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

Über Ratanhin und seine Verbindungen.

Von Dr. Wilh. Friedr. Gintl,
Docenten für Chemie an der Universität zu Prag.

In einer in dem LVIII. Bande d. Sitzungsberichte II. Abth. Oct.-Heft 1868 enthaltenen Abhandlung „Über einen Bestandtheil des Harzes von *Ferreira spectabilis* (Fr. Allem)", habe ich nachgewiesen, daß das aus dem Harze dieser Pflanze von Peckolt erhaltene „Angelin" mit dem von Ruge [1]) im käuflichen amerikanischen Ratanhinextracte aufgefundenen Ratanhin identisch sei. Obwohl die damals beigebrachten Belege mehr als hinreichend für die Sicherstellung der Identität beider Körper gewesen sein dürften, unternahm ich es dennoch mit dem mir noch zu Gebote stehenden Materiale weitere Versuche anzustellen, bei denen ich zunächst eine genauere Untersuchung der wichtigeren Verbindungen des Ratanhins im Auge hatte. Da die Resultate dieser meiner Arbeiten nicht nur eine Reihe weiterer Bestätigungen für die Identität des Angelins mit dem Ratanhin, soweit dieses von Ruge untersucht wurde, enthalten, sondern auch zur Kenntniß neuer Verbindungen dieses interessanten Körpers geführt haben, so glaube ich durch die Mittheilung derselben keinen unwillkommenen Beitrag zur Naturgeschichte des Ratanhins zu liefern.

Verhalten des Ratanhins gegen Basen.

Wie bereits durch die Untersuchungen Ruge's bekannt geworden, und auch schon in meiner oben citirten Abhandlung besprochen, vermag sich das Ratanhin mit Leichtigkeit mit stärkeren Basen zu vereinigen. Ich habe nun das aus dem Peckolt'schen Angelin gewonnene Ratanhin dazu benützt, mehrere Verbindungen desselben mit Basen darzustellen und dieselben zu untersuchen.

---

1) Siehe Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich, VI. Jahrg. 3. Heft.

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

Ratanhin-Ammoniak. Ratanhin löst sich mit Leichtigkeit in Atzammoniak zu einer farblosen stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Aus der heiß bereiteten Lösung scheidet sich, wenn kein zu großer Überschuß von Ammon verwendet wurde, beim Erkalten ein großer Theil des Ratanhins in kleinen büschelförmig vereinigten Krystallnadeln aus. Die rückständige Flüssigkeit enthält Ratanhin und Ammoniak in wechselnden Verhältnissen, deren Größe von dem Grade der Abkühlung abhängt, welche die Lösung erfahren hat. Ich fand in keinem Falle ein Verhältniß, welches dem der Formeln $\mathfrak{C}_{10}H_{13}N\Theta_3, NH_3$ oder $\mathfrak{C}_{10}H_{13}N\Theta_3, 2NH_3$ nahe gekommen wäre, stets war die Menge des in der Lösung enthaltenen Ammons größer als es eine dieser Formeln verlangt hätte. So fand ich in einer auf $+18°$ C. abgekühlten Flüssigkeit das Verhältniß von Ratanhin zum Ammoniak nahezu der Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{13}N\Theta_3+14NH_3$ entsprechend, in einer auf $10°$ C. abgekühlten ein einer Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{13}N\Theta_3+16NH_3$, in einer auf $0°$ C. abgekühlten ein einer Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{13}N\Theta_3+19NH_3$ nahezu entsprechendes Verhältniß. Beim Abdampfen, sei es bei höherer Temperatur, sei es ohne Temperaturerhöhung im Vacuum, hinterläßt diese Lösung stets reines, völlig Ammon freies Ratanhin. Trockenes Ratanhin nimmt in einer Atmosphäre trockenen Ammoniakgases nicht an Gewicht zu, ebensowenig erleidet es unter Einwirkung feuchten Ammoniakgases eine wesentliche Gewichtsvermehrung. Eine Ratanhin-Ammoniak Verbindung von fester Form existirt sonach nicht, aber es ist gleich unwahrscheinlich, daß eine solche etwa blos in Lösungen bestehende Verbindung existire, und es dürfte demnach außer allen Zweifel gestellt sein, daß sich Ammoniak überhaupt nicht in festen Verhältnissen mit Ratanhin zu verbinden vermag.

Ratanhin-Kalium, Ratanhin-Natrium. Beim Behandeln von Ratanhin mit Kali- oder Natronlauge löst sich dasselbe schon in der Kälte leicht zu einer farblosen völlig klaren Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten im Vacuum amorphe leicht feucht werdende Massen von Ratanhin Kalium oder Ratanhin-Natrium. Dieselben sind an der Luft zerfließlich, in Alkohol zum Theile löslich, durch Ätheralkohol schwer zersetzbar, Kohlensäure in die Auflösung der Salze eingeleitet, scheidet daraus unter Bildung von doppeltkohlensauren Salzen Ratanhin ab. Die völlige Ausscheidung des Ratanhins erfolgt

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

erst, nachdem der gesammte Kali oder Natrongehalt der Flüssigkeit gänzlich in doppelkohlensaures Salz verwandelt ist. Wird die erhaltene Lösung des doppelkohlensauren Alkalis mit dem ausgeschiedenen Ratanhin nun wieder zum Sieden erhitzt, so löst sich dieses unter Kohlensäure-Entwicklung wieder völlig auf. Neutrale kohlensaure Alkalien vermögen das Ratanhin ebenfalls mit Leichtigkeit aufzulösen, ohne hiebei Kohlensäure abzugeben. — Es wurde sowohl die Kalium- als auch die Natriumverbindung analysirt. Die zu analysirenden Verbindungen wurden durch Erwärmen von Ratanhin mit einer zur Lösung voraussichtlich nicht zureichenden Menge der Alkalilauge, Erkalten lassen der erhaltenen Lösung und möglichst rasches Verdampfen, der von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Ratanhin getrennten Flüssigkeit, im Vacuum, dargestellt. Die Analyse beider Verbindungen wurde, da die große Neigung derselben Feuchtigkeit anzuziehen eine Wägung illusorisch machte, in indirecter Weise ausgeführt. Es wurde zu diesem Ende ein Theil der im Vacuum getrockneten Substanz in Wasser gelöst und die klare Lösung in zwei genau gleiche Theile getheilt. In der einen Hälfte der Lösung wurde durch Versetzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß, Eindampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes (unter endlichem Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniumoxyd), der gesammte Kali- beziehungsweise Natrongehalt in schwefelsaures Salz verwandelt, welches gewogen und aus der gefundenen Menge desselben der Kali oder Natrongehalt berechnet wurde. Die andere Hälfte der Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure im Überschusse versetzt, im Wasserbade verdampft und der Abdampfrückstand bei 110° C. getrocknet und gewogen. Um eine Controle zu ermöglichen, wurde zum Überflusse in dem getrockneten Gemenge des Chlormetalls mit dem chlorwasserstoffsauren Ratanhin der Chlorgehalt bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen ließ sich mit ziemlicher Sicherheit das Mengenverhältniß des Ratanhins zum Alkalimetall berechnen. Ich erhielt folgende Zahlen:

Hälfte *a)* der Lösung des Ratanhin-Kaliums lieferte 0·245 Grm., schwefelsaures Kali = 0·109 Grm. Kalium.

Hälfte *b)* derselben Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt lieferte 0·5314 Grm. des bei 110° C. getrockneten Gemenges von Chlorkalium und chlorwasserstoffsaurem Ratanhin. Dieses lieferte bei der Chlorbestimmung 0·6 Grm. Chlorsilber, was einem Chlor-

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

gehalte von 0·148344 Grm. entspricht. Zieht man von diesem Gesammtchlorgehalte die 0·0988 Grm. betragende, dem aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechneten Kaliumgehalte entsprechende Chlormenge ab, so erübrigen 0·049544 Grm. Chlor gleich 0·051 Grm. Chlorwasserstoffsäure, welche dem vorhandenen chlorwasserstoffsauren Ratanhin angehören. Die Menge des in dem Salzgemenge enthaltenen Ratanhins berechnet sich sonach zu 0·2727 Grm. und das Verhältniß dieses zum Kalium ist also = 0·2727 0·109, d. i. = 100 : 39·97. Diese Zahlen führen zu der Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{11}Ka_2N\Theta_3$, welche ein Verhältniß = 100 : 40·11 verlangt. In derselben Weise wurde in einer anderen Partie der Kaliumverbindung ein Verhältniß von 100 Ratanhin zu 38·79 Kalium gefunden.

Als ich in ganz ähnlicher Weise bei der Analyse der, der Kaliumverbindung analog dargestellten Natriumverbindung verfuhr, erhielt ich Zahlen, die gleichfalls ziemlich gut mit der Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{11}Na_2N\Theta_3$ übereinstimmten. So fand ich in einer Partie der Verbindung das Verhältniß von Ratanhin zu Natrium = 100 : 23·02 in einer zweiten Partie = 100 : 22·74, während die Formel ein Verhältniß = 100 : 23·58 erfordert. Da der, so etwas zu hoch gefundene Ratanhingehalt sich leicht daraus erklärt, daß bei der Darstellung der Verbindungen unter Anwendung eines Überschusses von Ratanhin höchst wahrscheinlich ein Antheil dieses, im freien Zustande gelöst, in der Flüssigkeit enthalten gewesen sein dürfte, so möchte wohl kaum an der Existenz von Verbindungen, denen obige Formeln zukommen zu zweifeln sein. Andere Verbindungen des Ratanhins mit geringerem Metallgehalt, etwa den Formeln $\mathfrak{C}_{10}H_{12}KaN\Theta_3$ und $\mathfrak{C}_{10}H_{12}NaN\Theta_3$ entsprechend zusammengesetzt, darzustellen, gelang mir nicht, und als ich eine Lösung von Kalihydrat mässig verdünnt mit einem bedeutenden Überschusse von Ratanhin längere Zeit auf einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhielt, resultirte eine Flüssigkeit, welche bei einigem Stehen in der Kälte einen großen Theil Ratanhins ausschied, während sich in der nunmehr abfiltirten Lösung ein Salz nachweisen ließ, das einen wenig höheren Ratanhingehalt zeigte, als ihn die Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{11}Ka_2N\Theta_3$ fordert. Eben so wenig gelang es mir auf demselben Wege eine Metall-ärmere Natriumverbindung des Ratanhins zu erhalten, und ich bin sonach geneigt anzunehmen, daß Verbindungen des Ratanhins mit weniger als zwei Atomen Alkalimetall, wenn sie existiren, vielleicht nur in der

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

Siedhitze bestehen und beim Erkalten ihrer Lösungen unter Abscheidung von Ratanhin in die Verbindungen mit zwei Atomen Metall übergehen.

Ratanhin-Barium, Ratanhin-Strontinum, Ratanhin-Calcium, Ratanhin-Magnesium. Gleich den Metallen der Alkalien vermögen auch die Metalle der alkalischen Erden sich mit Ratanhin zu verbinden. Eine selbst verdünnte Barythydratlösung nimmt schon in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen reichliche Mengen von Ratanhin auf. Die erhaltene Lösung ist farblos und reagirt stark alkalisch. Aus einer warm bereiteteten Lösung von Ratanhin in Barytwasser scheidet sich beim Erkalten ebenfalls ein Theil des Ratanhins wieder aus, dasselbe hält jedoch hartnäckig eine geringe Menge (nicht über 3—5 Pct.) Baryt zurück, die sich ihm nur durch längeres Waschen entziehen läßt. In der erkalteten Lösung findet sich nunmehr eine Bariumverbindung des Ratanhins, die sich selbst bei noch so starker Concentration der Lösung nicht ausscheidet. Beim vollkommenen Verdampfen der Flüssigkeit, das am besten im Vacuum über Schwefelsäure geschieht, hinterbleibt sie endlich als eine gummiähnliche, schwach gelb gefärbte Masse ohne Spur von Krystallisation. Sie ist leicht zu einem weißen wenig hygroskopischen Pulver zerreiblich. Im Wasser ist dieselbe äußerst leicht zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich, die rasch Ratanhin abzuscheiden beginnt. Alkohol vermag dagegen kaum eine Lösung zu bewerkstelligen, wohl aber führt er bald eine Zersetzung herbei. An der Luft nimmt die Verbindung leicht Kohlensäure auf und geht endlich in ein Gemenge von kohlensaurem Baryt und Ratanhin über. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher schon durch den Kohlensäuregehalt der Luft eine solche Zersetzung herbeigeführt werden kann, muß man beim Abdampfen von Lösungen dieser Verbindung, für einen möglichst vollkommenen Ausschluß der Luft Sorge tragen. Behufs der Verwendung zur Analyse wurde die Verbindung auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Eine Partie derselben (I) wurde durch mehrtägige Digestion von Ratanhin mit einer gesättigten Barythydratlösung in der Kälte, Abfiltriren der erhaltenen Lösung und Abdampfen derselben im Vacuum gewonnen. Eine zweite Partie (II) stellte ich durch Kochen von mäßig verdünntem Barytwasser mit überschüssigem Ratanhin dar. Die siedend heiße Lösung wurde abfiltrirt und durch zwei Tage in einem wohl verschlossenen Gefäße stehen

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

gelassen. Das während dieser Zeit abgeschiedene Ratanhin wurde durch neuerliche Filtration entfernt, und die so erhaltene Lösung gleichfalls im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Keine der beiden Substanzen zeigte unter dem Mikroskope auch nur Spuren von Krystallisation.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Substanz von der Darstellung I wurde zerrieben im Wasserstoffstrome bei 100° C. getrocknet. Nach zweistündigem Trocknen wurde das Gewicht constant. Es ergab sich ein Gewichtsverlust von 9·65 Pct.

Zur Barytbestimmung wurden 0·576 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz im Platintiegel geglüht hierauf mit Schwefelsäure befeuchtet und wieder geglüht u. s. f. bis zum Constantbleiben des Gewichtes. Die Menge des so erhaltenen schwefelsauren Baryts betrug 0·40 Grm.

0·341 Grm. derselben, ebenfalls bei 100° C. im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz, wurden mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlage einer Silberdrathspirale verbrannt. Es wurden erhalten 0·456 Grm. Kohlensäure und 0·1035 Grm. Wasser.

Die Substanz von der Darstellung II verlor im Wasserstoffstrome bei 100° C. getrocknet 9·45 Pct. Wasser.

Bei der Barytbestimmung wie oben, lieferten 0·431 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz 0·2535 Grm. schwefelsauren Baryt.

0·282 Grm. dieser Substanz wie früher bei 100° C. trocken, lieferten bei der Elementaranalyse wie oben, 0·3875 Grm. Kohlensäure und 0·091 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen bezüglich beider, aus verschiedenen Darstellungsweisen herstammender Verbindungen, zu der Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{11}BaN\Theta_3 + 4aq$. Die bei 100° C. getr. Substanz ist demnach $\mathfrak{C}_{10}H_{11}BaN\Theta_3$, entspricht also derselben Formel zu welcher auch Ruge bei seiner Analyse der Lösung des Ratanhins in Barytwasser gelangt ist.

		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
$\mathfrak{C}_{10}H_{11}BaN\Theta_3$	= 330	90·20	—	—
4aq	= 36	9·80	9·65	9·45
Atg.	= 366	100·00	—	—

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

		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{10}	= 120	36·36	36·40	37·49
H_{11}	= 11	3·33	3·37	3·59
N	= 14	4·26	—	—
O_3	= 48	14·54	—	—
Ba	= 137	41·51	40·80	39·15
Atg.	= 330	100·00	—	—

Die Abweichungen der gefundenen gegen die theoretischen Werthe finden ihre Erklärung auch hier wieder in dem Umstande, daß eine geringe Quantität des Ratanhins in freiem Zustande in die Lösung übergeht und also das Barytsalz begleitet und verunreinigt.

Die Existenz einer anderen, Barium-ärmeren Verbindung des Ratanhins, vermochte ich trotz wiederholter in dieser Richtung angestellter Versuche nicht nachzuweisen. Wie bereits aus den Ergebnissen der obigen Analyse hervorgeht, resultirt selbst beim Behandeln eines überschüssigen Ratanhin-Quantums mit Barytwasser, endlich auch die Bariumreichere Verbindung. Allerdings löst sich bei Siedhitze eine größere Quantität des Ratanhins auf, als der vorhandenen Barytmenge entspricht, indeß scheidet sich beim Erkalten wieder ein erheblicher Antheil desselben aus und die Lösung enthält nunmehr, wie die Analyse der Substanz II erweist, nur die Verbindung $C_{10}H_{11}BaNO_3$. Ratanhin zerlegt, wenn es mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensauren Bariumoxyd längere Zeit hindurch zum Sieden erhitzt wird, dieses endlich unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung einer schwach alkalisch reagirenden Lösung. Es lag die Vermuthung nahe, daß sich vielleicht unter diesen Umständen eine Barium-ärmere Verbindung erhalten ließe. Indeß bestätigte das Ergebniß der Analyse einer so dargestellten Verbindung diese Vermuthung nicht. Ich fand in derselben einen Bariumgehalt von 37·75 Pct., eine Zahl die der Formel $C_{10}H_{11}BaNO_3$, unendlich näher steht als einer anderen. Wahrscheinlich ist, daß auch die der Formel $C_{20}H_{22}BaN_2O_6$ entsprechende Verbindung, wenn sie, was sich wohl annehmen läßt, überhaupt besteht, nur in der Siedhitze der Flüssigkeit vorhanden ist und beim Erkalten ihrer Lösung, unter

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

Abscheidung von Ratanhin, in die Verbindung mit einem Atom Barium übergeht, nach der Gleichung

$$C_{20}H_{24}BaN_2O_6 = C_{10}H_{11}BaNO_3 + C_{10}H_{13}NO_3.$$

Ganz analog dem Verhalten des Ratanhins gegen Barythydrat und kohlensaures Bariumoxyd, ist auch das gegen die betreffenden Verbindungen des Strontiums, Calciums und Magnesiums. Auch mit diesen Metallen gelang es mir nur je eine Verbindung des Ratanhins darzustellen.

Das Ratanhin-Strontium $C_{10}H_{11}SrNO_3 + 4aq$, läßt sich sehr leicht durch Sättigen einer Strontianhydratlösung mit Ratanhin bei mäßiger Temperaturerhöhung erhalten. Die, von dem auch hier wieder beim Erkalten sich ausscheidenden Ratanhin, abfiltrirte Lösung trocknet beim Verdampfen im Vacuum zu einer dem Ratanhin-Barium völlig ähnlichen, amorphen Masse ein. Den Strontiumgehalt der bei 100° C. getrockneten Verbindung, welche bei dieser Temperatur 4 Atome Wasser abgibt, fand ich bei zwei, in ähnlicher Weise wie bei der Bariumverbindung ausgeführten Bestimmungen, einmal zu 30·01 Pct., ein zweitesmal zu 29·87 Pct. während die obige Formel, für die bei 100° C. getrocknete Verbindung, einen Strontiumgehalt von 31·31 Pct. erheischt.

Das Ratanhin-Calcium $C_{10}H_{11}CaNO_3 + (aq?)$ erhielt ich als eine im Wasser äußerst leicht lösliche und ziemlich hygroskopische, amorphe Masse, von gleichfalls stark alkalischer Reaction durch Digeriren von Ratanhin mit Kalkwasser in gelinder Wärme, Abfiltriren der Lösung von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Ratanhin und Verdampfen der etwas schleimigen Flüssigkeit im Vacuum. Eine Bestimmung des Calciumgehaltes in der bei 100° C. getrockneten Verbindung, welche bei dieser Temperatur, wenn einmal im Vacuum getrocknet, nicht wesentlich an Gewicht verliert, lieferte von 0·721 Grm. Subst. 0·301 Grm. kohlensauren Calciumoxyds (in bekannter Weise durch Glühen des aus der Lösung gefällten oxals. Calciumoxydes erhalten), was einem Calciumgehalte von 16·64 Pct. entspricht, während die obige Formel 17·16 Pct. Calcium fordert.

Behufs der Darstellung der Magnesium-Verbindung verfuhr ich in der Weise, daß ich eine bei Siedhitze gesättigte wässrige

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

Ratanhinlösung mit feuchtem Magnesiumoxydhydrat durch längere Zeit zum Sieden erhitzte, während ich für Ersatz des verdunstenden Wassers Sorge trug. Nach mehrstündigem Sieden resultirte eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche von dem ungelöst gebliebenen Magnesiumoxydhydrat abfiltrirt und im Vacuum verdampft wurde.

In dem Maße, als die Flüssigkeit concentrirter wurde, schied sich aus derselben ein Haufwerk kleiner Kryställchen aus, die sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen als fast völlig aschenfreies Ratanhin erwiesen. Der Rest der Flüssigkeit trocknete endlich zu einer weißen völlig amorphen Masse ein. Die Analyse dieser Substanz erwies einen Magnesiumgehalt, welcher dem aus der Formel $C_{10}H_{11}MgNO_3$ berechneten ziemlich nahe kam. 0·316 Grm. der bei 100° C. ohne wesentlichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz, lieferten nach dem vollkommenen Einäschern eine Quantität von 0·0508 Grm. Magnesiumoxyd, was einem Gehalte von 9·62 Pct. an Magnesium entspricht, während die obige Formel 11·06 Pct. Magnesium fordert.

Von Verbindungen des Ratanhins mit anderen Metallen versuchte ich eine Aluminium,- eine Eisen- und eine Bleiverbindung darzustellen, ohne daß es mir indeß gelungen wäre Verbindungen mit diesen Metallen von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Dagegen gelang es mir eine wohl charakterisirbare Silberverbindung zu erhalten. Zur Darstellung derselben folgte ich dem von Staedeler für die Herstellung der Silberverbindungen des Tyrosins angewandten Verfahren. Eine gesättigte Lösung von Ratanhin in Ammoniak wurde portionenweise zu einer mäßig concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zugesetzt, und zwar so lange, als diese eben noch keinen deutlichen Geruch nach Ammon zeigte. Ich erhielt in dieser Weise einen schwerpulverigen, weißen Niederschlag, der unter dem Mikroskope gesehen, als aus langen spießigen Kryställchen bestehend sich erwies. In kaltem Wasser ist derselbe äußerst schwer löslich, mit Wasser erwärmt, löst sich ein Theil desselben auf, während der Rest durch Einfluß der Temperaturerhöhung zersetzt, in Folge der Ausscheidung von Silberoxyd eine braune Färbung anzunehmen beginnt. Ammon sowie Salpetersäure

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

lösen selbst im verdünnten Zustande die Verbindung mit Leichtigkeit auf. Die Lösung in Ammon erscheint Anfangs völlig klar, trübt sich aber bald in Folge einer eintretenden Ausscheidung metallischen Silbers. Auf 110° C. erwärmt, erleidet die Verbindung keine wesentliche Veränderung, über diese Temperatur hinaus, färbt sie sich braun und verglimmt endlich ziemlich rasch, ein Gemenge von Kohlensilber und einer schwammigen Kohle hinterlassend, das bei fortgesetztem Glühen unter Zutritt der Luft endlich in reines Silber verwandelt werden kann.

Zur Analyse wurde die lufttrockene, völlig weiß gebliebene Substanz zunächst bei einer Temperatur von 105° C. im Kohlensäurestrome getrocknet, wobei sie weder eine Farbenveränderung noch einen merkbaren Gewichtsverlust erlitt. Da, wie eine qualitative Analyse derselben ergab, keine Verunreinigung mit Ammon oder mit Salpetersäure zugegen war, so wurde neben der Elementaranalyse lediglich eine Silberbestimmung ausgeführt.

0·3242 Grm. bei 105° C. trockener Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlage einer Silberdrahtspirale verbrannt 0·3587 Grm. Kohlensäure und 0·0875 Grm. Wasser.

0·279 Grm. derselben Substanz lieferten 0·19 Grm. Chlorsilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{11}Ag_2N\Theta_3$

			Berechnet	Gefunden
$\mathfrak{C}_{10}$	=	120	29·34	30·17
H_{11}	=	11	2·69	2·99
Ag_2	=	216	52·81	51·25
N	=	14	3·42	—
Θ_3	=	48	11·74	—
Atg.	=	409	100·00	—

Diese Verbindung weicht von der von Staedeler erhaltenen analogen Tyrosinverbindung von der Formel $\mathfrak{C}_9H_9Ag_2N\Theta_3 + 2aq$, wesentlich darin ab, daß sie kein Wasser enthält. Der etwas zu hoch gefundene Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff spricht im Vereine mit dem niedriger gefundenen Silbergehalte dafür, daß der Verbindung eine geringe Quantität einer anderen, silberärmeren Verbindung oder freien Ratanhins beigemengt gewesen sei. Diese

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

Annahme gewinnt durch das Ergebniß meiner weiteren Versuche an Wahrscheinlichkeit. Als ich nämlich, mit dem Plane umgehend, die Darstellung einer, dem von Staedeler erhaltenen krystallinischen Tyrosinsilber analogen, Ratanhinverbindung zu versuchen, die von dem oben beschriebenen weißen Niederschlage der Verbindung $C_{10}H_{11}Ag_2NO_3$ abfiltrirte, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, noch weiter mit ammoniakalischer Ratanhinlösung versetzte, erhielt ich neuerlich einen weißen, dießmal jedoch nicht so schwer pulverigen Niederschlag, der sich im Wasser etwas leichter löslich erwies, als dies bei dem erst erhaltenen der Fall war. Unter dem Mikroskope gesehen, erschien derselbe als ein deutliches Gemenge von zweierlei verschiedenen Kryställchen, deren einzelne mir mit den, bei der erst erhaltenen Silberverbindung beobachteten, Ähnlichkeit zu haben schienen. Wegen Mangel an Substanz, und ich verfügte leider nicht über eine genügende Menge reinen Ratanhins um den Versuch noch einmal anstellen zu können, mußte ich mich damit begnügen, lediglich den Silbergehalt dieser Verbindung zu bestimmen.

Ich erhielt folgende Resultate: 0·1395 Grm. Substanz, welche bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrocknet, nichts an Gewicht verloren, hinterließen nach anhaltendem Glühen im Porzellantiegel, 0·052 Grm. metallischen Silbers und 0·1545 Grm. Substanz desgleichen, 0·0575 Grm. metallischen Silbers, was für die erste Bestimmung einem Silbergehalte von 37·26, für die zweite von 37·22 Procent entspricht; ein Gehalt, welcher mit einer allerdings nicht erklärten Differenz von 1·5 Pct. am ehesten auf die Formel $C_{10}H_{12}AgNO_3$ paßt, der ein Silbergehalt von 35·76 Pct. entspricht. Trotz dieser vielleicht nur zufälligen Annäherung, der durch den Versuch ermittelten Zahlen an die aus der Formel berechneten, und trotz der Wahrscheinlichkeit mit welcher, bei der Existenz einer Silberverbindung des Tyrosins von obiger Formel, auch die einer ähnlichen Ratanhinverbindung angenommen werden könnte, möchte ich doch, ehe weitere Versuche angestellt sind, die Existenz einer Ratanhinsilberverbindung von obiger Formel nur mit Vorbehalt angenommen haben, wobei ich namentlich auf die Thatsache Gewicht lege, daß, wie bereits im Vorhergehenden erwähnt, sich die analysirte Substanz bei der mikroskopischen Untersuchung als ein Gemenge von zweierlei verschiedenen Kryställchen erwiesen hatte. Als ich die von diesem

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

zweiten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, die nun schon deutlich ammoniakalisch roch, vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirte, blieb sie Anfangs völlig klar und erst nach längerem Stehen schied sich aus derselben ein ziemlich voluminöses, aus feinen, zu kleinen Büschelchen vereinigten Krystallnadeln bestehendes Sediment ab, das sich bei der Analyse als nahezu reines, nur Spuren von Silber enthaltendes Ratanhin erwies. Da die neutrale Flüssigkeit, aus welcher sich dasselbe ausgeschieden hatte, noch reichlich Silbernitrat in Lösung enthielt, so ergibt sich hieraus, daß eine Ratanhinsilberverbindung von der Formel $C_{10}H_{12}AgNO_3$, wenn sie existirt, unter jenen Verhältnissen unter welchen die analoge Tyrosinverbindung erhalten wird, nicht entstehe.

Verhalten des Ratanhins gegen Säuren.

Durch die Untersuchungen Ruges sowie durch meine bezüglichen Arbeiten, ist es bereits nachgewiesen, daß sich das Ratanhin mit stärkeren Mineralsäuren leicht, zu meist ziemlich beständigen Verbindungen zu vereinigen vermöge, ohne jedoch gleichzeitig die Fähigkeit zu besitzen, die Reaction der Säure aufzuheben. Bemerkenswerth ist, daß lediglich stärkere Mineralsäuren sich mit dem Ratanhin zu verbinden vermögen, während Verbindungen desselben mit selbst den stärksten organischen Säuren, entweder nicht existiren, oder doch sehr unbeständiger Natur sind. So vermögen zwar Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure, die ich sämmtlich auf ihr Verhalten gegen Ratanhin untersuchte, schon in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen Ratanhin aufzulösen, aber alle diese Lösungen scheiden, wenn bei höherer Temperatur bereitet, schon beim Erkalten, oder doch bei nachfolgender Concentration, den größten Theil des gelösten Ratanhins in Form der bekannten büschelförmigen Krystallgruppen, unverändert ab. Beim vollkommenen Verdampfen hinterlassen sie entweder, wenn die Säure eine flüchtige war, reines Ratanhin, oder bei Gegenwart einer nicht flüchtigen Säure, ein Gemenge von Ratanhin-freien Krystallen dieser mit reinem Ratanhin. Die Lösungen des Ratanhins in Säuren, seien es organische oder Mineralsäuren, werden durch mäßigen Alkoholzusatz nicht getrübt, wird hingegen eine größere Quantität von Alkohol zugefügt, so beginnt nach kurzer Zeit die Flüssigkeit sich zu trüben, und es erfolgt endlich eine fast voll-

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

ständige Ausscheidung des Ratanhins, die namentlich auf Zusatz von Äther wesentlich beschleunigt werden kann. Daß durch vorsichtige Neutralisation der sauer reagirenden Lösungen gleichfalls eine Ausscheidung des Ratanhins herbeigeführt werden kann, ist selbstverständlich.

Salpetersaures Ratanhin. Kalte, verdünnte Salpetersäure löst Ratanhin, ohne dasselbe zu verändern. Die wasserklare Lösung läßt auf Alkoholzusatz nur schwer einen Antheil des gelösten Ratanhin's fallen, welches jedoch auf Zusatz von Ätheralkohol fast vollständig aus der Lösung ausgefüllt werden kann. Einwirkung von höherer Temperatur verträgt die Lösung nicht, ohne sich alsbald unter Entwickelung von rothbraunen Dämpfen und unter endlicher Annahme einer gesättigt gelben Färbung zu zersetzen. Eben so wenig kann dieselbe eine stärkere Concentration, sei es durch freiwilliges Verdunsten, sei es durch Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure, erfahren, ohne gleichfalls eine Zersetzung zu erleiden. In beiden Fällen erfährt die Flüssigkeit eine mit dem Grade der Concentration zunehmende Gelbfärbung und trocknet endlich zu einer dunkelbraun gefärbten, zähen Masse ein, aus welcher sich kein unverändertes Ratanhin mehr abscheiden läßt. Obwohl sonach die Darstellung einer festen Verbindung des Ratanhin's mit Salpetersäure nicht gelingt, so ist die Existenz einer solchen doch kaum zweifelhaft, und wiederholte Bestimmungen, die ich Behufs der Ermittlung des Verhältnisses von Ratanhin zur Salpetersäure in verschiedenen kalt gesättigten Lösungen ausführte, ergaben Zahlen, welche einem Verhältnisse von 1 Atom Ratanhin zu 1 Atom Salpetersäurehydrat ziemlich nahe kamen; so daß sich, für das salpetersaure Salz, mit größter Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{10}H_{13}N\Theta_3 + NH\Theta_3$ aufstellen ließe. So fand ich einmal das Verhältniß von Ratanhin zu Salpetersäure = 100 40·5, bei einer zweiten Bestimmung = 100 38·25, bei einer dritten = 100 41·10, während die obige Formel ein Verhältniß von 100 : 32·30 fordert. Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß in einer durch mehrtägige Digestion eines größeren Quantums Ratanhin mit einer zur Lösung des gesammten Ratanhin's voraussichtlich nicht zureichenden Menge mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure bereiteten Lösung der Verbindung, zunächst durch Neutralisation mit $^1/_{10}$ normalem Ammoniak die Menge der Säure ermittelt und

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

sodann durch Abdampfen der neutralen Lösung, das Ratanhin möglichst vollständig abgeschieden, und endlich bei 100° C. getrocknet und gewogen wurde.

Läßt man auf Ratanhin concentrirte Salpetersäure einwirken, so wird unter stürmischer, von massenhafter Untersalpetersäure-Entwicklung begleiteter, Reaction, sofort eine dunkelgelb bis braunroth gefärbte Lösung erhalten, die ohne Zweifel dasselbe Zersetzungsproduct enthält, wie es sich beim Erwärmen oder Abdampfen einer Lösung von salpetersaurem Ratanhin bildet. Diese Lösung scheidet selbst bei Syrupdicke keinerlei krystallinisches Sediment ab und ist übrigens mit Alkohol sowohl wie mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, mit diesen Flüssigkeiten liefernd, die selbst bei einem hohen Grade von Verdünnung noch eine deutlich gelbe Färbung zeigen. Wird eine concentrirte solche, durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Ratanhin entstandene Lösung, vorsichtig mit Ammon neutralisirt, so scheidet sich aus derselben ein brauner harzartiger Körper aus, welcher in Wasser etwas schwerer, in Ammon dagegen und Alkohol leicht mit gesättigt gelber Farbe löslich ist. Es gelang mir nicht denselben krystallisirt zu erhalten. Wird derselbe trocken einer geringen Temperaturerhöhung unterworfen, so verpufft er ziemlich lebhaft und hinterläßt eine geringe Menge einer voluminösen Kohle. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, daß dieser Körper ein Nitroderivat des Ratanhin's sei, und daß demnach in der durch Einwirkung der Salpetersäure auf Ratanhin ursprünglich entstehenden Lösung, ähnlich wie das von Staedeler für das Tyrosin nachgewiesen wurde, ein salpetersaures Nitro-Ratanhin oder Dinitro-Ratanhin, oder ein Gemenge beider Derivate enthalten sei. Leider muß ich die Erforschung dieser Verhältnisse auf einen Zeitpunkt verschieben, wo mich der Besitz einer genügenden Menge des schwer beizuschaffenden Materiales in die Lage versetzen wird, weitere Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen. Es möchte mir nun aber noch gestattet sein, einiges über die von Ruge, als für das Ratanhin charakteristisch bezeichnete und auch in meiner, Eingangs citirten Abhandlung besprochenen Farben-Reaction, zu bemerken. Dieselbe tritt bekanntlich ein, wenn man, wie Ruge angibt, eine Partie, von mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtem Ratanhin mit möglichst wenig Salpetersäure versetzt und zum Sieden erhitzt, wo dann nach länger fortgesetztem Sieden die Anfangs farblose Flüs-

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

sigkeit allmählig eine rosenrothe, durch rubinroth in blau und endlich in grün übergehende, Färbung annimmt, und gleichzeitig eine deutlich rothe Fluoreszenz zu zeigen beginnt. Diese Reaction, die das mißliche hat, daß bei Anwendung der entsprechenden Salpetersäuremenge ein länger fortgesetztes Kochen nöthig ist um die charakteristische Farbenveränderung herbeizuführen, während bei irgend unvorsichtigem Zusatze von Salpetersäure, an Stelle des charakteristischen Farbenwechsels sofort eine Grünfärbung, oder noch leichter, eine Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt, welche letztere auch das Tyrosin unter ähnlichen Verhältnissen anzunehmen vermag, gelingt, wie ich zu beobachten Gelegenheit gehabt habe, weit leichter, wenn man an Stelle reiner Salpetersäure, eine untersalpetersäurehältige, also rothe, rauchende Säure verwendet. Wird von solcher auch nur eine Spur zu einem Ratanhinbrei zugesetzt, so nimmt die Flüssigkeit schon beim beginnenden Erwärmen jene charakteristische rosenrothe Färbung an, die bei weiter fortgesetztem Erhitzen ziemlich rasch in Blau und Grün und endlich in Gelb übergeht. Hat man rauchende Säure nicht zur Verfügung, so kann man, wie begreiflich, durch Zusatz eines Partikelchens von salpetrigsaurem Kali oder Natron zu einer mit gewöhnlicher Salpetersäure versetzten Probe, denselben Effect erzielen. Der Umstand, daß eine so geringe Menge von salpetriger Säure [1]) hinreicht, um eine verhältnißmäßig große Menge von Ratanhin zu verändern, verleitet mich zu der Annahme, daß man es bei dieser Reaction nicht mit einem, der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzoesäure ähnlichen Vorgange zu thun habe, bei welchem das Ratanhin etwa nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{13}N\Theta_3 + N\Theta_2H = C_{10}H_{12}\Theta_4 + N_2 + H_2\Theta$$

in eine neue Säure umgewandelt würde, sondern, daß möglicher Weise durch Einwirkung der salpetrigen Säure, lediglich eine Überführung des Ratanhin's in eine isomere Verbindung erfolge, ein Vor-

---

[1]) Und offenbar ist diese das wirksame Princip, denn abgesehen davon, daß, wie Ruge nachgewiesen hat, durch Einwirkung von salpetriger Säure allein auf Ratanhin dieselbe Reaction zu Stande kommt, tritt diese, wenn mit reiner Salpetersäure angestellt (dafür spricht die dann nöthige lange Dauer des Kochens) erst da ein, wo in Folge einer beginnenden oxydirenden Wirkung der Salpetersäure sich eine Partie von salpetriger Säure gebildet hat. Dieselbe Reaction kommt übrigens auch zu Stande, wenn man in eine mit etwas Salpetersäure versetzte Ratanhinlösung Stickstoffoxyd einleitet.

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

gang, der gleichfalls nicht ohne Analogie wäre. Ein solcher dem Ratanhin isomerer Köper möchte dann etwa dem Orceïn, von welchem er durch $3(\mathrm{CH}_2)$ verschieden wäre, homolog sein.

$\mathrm{C}_7\mathrm{H}_7\mathrm{NO}_3$	$\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{13}\mathrm{NO}_3$
Orceïn	Isom. des Ratanhins.

Jedenfalls ist es interessant, daß der, bei der in Rede stehenden Reaction des Ratanhin's zu Stande kommende Körper, der sich gleich dem Orceïn durch eine charakteristische Färbung auszeichnet, auf Zusatz von Schwefelwasserstoff in schwach alkalischer Lösung entfärbt wird, während erst auf Zusatz von Säuren die charakteristische Färbung wiederkehrt; genau so, wie dies bei dem Orceïn unter ähnlichen Umständen der Fall ist. Jedenfalls muß es einer weiteren Untersuchung überlassen bleiben, über diese Verhältnisse Klarheit zu verschaffen.

Chlorwasserstoffsaures Ratanhin. In Chlorwasserstoffsäure löst sich Ratanhin mit größter Leichtigkeit zu einer farblosen stets sauer reagierenden Flüssigkeit auf, die einen ziemlich bedeutenden Zusatz von Alkohol verträgt, ohne sich zu trüben oder Ratanhin auszuscheiden. Auf Zusatz von Äther-Alkohol in genügender Menge scheidet sich dagegen rasch der gesammte in Lösung befindliche Ratanhingehalt aus. Wird eine nicht zu verdünnte solche Lösung in der Kälte mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich in Form eines weißen krystallinischen Sedimentes das chlorwasserstoffsaure Salz des Ratanhin's aus. Eben so leicht erhält man dieselbe Verbindung als eine weiße Salzmasse von deutlich krystallinischem Gefüge durch Abdampfen der Lösung im Wasserbade, was ohne Sorge geschehen kann, da selbst concentrirte Chlorwasserstoffsäure bei der Temperatur des kochenden Wassers keine Zersetzung des Ratanhins bewirkt. Es gelang mir auch, diese Verbindung in größeren säulenförmigen Krystallen zu erhalten, die sich durch eine völlige Farblosigkeit, sowie durch einen ziemlich lebhaften Glanz auszeichnen. Nach den krystallographischen Bestimmungen [1]), welche Herr Oberbergrath Ritter v. Zepharovich auszuführen die Güte hatte, gehören dieselben dem monoklinen Kry-

[1]) Die ausführliche Zusammenstellung der Resultate dieser Bestimmungen und Messungen, die sich auch auf das chlorwasserstoffsaure Tyrosin, dann das schwefelsaure Ratanhin und das schwefelsaure Tyrosin erstreckten, siehe d. Sitzungsberichte d. mathem.-naturw. Cl., II. Abth., April-Heft. Jahrg. 1869.

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

stallsysteme an. In wenig Wasser ist die Verbindung namentlich bei gelindem Erwärmen vollkommen löslich, wogegen größerer Wasserzusatz dieselbe unter Abscheidung von Ratanhin zersetzt. Ähnlich verhält sich auch Alkohol, welcher indeß nur geringe Mengen der Verbindung aufzulösen vermag und eine Lösung liefert, die schon nach kurzer Zeit Ratanhin auszuscheiden beginnt. Äther löst die Verbindung fast gar nicht auf, bewirkt dagegen namentlich beim Erwärmen eine Entziehung von Chlorwasserstoffsäure, in Folge deren eine Ausscheidung von Ratanhin und also ein durch diese bedingtes trübe und undurchsichtig werden der Krystalle eintritt. Es wurde sowohl eine Partie der größeren Krystalle (I) als auch das durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung gefällte krystallinische Sediment (II) der Analyse unterworfen. Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd unter Vorlage einer Silberdrahtspirale ausgeführt.

Die Resultate sind folgende:

I) 0·3925 Grm. der lufttrockenen Substanz, welche selbst nach dreistündigem Trocknen im Kohlensäurestrome bei 110° C. nichts an Gewicht verlor, lieferten 0·245 Grm. an Chlorsilber.

0·207 Grm. derselben Substanz lieferten, wie oben lufttrocken verwendet, bei der Elementaranalyse 0·392 Grm. Kohlensäure und 0·1155 Grm. Wasser.

0·31275 Grm. derselben Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 0·1299 Grm. Platin.

II) 0·21475 Grm. der lufttrockenen Substanz, die gleichfalls bei 110° C. im Kohlensäurestrome getrocknet, nichts an Gewicht verlor, lieferten 0·133 Gr. Chlorsilber und

0·25425 Grm. Substanz, bei der Verbrennung, 0·48275 Grm. Kohlensäure und 0·144 Grm. Wasser.

Diese Zahlen passen recht gut auf die Formel $C_{10}H_{13}NO_3 + ClH$.

			Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{10}	=	120	51·84	51·65	51·76
H_{14}	=	14	6·05	6·20	6·29
N	=	14	6·05	5·87	—
O_3	=	48	20·73	20·86	—
Cl	=	35·46	15·33	15·42	15·31
Atg.	—	231·46	100·00	100·00	—

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

Es enthält demnach auch die durch Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung ausgeschiedene Verbindung nur ein Atom Säure. Die Existenz einer zweiten, säurereicheren Verbindung des Ratanhins mit Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen gelang mir nicht, wenigstens konnte ich in keiner Weise eine solche Verbindung von fester Form erhalten. Es scheint mir übrigens die Existenz einer solchen zweiten Verbindung, gegenüber der muthmaßlichen Constitution des Ratanhins überhaupt nicht wahrscheinlich, und wie Versuche ergeben haben, existirt auch in Lösungen, welche durch Einwirkung von Wasser auf die Verbindung $\mathfrak{C}_{10}H_{13}N\Theta_3$, ClH unter Abscheidung von Ratanhin entstehen, keine der Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{13}N\Theta_3, {}_2ClH$ entsprechende Verbindung, da ich bei wiederholten Bestimmungen die Menge des Chlorwasserstoffs im Verhältniß zu der des Ratanhins meist weit größer fand, als die Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{13}N\Theta_3 + 2ClH$ verlangt hätte.

Eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Ratanhin wird durch Platinchlorid nicht gefällt, auch auf Zusatz von Alkohol oder Ätheralkohol kommt eine Ausscheidung eines Platindoppelsalzes nicht zu Stande. Läßt man jedoch eine mit einem Überschusse von Platinchlorid versetzte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Ratanhin, langsam, etwa in einem Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich nach längerer Zeit kleine, röthlichgelb gefärbte Kryställchen eines Platindoppelsalzes aus, die in Form und Farbe, kleinen Kryställchen von doppeltschromsaurem Kali nicht unähnlich sind. Dieselben sind luftbeständig und in Wasser, Alkohol und selbst in Äther, in letzterem freilich nur schwierig, löslich. Eine Zersetzung derselben findet hiebei nicht statt.

Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 0·23775 Grm. Substanz bei 80° C. (welche Temperatur ohne wesentlichen Gewichtsverlust vertragen wird) im Kohlensäurestrome getrocknet, lieferten 0·0575 Grm. Platin.

2. 0·1725 Grm. derselben Substanz ebenso 0·04175 Grm. Platin.

1. 0·3065 Grm. derselben Substanz gleichfalls bei 80° C. trocken, lieferten bei der Chlorbestimmung 0·326 Grm. Chlorsilber, und

2. 0·251 Grm. Substanz ebenso 0·266 Grm. Chlorsilber.

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

1. 0·421 Grm. Substanz lieferten ferner bei der Stickstoffbestimmung 0·101 Grm. Platin und

2. 0·5325 Grm. Substanz ebenso 0 1275 Grm. Platin.

Von einer, aus einer anderen Darstellung herrührenden Partie, etwas größerer Kryställchen lieferten:

3. 0·1078 Grm. gleichfalls bei 80° C. ohne Gewichtsverlust getrockneter Substanz bei der Platinbestimmung 0·02625 Grm. Platin.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel

$$Pt, 2(C_{10}H_{13}N\Theta_3, ClH) + Cl_4 = C_{10}H_{13}N\Theta_3, ClH + PtCl_2$$

			Berechnet	Gefunden 1	Gefunden 2	Gefunden 3
C_{10}	=	120	29·90	—	—	—
H_{14}	=	14	3·47	—	—	—
N	=	14	3·47	3·39	3·38	—
Θ_3	=	48	11·95	—	—	—
Cl_3	=	106·38	26·56	26·31	26·25	—
Pt	=	98·94	24·65	24·26	24·20	24·35
Äq.	=	401·32	100·00	—	—	—

Eine Verbindung des chlorwasserstoffsauren Ratanhin's mit Goldchlorid zu erhalten, gelang mir nicht.

Schwefelsaures Ratanhin. Verdünnte Schwefelsäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter noch bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Ratanhin zu einer farblosen, stark sauer reagirenden Flüssigkeit auf, aus welcher sich beim Verdunsten farblose Krystalle eines schwefelsauren Salzes abscheiden. Dieselben gehören nach den Bestimmungen des Herrn Ober-Bergrathes Ritter v. Zepharovich dem rhombischen Systeme an. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, werden aber durch eine größere Quantität Wasser, unter theilweiser Abscheidung von Ratanhin, zersetzt.

Alkohol löst wenig und bewirkt rasche Ausscheidung von Ratanhin.

Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel

$$C_{10}H_{13}N\Theta_3, S\Theta_3H_2\,\Theta$$

welche ein saures Salz repräsentirt.

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

1. 0·6535 Grm. Substanz bei 110° C. ohne beachtenswerthen Gewichtsverlust getrocknet, lieferten bei der Schwefelsäurebestimmung, 0·5182 Grm. schwefelsauren Baryt.

2. 0·1725 Grm. derselben gleichfalls bei 110° C. getrockneten Substanz 0·13625 Grm. schwefelsauren Baryt.

1. 0·289 Grm. gleichfalls bei 110° C. getrockneter Substanz, lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0·4352 Grm. Kohlensäure und 0·1387 Grm. Wasser.

			Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{10}	=	120	40·96	41·07	—
H_{15}	=	15	5.12	5·33	—
N	=	14	4·77	—	—
Θ_4	=	64	21·85	—	—
$S\Theta_3$	=	80	27·30	27·22	27·12
Atg.	=	293	100·00	—	—

Concentrirte Schwefelsäure, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur auf Ratanhin einwirkt, verwandelt dasselbe sofort in ein Haufwerk kleiner weißer Kryställchen, die mit dem oben beschriebenen Salze völlig identisch sind.

Eine Partie dieser Kryställchen wurde durch Aufstreichen des Krystallbreies auf eine Bisquitplatte möglichst von anhängender Schwefelsäure befreit und in der bei 110° C. getrockneten Substanz der Schwefelsäuregehalt bestimmt. 0·3275 Grm. dieser Substanz lieferten 0·2675 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich ein Gehalt von 28·04 Procent an Schwefelsäure berechnet.

Ob außer diesem sauren Salze des Ratanhins, welches nebenbei bemerkt, gleich den übrigen Verbindungen des Ratanhins mit Säuren einen rein sauren Geschmack besitzt, und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, noch eine zweite Verbindung mit Schwefelsäure existirt, welche etwa der Formel $_2(C_{10}H_{13}N\Theta_3)$, $S\Theta_3H_2\ \Theta$, d. i. $(C_{10}H_{13}N\Theta_3SO_3HO)$ entspräche, muß ich vorläufig unentschieden lassen, obwohl die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche, durchaus negative Resultate geliefert haben. Namentlich wurde meine Vermuthung, als existire eine solche Verbindung in renie durch Kochen von verdünnter Schwefelsäure mit einem

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

großen Überschusse von Ratanhin dargestellten Lösung, durch den Versuch nicht bestätigt, da ich in einer so bereiteten Lösung, welche beim Erkalten reichlich Ratanhin abschied, den Gehalt an Schwefelsäure bei weitem größer fand als die obige Formel verlangt hätte.

Läßt man concentrirte Schwefelsäure auf Ratanhin bei höherer Temperatur einwirken, so wird dasselbe, wie bereits Ruge nachgewiesen hat, unter vorübergehender Braunfärbung, in ein Gemenge einer einbasischen und einer zweibasischen, gepaarten Schwefelsäure, d. i. der einbasischen und zweibasischen Ratanhinschwefelsäure verwandelt. Bezüglich dieser Körper, welche auch durch Einwirkung höherer Temperatur aus dem sauren schwefelsauren Ratanhin, neben freiem Ratanhin entstehen, fand ich die Angaben Ruge's völlig bestätigt, und habe ich denselben nichts neues beizufügen.

Phosphorsaures Ratanhin. Mässig concentrirte Phosphorsäure löst beim Erwärmen Ratanhin ziemlich leicht zu einer farblosen, stark sauer schmeckenden Flüssigkeit auf, die durch Verdampfen auf dem Wasserbade endlich zu einem ziemlich zähen Syrup concentrirt werden kann, ohne daß hiebei eine krystallinische Ausscheidung zu beobachten wäre. Aus einer solchen syrupdicken Flüssigkeit, die bei Seite gesetzt, mehrere Wochen hindurch unbeachtet stehen geblieben war, hatten sich während dieser Zeit kleine glänzende Kryställchen abgeschieden, welche unter der Loupe betrachtet, als kurze anscheinend dem rhombischen Systeme angehörigen Prismen erschienen. Dieselben wurden von dem flüssig gebliebenen Antheile getrennt und durch Abpressen zwischen Fließpapier von anhängender Mutterlauge gereinigt. In Wasser erwiesen sie sich äußerst leicht, zu einer Anfangs klaren, bald aber durch ausgeschiedenes Ratanhin sich trübenden Flüssigkeit löslich. Alkohol bewirkte rasche Zersetzung. Da mir nur eine sehr geringe Quantität dieser Kryställchen zur Verfügung stand, mußte ich mich damit begnügen, lediglich eine Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes auszuführen. Ich erhielt hiebei von 0·4205 Grm. Substanz die bei 100° C. ohne zu berücksichtigenden Gewichtsverlust getrocknet worden waren, 0.164 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Es berechnet sich hieraus ein Phorphorsäuregehalt von 24·94 Procent, eine Zahl, welche gut mit der Formel $C_{10}H_{13}N\Theta_3P\Theta_4H_3$ übereinstimmt.

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

		Berechnet	Gefunden
$2C_{10}H_{13}N\Theta_3$	= 390	66·55	—
$H_6\Theta_3$	= 54	9·21	—
$P_2\Theta_5$	= 142	24·24	24·94
2At	= 586	100·00	—

Auch der von den Kryställchen getrennte flüssige Antheil war nach kurzer Zeit zu einem Haufwerk kleiner Kryställchen erstarrt, die gesammelt und durch kräftiges Abpressen zwischen Filtrirpapier möglichst vollständig von anhängender Mutterlauge befreit wurden. Eine Phosphorsäurebestimmung in diesen ergab einen etwas höheren Gehalt an Phosphorsäure als er in den erst erhaltenen Krystallen gefunden wurde

0·442 Grm. Substanz lieferten gleichfalls bei 100° C. getrocknet 0·1857 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia, was einem Gehalte von 26·87% an Phosphorsäure entspricht. Bei dem Umstande als durch das Abpressen zwischen Fließpapier eine völlige Entfernung der anhängenden, überschüssigen Phosphorsäure kaum erreicht worden sein kann, dürfte wohl anzunehmen sein, daß auch dieser Verbindung die obige Formel zukomme.

Es war mir bis jetzt, bei der verhältnißmäßig geringen Quantität an Substanz, welche mir zu Gebote stand, leider noch nicht möglich, über die Zersetzungsproducte, welche das Ratanhin unter Einwirkung von schmelzendem Alkalihydrat (Kochen mit Kalilauge zersetzt das Ratanhin nicht), so wie durch Einwirkung von Chlorgas liefert, ins Klare zu kommen. Eben so wenig habe ich aus gleichem Grunde an eine Untersuchung jenes flüchtigen Zersetzungsproductes denken können, welches durch Einwirkung höherer Temperatur aus dem Ratanhin entsteht.

Es kann demnach vorläufig von einer Feststellung der chemischen Constitution des Ratanhins nicht die Rede sein, und die von mir ermittelte Thatsache, daß das Ratanhin durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff weder in alkalischer noch in saurer Lösung verändert wird, ist eben so wenig geeignet einen sicheren Anhaltspunkt zu Schlüssen in diesem Sinne zu bieten, als es das negative Resultat des Versuches, durch Einführung von CH_3 an die Stelle

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

von 1H des Tyrosins, das Ratanhin aus jenem künstlich zu erhalten, vermag, an sich über diesen Punkt Licht zu verbreiten.

Bei alledem kann aber nach dem Verhalten, welches das Ratanhin gegen Basen einerseits und gegen Säuren anderseits zeigt, kein Zweifel darüber obwalten, daß es im Systeme in die Kategorie der Amidosäuren einzureihen sei. Ob es als solche, sich als Propylamid-Salicylsäure erweisen oder vielleicht als ein Abkömmling des bis jetzt noch nicht gekannten Gliedes der Salicylsäurereihe, von der Formel $\mathfrak{C}_{10}H_{12}\mathfrak{O}_3$, welches um $\mathfrak{C}H_2$ von der Phloretinsäure verschieden und mit der Oxycuminsäure isomer wäre, anzusehen sein wird, oder ob eine andere der vielen noch möglichen Gruppirungen der Elemente anzunehmen sein wird, darüber zu entscheiden bleibt weiteren Untersuchungen überlassen. Die geringe Basicität, die dem Ratanhin zukommt, scheint indeß schon jetzt nicht dafür zu sprechen, daß außer einem, das Ligament des Typus Ammoniakwasser bildenden zweiwerthigen Säureradikale auch noch ein selbstständiges Alkoholradikal in dem Complexe fungire.

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: 1869

Band/Volume: 60_2

Autor(en)/Author(s): Gintl Wilh. Friedr.

Artikel/Article: Über Ratanliin und seine Verbindungen. 668-690