauge entfernt. Die so gereinigte Substanz wurde in wenig Wasser gelöst, der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bleibt dabei eine weiße, aus unendlich kleinen, nur bei starken Vergrößerungen unter dem Mikroskope erkennbaren Krystallen bestehende Masse zurück. Diese Krystalle sind die Aescioxalsäure. Sie läßt sich leicht durch einige Reaktionen auch in Lösung von der Protocatechusäure unterscheiden. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol-Lösung weder gefärbt noch gefällt, nach Zusatz von kohlsaurem Natron wird die Flüssigkeit aber intensiv blau. Eisenchlorid der wässerigen Lösung der Säure zugesetzt, färbt sie rothbraun, ein Zusatz von Soda verändert diese Färbung in purpurviolett.

0·139 der Säure, über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·2486 Kohlensäure und 0·0103 Wasser.

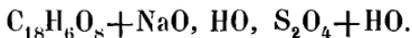
0·100 Dieser Säure verloren bei 105° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet 0·0103 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$C_{14} = 84$	48·84	48·79
$H_8 = 8$	4·65	4·64
$O_{10} = 80$	46·51	46·57
	172	100·00
	100·00	100·00

Wenn $C_{14}H_8O_{10}$ zwei Äquivalente Wasser verliert und zu $C_{14}H_6O_8$ wird berechnet sich den Wasserverlust zu $10 \cdot 4 \frac{0}{0}$ gefunden wurden $10 \cdot 3 \frac{0}{0}$ Wasser. Aus der Beschreibung der Darstellung geht schon hervor, daß diese Säure nicht direct neben Ameisensäure aus Aesculetin gebildet werden konnte. Wenn sich Aesculetin bei Behandlung mit Alcalien in Aesculetinsäure umwandelt und diese bei fortgesetzter

Einwirkung unter Bildung von Ameisensäure zerlegt wird, so muß neben dieser ein Körper entstehen der entsprechend der Formel $C_{14}H_6O_4$ zusammengesetzt ist. Dieser erfährt im Momente seiner Entstehung eine Umwandlung, wie unter ähnlichen Verhältnissen Bittermandelöl, Valeraldehyd und Glyoxalsäure sie erleiden. Bittermandelöl zerfällt bekanntlich in Benzoesäure und Benzylalcohol, Valeraldehyd in Amylalcohol und Baldriansäure, Glyoxalsäure in Oxalsäure und Glycolsäure. Ebenso nun muß sich die Substanz $C_{14}H_6O_4$ verhalten. Sie zerfällt nach dem Schema $2(C_{14}H_6O_4) + 2HO = C_{14}H_8O_4 + C_{14}H_6O_6$ höchst wahrscheinlich in zwei Producte, wovon das Eine unter Aufnahme von Sauerstoff in $C_{14}H_6O_6 + 2O$ oder $C_{14}H_6O_8$ übergeht. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese beiden Producte die sich aus $C_{14}H_6O_4$ bilden, im unverändertem Zustande zu erhalten, hoffe aber noch zu diesem Ziele zu gelangen.

In einer Notiz über Aesculetin und Origanumöl (Juniheft des Jahrganges 1854 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der k. Akademie der Wissenschaften Bd. XIII. p. 169.) habe ich das Verhalten des Aesculetin gegen eine siedende Lösung von doppelt schwefligsaurem Ammoniak erwähnt und die Farbenveränderungen angegeben, welche diese Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak an der Luft unter Sauerstoffaufnahme wahrnehmen läßt. In der Abhandlung: Über die krystallisirten Bestandtheile der Roßkastanie (Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der k. Akademie der Wissenschaften Bd. XLVIII. Sitzung vom 9. Juli 1863) habe ich die Zusammensetzung der Verbindung angegeben, welche beim Behandeln des Aesculetin mit siedender Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron entsteht. Die Formel, welche dieser Verbindung zukömmt, ist:

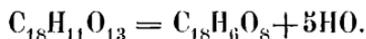


Da aus dieser Verbindung kein unverändertes Aesculetin mehr erhalten werden kann, so besteht die Einwirkung des schwefligsauren Salzes darin, daß das Aesculetin in einen isomeren Körper umgewandelt wird, den ich Paraaesculetin nennen will. Aus der Verbindung mit schwefligsaurem Natron abgeschieden, ist er ein schwierig in Äther, leichter in Alcohol, sehr leicht in Wasser löslicher, im Vacuum über Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung in undeutlichen Krystallen zu erhaltender, gelblicher Aldehyd. Nach langem Stehen über Schwe-

felsäure hält er noch viel Wasser zurück, das erst bei höherer Temperatur zu entfernen ist.

0·1466 über Schwefelsäure getrocknetes Paraesculetin gaben 0·2594 Kohlensäure und 0·0683 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈ = 108	48·43	48·26
H ₁₁ = 11	4·93	5·17
O ₁₃ = 104	46·64	46·57
	<hr/>	<hr/>
	223	100·00
	100·00	100·00



Bringt man diesen Körper mit Wasser befeuchtet unter eine Glocke, unter welcher sich eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit befindet, so färbt er sich augenblicklich roth, einige Minuten später wird er schmutzig violet und nach Verlauf einiger Minuten ist eine prachtvoll azurblaue Flüssigkeit entstanden. Diese verliert über Schwefelsäure ihr überschüssiges Ammoniak und wird dadurch roth, mit starker, rother Fluorescenz. Zusatz von Säuren macht die blaue Flüssigkeit roth, sie sieht wie eine mit Säuren versetzte Lacmuslösung aus. Um die Zusammensetzung des Körpers kennen zu lernen, der diese Farbercheinungen hervorbringt, habe ich zu verschiedenen Malen ein Bleisalz desselben dargestellt. Behufs der Darstellung eines solchen Salzes ist es nicht nöthig, sich freies Paraesculetin darzustellen, man kann die Doppelverbindung mit schwefligsaurem Alkali dazu verwenden.

Wird Aesculetin mit dem doppeltschwefligsauren Alkali gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade so lange erwärmt als noch ein Geruch bemerkbar ist, die rückständige Masse mit Ammoniak versetzt, wodurch sie roth, dann schmutzig violet und zuletzt azurblau wird, die blaue Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar ist und die rothgewordene Masse mit Bleizuckerlösung versetzt, so entsteht ein hellblauer Niederschlag der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wird. Man vertheilt ihn dann in wenig Wasser und setzt Essigsäure zu, filtrirt die entstandene rothe Lösung von dem Ungelösten ab und setzt dem Filtrate Alcohol zu. Die ersten Antheile der entstehenden Fällung entfernt man durch Filtriren und fällt das Filtrat mit Alcohol vollends aus. Das so erhaltene Bleisalz sammelt man auf einem Filter, wäscht

es mit Alcohol aus und trocknet es. Es ist indigblau und nimmt unter dem Polirstahl kupferrothe Farbe und Metallglanz an.

0·4207 über Schwefelsäure im Vacuo getrocknetes Bleisalz gaben 0·2822 Kohlensäure und 0·0631 Wasser.

0·1942 gaben 0·1227 Bleioxyd.

In 100 Theilen ist die Zusammensetzung folgende:

	Berechnet	Gefunden
C ₅₄ = 324	18·32	18·29
H ₂₄ = 24	1·36	1·65
N ₃ = 42	2·37	} 16·88
O ₃₃ = 264	14·92	
10PbO = 1115	63·03	63·18
	1769	100·00
	100·00	100·00

C₅₄H₂₄N₃O₃₃, 10PbO = 3(C₁₈H₇NO₁₀, HO) + 10PbO. Das Salz verlor bei 100° C. Wasser.

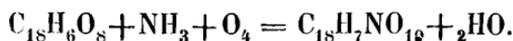
Ein ganz auf dieselbe Weise zwei Jahre später dargestelltes, bei 100° C. getrocknetes Bleisalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·4841 gaben 0·1973 Kohlensäure und 0·04 Wasser.

0·4169 gaben 0·3272 Bleioxyd. oder in 100 Theilen.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈ = 108	10·92	11·11
H ₇ = 7	0·71	0·92
N ₁ = 14	1·41	} 9·49
O ₁₀ = 80	8·09	
7PbO = 780·5	78·87	78·48
	989·5	100·00
	100·00	100·00.

Die mit Bleioxyd verbundene Substanz hat also die Zusammensetzung: C₁₈H₇NO₁₀, sie entsteht aus Paraesuletin, Ammoniak und Sauerstoff nach folgendem Schema:



Die Verbindungen dieses Körpers mit Basen zeigen auffallende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Orcein. Ich nenne daher die Substanz $C_{18}H_7NO_{10}$ Aescorcein. Von dem Orcein unterscheidet sich der Körper durch ein Plus von C_4O_4 und da im Aesculin zwei Äquivalente des Radicals C_2O_2H enthalten sind, so rührt dieses Mehr von C_4O_4 von zwei Äquivalenten C_2O_2H her, die 2 Äquivalente Wasserstoff substituiren. Das Aescorcein wäre demnach Orcein worin 2 Formyl- 2 Wasserstoffäquivalente ersetzen.

Schreibt man das Orcein $C_{14} \left\{ \begin{array}{c} H_3 \\ NH_2 \end{array} \right\} O_6$, so ist das Aescorcein

$$= C_{14} \left\{ \begin{array}{c} C_2O_2H \\ C_2O_2H \\ H_3 \\ NH_2 \end{array} \right\} O_6.$$

Ich komme weiter unten auf eine andere Entstehungsweise dieses Körpers zurück.

Wenn Aesculetin mit nascirendem Wasserstoff in Berührung kömmt, so nimmt es diesen leicht auf. Man erhält verschiedene Produkte, je nachdem man den Sauerstoff in saurer oder alcalischer Lösung auf das Aesculetin wirken läßt. Da Aesculetin durch die Einwirkung von Alcalien leicht in Aesculetinsäure übergeht, so war zu erwarten, daß durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Aesculetin, eine Hydroaesculetinsäure sich bilden würde, wie aus Cumarin die Melilotsäure entsteht. Die Einwirkung ist aber minder einfach. Wird Aesculetin in heißes Wasser gebracht und Natriumamalgam nach und nach in Stücken eingetragen, so erhält man eine Flüssigkeit, die sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft ist, durch den sie augenblicklich roth gefärbt wird. Durch Zusatz von Essigsäure wird das Rothwerden verzögert, durch Zusatz von Schwefelsäure gänzlich gehindert. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit kann durch Äther eine Substanz ausgezogen werden, die nach dem Abdestilliren des Äthers als amorphe, blaßgelbe Masse zurückbleibt. In der wässerigen Lösung dieser Substanz erzeugt Bleiessig einen gelben Niederschlag der an der Luft roth wird. Die abtropfende Flüssigkeit ist gleichfalls roth gefärbt. In der wässerigen, mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeit ist eine zweite Substanz enthalten, die durch Bleizuckerlösung weiß gefällt wird. Dieser Niederschlag wird an der Luft rosenroth. Das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, gibt eine weingelbe Flüssigkeit die im Vacuo über Schwefelsäure zu einer amorphen, gelben Masse eintrocknet.

Das Product, dessen ich habhaft zu werden suchte, entsteht weder bei dieser Behandlungsweise des Aesculetin, noch bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Aesculetin in sauren Flüssigkeiten. Ich suchte daher die Wirkung eines Alkali, so wie einer Säure möglichst zu vermeiden. Kohlensäure durfte als unschädlich betrachtet werden. Der Erfolg war der Voraussetzung entsprechend. In einen Kolben wurde Quecksilber geschüttet und ein Brei von Aesculetinkrystallen darauf gebracht. Ein Rohr aus dem sich Kohlensäure entwickelte tauchte unter das Quecksilber. Nachdem ein sehr rascher Strom von Kohlensäure in Gang gesetzt war, wurde Natriumamalgam in haselnußgroßen Stücken von Zeit zu Zeit eingetragen. Die Kohlensäureentwicklung war so stürmisch, daß das Quecksilber und die wässrige Flüssigkeit heftig durcheinander geworfen wurden. Das Natron mußte, so wie es gebildet wurde, bis auf Spuren sogleich in doppeltkohlensaures Salz umgewandelt werden. Die Krystalle von Aesculetin verschwinden bald, statt Aesculetin ist ein weißer, pulveriger Körper in der Flüssigkeit suspendirt. Nachdem alles Aesculetin eine Umwandlung erfahren hatte, wurde die wässrige Flüssigkeit von dem Quecksilber getrennt und etwas Essigsäure zugesetzt und filtrirt. Der in der Flüssigkeit suspendirte Körper blieb auf dem Filter. Die ablaufende Flüssigkeit enthält kleine Mengen der Körper, die bei der Behandlung von Aesculetin mit Wasser und Natriumamalgam entstehen. Die auf dem Filter gesammelte Substanz wurde mit Essigsäure haltendem Wasser, reinem Wasser und Weingeist gewaschen. Sie ist in allen neutralen Lösungsmitteln theils sehr schwer löslich, theils unlöslich, ebenso in sauren Flüssigkeiten. Sie theilt diese Eigenschaft mit der isomeren Insolinsäure von A. W. Hoffmann. Sie löst sich in Alcalien wie die isomere Kaffesäure von Hlasiwetz mit grüner Farbe, die an der Luft sehr bald in Roth übergeht. Bei der trocknen Destillation wird dieser Körper beinahe ganz in Kohle und Wasser zerlegt, es destilliren nur sehr kleine Mengen einer Flüssigkeit von brenzlichem Geruche über, aus welcher sich sehr bald kleine Krystalle ausscheiden, welche unverändert verflüchtigte Substanz zu sein scheinen.

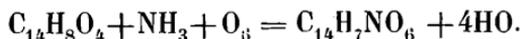
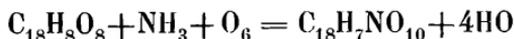
Die Analyse dieses Körpers gab folgendes Resultat:

0·1219 bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet gaben
0·2682 Kohlensäure und 0·0472 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet besitzt dieser Körper folgende Zusammensetzung.

	Berechnet	Gefunden
$C_{18} = 108$	60·00	60·00
$H_9 = 8$	4·44	4·30
$O_8 = 64$	35·56	35·70
	180	100·00
		100·00

Das Aesculetin hat somit 2H aufgenommen. Dieser Körper kann als Orcin angesehen werden in dem 2H durch $2(C_2O_2H)$ ersetzt sind. Ich nenne ihn Aescorcin. Befeuchtet, der Einwirkung von Ammoniakgas und Luft ausgesetzt, geht er äußerst schnell in Aescorcein über. Diese Umwandlung ist ganz analog der Bildung des Orcein aus Orcin wie das beifolgende Schema zeigt.



Ob das Aescorcin bei Behandlung mit Alcalien Orcin und Ameisensäure liefert, bin ich eben im Begriffe zu untersuchen.

Ich habe, wie wohl mit negativem Resultat versucht, das Aesculetin zu $C_{18}H_6O_{10}$ zu oxydiren. Eine wässrige Lösung des Aesculetin wird beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd, noch energischer von Mangansuperoxyd angegriffen. Beim Kochen einer wässrigen Aesculetinlösung mit Quecksilberoxyd, wird dieses sogleich schwarz. Eine alcalische Kupferoxydlösung mit Aesculetin erwärmt gibt sogleich eine Ausscheidung von Kupferoxydul. Eine Lösung von saurem, chromsaurem Kali, so wie Salpetersäure wirken heftig auf Aesculetin ein. Es entstehen jedoch bei allen diesen Oxydationen Gemische von amorphen Substanzen, die sich nicht sicher trennen lassen¹⁾. Als schwefelsaures Silber zur Oxydation des Aesculetin angewendet wurde, indem auf 178 Theile Aesculetin soviel Silbersalz genommen wurde, daß 216 Theile Silber darin enthalten waren, wurde durch Sieden der Flüssigkeit metallisches Silber erhalten. Die Hälfte des Aesculetin war in braune, harzartige Substanzen, die andere Hälfte in einen isomeren Körper verwandelt worden, der schwierig in kleinen, körnigen Krystallen erhalten wird.

0·2362 bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·5235 Kohlen- säure und 0·0775 Wasser.

¹⁾ Oft, wie bei der Anwendung von Salpetersäure, entsteht Oxalsäure.

Auf 100 Theile berechnet:

	Berechnet	Gefunden
$C_{18} = 108$	60·67	60·45
$H_6 = 6$	3·37	3·65
$O_8 = 64$	35·96	35·90
	178	100·00
	100·00	100·00.

Bessere Resultate scheint das Paraesculetin bei der Oxydation zu geben, ich werde die Ergebnisse der Untersuchung bald mitzutheilen im Stande sein. Gleichzeitig werde ich eine Anzahl von Körpern kennen lehren die aus dem Paraesculetin abstammen und sauerstoffreicher sind als das Aescorcein.

Naturgemäß schließt sich an das hier Gegebene die Untersuchung des Fraxetin an, welches seiner Zusammensetzung nach zum Aesculetin in demselben Verhältnisse steht, wie Propionsäure zu Acetaldehyd.

Merkwürdiger Weise bildet sich das Fraxin aus Aesculin zu einer Zeit, die man als eine Zeit der Ruhe zu bezeichnen pflegt. Die Rinde um Mitte bis Ende Dezember gesammelt, enthält mindestens zehnmal soviel Fraxin als Rinde, die im Hochsommer gesammelt wurde und entsprechend weniger Aesculin.

Fassen wir kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate zusammen, so ergibt sich, daß der Gerbstoff der Roßkastanie das Material ist aus dem Aesculetin, Fraxetin, somit Aesculin und Fraxin, Quercitrin, Aescinsäure, Argyraescin und Aphrodaescin gebildet werden. Die in der Pflanze vorgehende chemische Aktion ist ein Reductionsproceß, durch den die Säure $C_{14}H_6O_6$ in den zweiatomigen Alcohol $C_{14}H_{10}O_4$ übergeführt wird. Die mannigfaltigen Produkte die wir in der Pflanze finden, entstehen aus den Gliedern dieser mit $C_{14}H_6O_6$ beginnenden, mit $C_{14}H_{10}O_4$ endenden Reihe durch Aufnahme von C_2O_2 aus Kohlensäure und H aus Wasser. Das Radical der Kohlensäure wie bei der Quercitrinbildung oder die Verbindung dieses Radicales mit Wasserstoff (C_2O_2H) bei der Aesculetinbildung treten an die Stelle von Wasserstoff in die Glieder der Aesciglycolreihe ein. Das anfangs gebildete Radical der Ameisensäure geht in Propionyl und Butyryl über, zuletzt in Amyl.

Es bleibt im Stoffwechsel dieser Pflanze noch Manches aufzuklären, was ich, soviel in meinen Kräften steht, noch zu erforschen bemüht bin, wie die Bildung des Gerbstoffes u. s. w.

Es ist klar, daß bei dem Keimen der Samen, der umgekehrte Vorgang stattfinden muß, daß von dem Alcohol der Übergang zur Säure, d. h. ein Oxydationsproceß vor sich gehen muß, in Folge dessen die durch Reduction gebildeten Producte wieder zurückverwandelt werden in jene Körper, aus denen sie entstanden sind.

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: 1867

Band/Volume: [55_2](#)

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

Artikel/Article: [Über Aesculus Hippocastanum L. 819-835](#)