

benzoesäure werde bei der Reaktion teilweise verestert. Ich habe daher gezeigt, daß dies unter meinen Versuchsbedingungen ebenso wenig der Fall war wie unter denen von Ciamician und Silber nach den Angaben dieser beiden Forscher — und daß der unter meinen Versuchsbedingungen etwa vorhandene Ester nur direkt aus dem Aldehyd, ohne intermediäre Bildung der *o*-Nitrosobenzoessäure entstanden sein konnte. Daher ging es nicht an, von einer Veresterung der Säure zu sprechen, vielmehr mußte es sich bei der Esterbildung um eine ganz andere Reaktion handeln. Da nunmehr die HHrn. Weigert und Kummerer ausdrücklich erklären, seit jeher dieser meiner Ansicht gewesen zu sein, ist diese Frage ja erledigt.

Bei meinen Versuchen im ultravioletten Lichte wurde, wie ich schon in meiner ersten Erwiderung bemerkte, nur der Einfluß des Mediums (Alkohol, Benzol) auf die gleiche Reaktion — die Säurebildung — bestimmt. Dagegen habe ich bei meinen Versuchen über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung¹⁾ auf alkoholische *o*-Nitrobenzaldehyd-Lösungen auch die Frage der Esterbildung berührt und festgestellt, daß die schließlich insgesamt etwa vorhandene Estermenge nicht größer gewesen sein konnte als etwa die Menge der damals noch vorhandenen Säure. Da von dieser aber während der Versuchsdauer von einem Monat bei 25° schon ein Teil verestert worden sein mochte, dürfte in der durchdringenden Radiumstrahlung die Säurebildung die zweite Reaktion, die Esterbildung aus dem Aldehyd, wohl überwiegen, also die Hauptreaktion darstellen.

Wien, am 15. Juni 1913.

279. H. Killian: Neues über den Antiaris-Saft.

[Aus der Mediz. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 23. Juni 1913.)

Durch die gütige Vermittlung von Hrn. Direktor Koningsberger (Botan. Garten in Buitenzorg) erhielt ich neuerdings 14 kg Antiaris-Saft, stammend aus Mittelborneo, und für den Transport konserviert durch Zusatz von Chloroform. Für meinen Hauptzweck — die weitere Erforschung von α - und β -Antiarin — brachte mir zwar das Material eine große Enttäuschung: Trotz sorgfältigster Arbeit konnte ich daraus nur 14 g (0.1 %) kryst. Glykosid und zwar nur β -Antiarin gewinnen, während mir früher 11 kg Saft 21.5 g α -Antiarin und 45 g β -Antiarin (zusammen 0.6 %) geliefert hatten²⁾. Nach anderer Richtung aber ergaben sich interessante neue Resultate:

¹⁾ Wiener Sitz.-Ber. 121, IIa, 1388 [1912].

²⁾ B. 43, 3576 [1910].

I. Zunächst fanden sich in dem Saft bei seinem Eintreffen dahier am Boden der Flaschen einige prächtige, säulenförmige Krystalle, von welchen der Saft ohne Schwierigkeit glatt abgegossen werden konnte; einfaches Abspülen mit wenig 50-prozentigem Alkohol und Trocknen auf Ton lieferte 6 g solcher Krystalle, und diese bestanden nach ihrem Verhalten zu alkalischer Bleilösung aus dem früher beschriebenen Eiweißstoff¹⁾, was noch durch Folgendes bestätigt wurde:

1.93 g aus 10-prozentiger Essigsäure umkrystallisierte lufttrockne Subst. bei 105°: 0.3474 g oder 18.00 % H₂O. — 1.4938 g bei 105° getrocknete Subst. + H₂O + 1 Tropfen Phenolphthalein verbrauchten 8.7 ccm 1/10-n. Lauge; gef. Äqu.-Gew. 1717.

Danach mußte der ganze ursprüngliche Saft eine gesättigte Lösung des Eiweißstoffes gewesen sein; tatsächlich konnte ich daraus (teilweise nach neuerem Verfahren) 315 g krystallisiertes Protein gewinnen und damit dürfte auch erwiesen sein, daß dieser besonders interessante Bestandteil des Saftes in diesem schon ursprünglich vorhanden ist (und nicht etwa nachträglich durch Fermente gebildet wird).

II. Der Saft enthält neben α - oder β -Antiarin (oder beiden) noch ein drittes, sehr stark wirkendes Herzgift, das in Wasser leicht lösliche γ -Antiarin, aus den Mutterlaugen der ersteren abscheidbar durch Gerbsäure.

III. Ferner findet sich in dem Saft eine prächtig krystallisierende, aber höchst labile Säure, wahrscheinlich von der Formel C₁₆H₁₄O₇ (zweibasisch), nach ihrem Verhalten zu Alkalien und zu Eisenchlorid vermutlich ein *o*-Dioxy-benzol-Derivat (oder Pyrogallol-Derivat).

Ich beschreibe zunächst die Verarbeitung des Saftes auf Antiarin, dann die Gewinnung des kryst. Eiweißstoffes und schließlich die Abscheidung der neuen Säure.

Gewinnung von Antiarin. Je 1.8 kg Saft wurden diesmal (im großen Kolben) vermischt mit 2.5 kg 96-prozentigem Alkohol, nach 24 Stdn. die Lösung A mittels großer Filter²⁾ getrennt vom Niederschlag I unter Nachspülen und Auswaschen mit dem Minimum von 50-prozentigem Alkohol. Die Lösung A war stark sauer, sie wurde deshalb, mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit der Antiarine gegen Säuren beim Erhitzen (s. l. c.) mit etwas Magnesiumcarbonat versetzt und (unter häufigem Umschwenken) 24 Stdn. damit in Berührung gelassen; ein nennenswerter Verbrauch von solchem Car-

¹⁾ Kotake und Knoop, H. 75, 488 [1911]. — Kiliani, B. 46, 677 [1913].

²⁾ Absaugen auf der Nutsche kann Schwierigkeiten bereiten durch Verstopfung der Filterporen.

bonat war aber nicht zu beobachten und die Lösung blieb deutlich sauer¹, sie wurde auf dem Wasserbad verdampft, bis stärkere Hautbildung das weitere Verdampfen erschwerte: Die 14 kg lieferten 2300 g solcher konzentrierten Lösung A; hierin erzeugten 10.5 kg 96-prozentigen Alkohols den festklebenden Niederschlag II, von welchem die Lösung B (nach völliger Klärung) einfach abgossen werden konnte, sie wurde bei ca 40° verdunstet²) bis insgesamt 550 g und dann zweimal mit Äther geschüttelt: der 1. Auszug ist stark rot und stark sauer, der zweite nur mehr hellgelb (beide enthalten die unten zu beschreibende krystallisierte Säure). Inzwischen war in der konzentrierten Lösung B eine schwache, nadelförmige Krystallisation I entstanden, verstärkbar durch mehrstündige Kühlung mit Eiswasser; abgesaugt, mit wenigen Tropfen Wasser gewaschen und lufttrocken gemacht, wog sie 9.1 g, sie bestand aber im wesentlichen nur aus Kalisalpeter, welchem ein sehr kleiner Prozentsatz feinkörniger, auch in heißem Wasser unlöslicher, aschehaltiger Kryställchen (sicher nicht Antiarin) beigemischt war. Die Mutterlauge von Krystallisation I wurde dann allmählich mit 2.2 kg absolutem Alkohol vermischt, wodurch festklebender Niederschlag III entstand, die hiervon abgessene Lösung wieder bei 40° konzentriert bis 230 g und dieser dünne Sirup, weil immer noch nicht direkt krystallisierend, einmal mit (1 Tl. Alkohol + 4 Tle. Äther), Auszug I, ferner noch zweimal mit (1 Tl. Alkohol + 2 Tle. Äther), Auszug II, extrahiert und schließlich nochmals mit 1 kg absolutem Alkohol versetzt, der einen mäßig starken Niederschlag IV³) erzeugte.

¹) Vielleicht wäre es in Zukunft, wenn man neutralisieren will (vergl. den letzten Abschnitt!), vorteilhafter, dazu eine Lösung von Kaliumbicarbonat zu benutzen; Anwendung von Kalilauge ist nicht ratsam, weil jeder Tropfen derselben beim Einfallen starke Färbung, also irgend eine Zersetzung hervorruft.

²) Vergl. Kiliani und Herold, B. 38, 2673 [1905]. — Ich benutze jetzt hierzu Wasserbäder von 18 cm Höhe und 30 cm Durchmesser mit entsprechend großen, möglichst tief eintauchenden Schalen, wodurch eine sehr erheblich größere Wirkung erzielt wird als l. c. angegeben.

³) Löst man Niederschlag III und IV in möglichst wenig Wasser, so entstehen bei langsamer, freiwilliger Verdunstung in dem dicken Sirup regelmäßig starkglänzende Krystalle, welche unterm Mikroskop ausgesprochenen Tetraeder-Habitus zeigen; die abgesaugten und dabei durch vorsichtiges Beträufeln mit Wasser gereinigten Krystalle erweisen sich aber durch ihre Reaktionen als Kalisalpeter, der dann beim Umkrystallisieren seine gewöhnliche (rhombische) Säulen-Form annimmt. Nach freundlicher Auskunft von Hrn. Prof. Osann scheint eine solche Beobachtung beim Kalisalpeter bisher nicht bekannt zu sein; vielleicht kann man die gleiche abnorme Krystallisation erzielen, wenn man den Salpeter in richtigem (noch auszuprobierendem) Verhältnisse in kochendem Glycerin (oder ähnlicher Flüssigkeit) löst und recht langsam erkalten läßt. (Heißes Glycerin löst reichlich Salpeter!)

Die abgegossene letzte Lösung abermals zum Sirup verdunstet, lieferte endlich Antiarin-Krystalle, aber nur 12.9 g, ausschließ-lich bestehend aus β -Antiarin¹⁾. Früher hatte ich mehrfach beobachtet, daß sirupöse Mutterlaugen von β -Antiarin, welche noch solches enthalten, aber nicht mehr direkt krystallisieren, in wenigen Stunden zum Krystallbrei erstarren, wenn man sie mit Äther sättigt und dann stehen läßt; deshalb habe ich die Mutterlauge jener 12.9 g Roh-Antiarin weiter bei 40° verdunstet bis 120 g, hierauf im Kolben mit 12 g Äther kräftig umgeschwenkt und geimpft mit β -Antiarin. In 2 Tagen krystallisierte aber nichts mehr aus. Die äußerst schlechte Ausbeute veranlaßte mich nun, auf diesen Mutterlaugen-Sirup die Gerbsäure-Fällung anzuwenden.

Obige 120 g Sirup wurden (nach Verdunstung des Äthers) zunächst vermischt mit den ebenfalls nicht krystallisierbaren (übrigens quantitativ unerheblichen Rückständen) der oben erwähnten Auszüge I und II, zusammen mit Wasser auf 400 g verdünnt, Gerbsäurelösung 1:5 hinzugegeben, bis kein Niederschlag mehr entstand (Verbrauch 350 g Gerbsäurelösung), der Tannat-Niederschlag nach 12 Stunden durch Abgießen der Flüssigkeit und dreimaliges Abspülen mit Wasser gereinigt, dann mit 30 g Zinkoxyd und 60 ccm Wasser fein verrieben, im Vakuum getrocknet, neuerdings verrieben, dreimal mit je 250 g Methylalkohol einige Stunden lang geschüttelt (Erhitzen löst nicht mehr Substanz!), die methylalkoholische Lösung abgesaugt und bei 40° verdunstet.

Der amorphe Rückstand betrug vakuumtrocken 12 g; er ist frei von Stickstoff, also auch frei von Alkaloiden, seine Lösung in ca. 15 g Wasser liefert langsam noch ca. 1 g β -Antiarin²⁾; dessen Mutterlauge gibt auch nach neuer Sättigung mit Äther keine Krystallisation mehr, sie kann also von β - (oder α -)Antiarin höchstens noch Spuren enthalten, ihr Trockenrückstand erzeugt aber nach freundlicher Mitteilung des Hrn. Kollegen Straub bei Esculenta die »spezifische Digitaliswirkung« noch »etwa gleich stark«

¹⁾ Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in 5 Fraktionen zerlegt; gef. H₂O 1. 9.2, 2. 9.39, 3. 9.49, 4. Schmp. 207°, 5. Schmp. 207—208°. — Auch in der letzten Mutterlauge keine Spur der charakteristischen Rauten des α -Antiarins.

²⁾ Gesamt-Ausbeute also (12.9 + 1) = 13.9 g β -Antiarin. Ob mit dieser kleinen Menge die früher (l. c.) begonnenen Oxydationsversuche befriedigend beendet werden können, ist leider sehr fraglich. — Von Interesse dürfte noch eine Privatmitteilung des Hrn. Kollegen Bertrand (Paris) sein; er hat auf meine Bitte nochmals persönlich das Verhalten des krystallisierten Antiarins zu Fermenten geprüft und schreibt darüber: »On peut dire, que l'antiarine n'est pas dédoublée par l'émulsine, par la levure tuée, ni même, pratiquement au moins, par l'Aspergillus niger.«

wie reines α -Antiarin. Demnach muß hier ein weiteres γ -Antiarin vorliegen, welches zum Unterschiede von α - und β -Antiarin in Wasser leicht löslich ist und wohl deshalb bisher nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Ich habe dann mein Rohprodukt in alkoholischer Lösung fraktioniert durch Äther gefällt, in der Hoffnung, dadurch eine Reinigung und weitere Anreicherung der wirksamen Substanz zu erzielen. Nach Straub wirkt aber Fraktion V ebenso wie I, d. h. gleich α -Antiarin; folglich muß eine andre Methode ermittelt werden, womit ich noch beschäftigt bin.

Abscheidung des krystallisierten Proteins. Hierzu wurde früher nur der »Niederschlag I« und zwar der in Petroläther (und in 85-proz. Alkohol) ungelöst gebliebene Anteil desselben, der sogenannte »Antiaris-Rückstand« benützt; aber auch der »Niederschlag II« enthält, wie ich jetzt fand, sehr erhebliche Mengen des Proteins und zu dessen Abscheidung aus nicht mehr direkt krystallisierbaren Mutterlaugen leistet deren Sättigung mit Ammoniumsulfat treffliche Dienste¹⁾.

a) Verarbeitung von Niederschlag I. Die Masse wird durch mehrstägliches Abtropfenlassen möglichst vollständig von den Resten der anhaftenden »Lösung A« befreit, in flacher Schicht auf großen Porzellanplatten zum Trocknen ausgebreitet, allmählich mit der Hand zerkleinert, dann in recht kräftigem Vakuum über Schwefelsäure völlig ausgetrocknet und schließlich, soweit es ihre zähe Beschaffenheit erlaubt, zerstoßen und teilweise pulverisiert. Jetzt kann im Extraktionsapparate (ohne Erhitzen!) durch Petroläther (Maximal-Siedepunkt 75°) sehr viel Harz weggenommen werden; nach Verdunstung des anhaftenden Petroläthers läßt sich die Masse nunmehr leicht pulverisieren, so daß eine 2. Extraktion mit Petroläther rasch die letzten Reste des Harzes beseitigt. Früher habe ich den so gewonnenen »Antiaris-Rückstand« noch mit 85-proz. Alkohol ausgezogen, um dadurch die letzten Anteile von Antiarin zu gewinnen; diesmal nahm aber der 85-proz. Alkohol im ganzen äußerst geringe Mengen Substanz auf, deren gesonderte Verarbeitung zwecklos erschien. Aus den 14 kg Antiaris-Saft bekam ich 1200 g von solchem »Rückstand«, welcher genau nach meiner früheren Vorschrift (l. c.) dreimal mit 0.8-prozentiger Essigsäure ausgezogen wurde, nur mußte in diesem Falle die jeweilige Lösung von der ungelöst gebliebenen Masse durch einfache Filtration getrennt werden, weil eine außerordentlich starke Schaumbildung das Absaugen ganz unmöglich machte. Nach entsprechender Verdampfung erhielt ich aus Auszug I zuerst 65 g, dann noch 10 g krystallisiertes Protein, ferner aus Auszug II und III 36 g direkt ausscheidbare Krystalle²⁾, sämtlich vakuum-

¹⁾ Kotake hatte schon die Fällbarkeit der Substanz durch Ammoniumsulfat beobachtet, er hat aber diese Eigenschaft nicht für die Darstellung ausgenützt.

²⁾ Beim Absaugen sämtlicher Protein-Fractionen ist ständige Überwachung des Saugapparates unerläßlich wegen der starken Schaumbildung. Manchmal ist es deshalb zweckmäßig, zum Auswaschen (statt Wasser) 5- oder 10-prozentigen Alkohol (im erforderlichen Minimum) zu nehmen.

trocken gewogen. Reinigt man dann die anfallenden Mutterlaugen durch Zusatz von ca. 2 Gew.-Tln. Alkohol von ausfallenden klebrigen Stoffen, so liefern die wäßrig alkoholischen Lösungen, nach entsprechender Konzentration noch einige Gramm Protein-Krystalle; da aber auch die klebrigen Alkohol-Niederschläge proteinhaltig sind, ist es weit zweckmäßiger, auf alle nicht mehr direkt krystallisierbaren Mutterlaugen die Sulfat-Methode anzuwenden, worüber Genaueres unter b zu finden ist.

b) Verarbeitung von Niederschlag II. Nimmt man diesen Niederschlag (direkt nach dem Abgießen der Lösung B) in Wasser auf, so bleiben gallertartige Körner ungelöst, deren Menge anscheinend durch größere Verdünnung verstärkt wird; ich habe deshalb in meinem Falle (bei Verarbeitung von 14 kg Saft) diese Lösung bis auf 4.5 kg verdünnt, bekam aber kaum überwindliche Schwierigkeiten beim Versuche, jene Körner direkt durch Filtration zu beseitigen: Beim gewöhnlichen Filter und noch viel mehr beim Saugfilter sind in kürzester Frist alle Poren verstopft! Fügt man aber vorher 20-prozentige Essigsäure allmählich hinzu, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht (wozu ich 800 ccm dieser Säure verbrauchte), dann läuft die Lösung ziemlich rasch durch das Filter der Nutsche (ohne Saugen) und schließlich kann man die letzten Reste Lösung noch durch Zusammen-saugen des Nutscheninhaltes gewinnen. Die Fällung selbst widerstand allen Krystallisationsversuchen; das Filtrat bei 40° bis 1400 g konzentriert, lieferte aber wieder Protein-Krystalle und ganz besonders reichlich, nachdem ich es allmählich mit 250 g krystallisiertem Ammoniumsulfat gesättigt hatte. In 24 Stunden dicker Krystallbrei!

Durch scharfes Absaugen, nochmaliges Anrühren der Krystalle mit 150 g Wasser, neues Absaugen, Waschen mit dem nötigen Minimum von Wasser und Trocknen im Vakuum gewann ich so 178 g krystallisiertes Protein. Die Mutterlauge hiervon weiter gesättigt mit 300 g Ammoniumsulfat lieferte starken dunkelbraunen, klebrigen Niederschlag, von welchem nach eingetretener Klärung die Lösung abgegossen (und beseitigt) wurde; der Niederschlag, durch mehrmaliges Abspülen mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung (2.5 : 3) von den letzten Resten der Lösung befreit, dann allmählich mit Wasser versetzt, bis gerade die klebrigen Anteile annähernd gelöst waren, ergab nochmals ca. 20 g (allerdings etwas weniger reines) vakuum-trocknes Protein. Gesamtausbeute also (einschließlich der direkt vorgefundenen 6 g) = 315 g oder 2.25 % vom ursprünglichen Saft. Die Ammoniumsulfat-Methode hat sich also vorzüglich bewährt; in späteren Fällen werden nur die jeweils günstigsten Meugenverhältnisse durch kleine Vorproben zu ermitteln sein. Sämtliche Protein-Fractionen zeigten in unzweideutiger Weise die charakterische kurze Säulenform¹⁾ und reagierten kräftig mit alkalischer Bleilösung. Daß

¹⁾ In meiner letzten Publikation hatte ich die Angabe Kotakes bezweifelt, wonach das Protein aus *n*-Salzsäure »in kleinen, festen Polyedern« krystallisieren soll, weil ich bei meinen Versuchen sicher »einzelne derbere

auch die allerletzten Fraktionen noch aus dem früher charakterisierten Protein bestanden, wurde durch folgende Kontroll-Versuche bekräftigt: Beim kurzen Kochen mit 5 Tln. 10-prozentiger Essigsäure verhalten sie sich ganz wie früher beschrieben, nur sind dann hier die ausfallenden Krystalle noch durch etwas harzige Substanz verunreinigt; löst man aber diese Fraktionen in 20 Tln. 2.5-prozentiger Essigsäure durch Kochen, so kann man sie durch Blutkohle leicht entfärben, die kochend heiß filtrierte Lösung reagiert dann beim Erkalten sofort auf Impfung mit dem krystallisierten Protein.

1.4576 g lufttr. Subst. bei 105° 0.2609 g oder 17.90 % H_2O . — 1.1968 g bei 105° getr. Subst. + 30 Tle. Wasser + 1 Tropfen Phenolphthalein verbrauchen 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, gef. Äquiv.-Gew. 1640.

Gewinnung der krystallisierten Säure ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$?).

Bei der oben beschriebenen »Gewinnung von Antiarin« war die entsprechend konzentrierte »Lösung B« zweimal mit Äther geschüttelt worden; diesen Äther ließ ich direkt auf eine Lösung von 30 g Natriumbicarbonat in 500 g Wasser laufen und (weil sofort ziemlich lebhaft Kohlensäureentwicklung stattfand) unter loser Bedeckung der Flasche 15 Stdn. stehen, dann wurde noch kräftig durchgeschüttelt. Der abermals abgehobene Äther enthielt jetzt (neben wenig Harz) im wesentlichen nurmehr das früher¹⁾ charakterisierte Antiarol; die Bicarbonatlösung dagegen, nach dem Ansäuern mit Salzsäure neuerdings mit Äther geschüttelt, gab an diesen direkt nur sehr wenig Substanz mehr ab. Ich versetzte sie deshalb mit Natronlauge bis zum Verschwinden der Tropaeolin-Reaktion, verdampfte bis 200 g, säuerte wieder an und konnte jetzt durch Äther wesentlich mehr, aber sichtlich nicht alle organische Substanz extrahieren²⁾. Der dünnsirupöse Destillationsrückstand

Säulen« beobachtet hatte. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Knoop hat nun kürzlich Hr. Prof. Soellner festgestellt, daß doch zweierlei Krystallformen existieren: »a) aus Essigsäure: anscheinend monoklin, nadelig, sehr schwach doppeltbrechend, optischer Charakter der Hauptzone negativ, Achsenebene in der Längsrichtung der Nadeln mit sehr kleinem Achsenwinkel, optischer Gesamt-Charakter daher positiv; b) aus n-Salzsäure: rhombisch oder monoklin, tafelig ausgebildet, am Ende zugespitzt durch 2 Flächen, die sich unter 70° schneiden; starke Doppelbrechung, optischer Charakter der Hauptzone positiv, auf der Tafelfläche senkrechter Austritt eines ziemlich großen Achsenwinkels, optischer Gesamt-Charakter daher negativ«.

¹⁾ Ar. 234, 444 [1896].

²⁾ Die reine Säure ist, wie sich später zeigte, in Äther äußerst wenig löslich, auch in Alkohol nicht leicht löslich; sie war ursprünglich nur durch die Vermittlung des in »Lösung B« noch enthaltenen Alkohols und der ätherlöslichen Beimengungen in den Äther übergegangen.

des Äthers, mittels wenig 50-proz. Alkohol in eine Schale gespült, setzte bei freiwilliger Verdunstung langsam eine derbe Krystallkruste ab (während gleichzeitig starker essigsäure-ähnlicher Geruch zu beobachten war).

Durch vorsichtiges Abgießen der Mutterlauge und Trocknen der Kruste im Vakuum gewann ich 1.2 g der kryst. Säure, welche sich erst in 85 Tln. kochenden Wassers völlig löste; weiteres Kochen mit Blutkohle nahm den größten Teil des beigemengten Farbstoffs weg und aus der durch Heiztrichter filtrierten Lösung schieden sich rasch derbe, stark glänzende (noch schwach gelbliche) Kryställchen aus (in ihren Formen erinnernd an Kupfervitriol), später kamen noch Nadelbüschel, welche aber in 24 Stdn. allmählich verschwanden und ebenfalls in die erstere Form übergingen. Die lufttrocknen Krystalle zeigen im Vakuum keine Gewichtsabnahme, sie sintern zwischen 178 und 184° allmählich zusammen, sie reagieren sehr stark sauer und zersetzen leicht Carbonate, aber sie lassen sich nicht scharf titrieren, denn jeder Tropfen $\frac{1}{10}$ -n-Lauge erzeugt beim Einfallen (vorübergehend) eine Rotfärbung, ähnlich jener, welche Lauge in Aldose-Lösungen veranlaßt: das gefundene Äqu.-Gew. 110 ist deshalb von ganz zweifelhaftem Werte. Die bei der Titration erhaltene Kaliumsalzlösung (etwa 1:94) gibt mit Zinksulfat starken, amorphen Niederschlag, mit Chlorbarium 1:4 nach wenigen Minuten eine sehr schwache, krystallinisch-körnige Ausscheidung; beim Versuche, die Kaliumsalz-Lösung im Vakuum über Schwefelsäure zu konzentrieren, entstanden zuerst am Rande prächtige Büschel von derben Säulen (ohne scharfe Kanten und vielfach keulenförmig), dann wird aber die Lösung bald dunkel, und diese Färbung steigert sich besonders rasch, sobald die konzentrierte Lösung an die Luft kommt, wobei jene Krystalle in ziemlich kurzer Zeit zu schmieriger Masse werden: die ganze Erscheinung gleicht dem Verhalten des Pyrogallols¹⁾. Eine Probe der freien Säure gibt mit Wasser und verdünntem Eisenchlorid Grünfärbung, die sich allmählich verstärkt; nachträglicher Zusatz von einem Tropfen Ammoniak veranlaßt Umschlag in Bordeauxrot, wahrscheinlich liegt also ein o-Dioxybenzol-Derivat (oder Pyrogallol-Derivat) vor. Auf fuchsinschweflige Säure reagiert die Verbindung nicht.

0.156 g vakuumgetr. Subst.: 0.3432 g CO₂, 0.0657 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₇. Ber. C 60.36, H 4.44.

Gef. » 60.00, » 4.71.

¹⁾ Wahrscheinlich ist demnach auch beim oben erwähnten Konzentrieren der Natriumsalzlösung durch Eindampfen (vor der zweiten Äther-Extraktion) ein wesentlicher Anteil der Säure zerstört worden, tatsächlich wurde dabei erhebliche Dunkelfärbung beobachtet.

Diese Formel gilt jedoch nur mit Vorbehalt, denn es fehlt (aus Mangel an Material) die Molekulargewichtsbestimmung und eine scharfe Ermittlung des Äquivalentgewichts. Etwas günstiger als die Titration verlief zwar die Darstellung des Calcium-Salzes: 0.23 g Säure in 150 Tle. Wasser durch Kochen gelöst, brausen mit Calciumcarbonat stark auf; nach 5 Minuten langem Kochen wurde filtriert und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingetrocknet: Dabei zuerst nur schwache Gelbfärbung des amorphen Rückstandes am Rande, über Nacht aber Braunfärbung der ganzen Masse; das trockne Salz versprüht beim Erhitzen sehr stark, deshalb habe ich zur Metallbestimmung meine Oxalsäuremethode¹⁾ benutzt, trotzdem war ein schwaches Versprühen nicht ganz zu vermeiden:

0.2508 g vakuumtr. Salz: 0.0358 g CaO.

$C_{16}H_{12}O_7Ca$. Ber. Ca 11.25. Gef. Ca 10.20.

Die aufgestellte Formel darf demnach immerhin als wahrscheinlich bezeichnet werden und die beschriebene Säure wäre dann niemater mit der Lecanorsäure. Die Säure reduziert Fehlings Lösung.

Aus der Mutterlauge der erwähnten Kruste (von Roh-Säure) ließ sich zunächst durch starkes Verdünnen mit Wasser etwas Harz abscheiden, noch mehr durch darauf folgendes Schütteln mit Chloroform; sobald aber dann die nunmehr gelbe Lösung verdampft wird, färbt sie sich rasch wieder ganz dunkel. Es muß also in ihr eine zweite, gegen Hitze äußerst empfindliche Substanz stecken, denn die reine krystallisierte Säure ist unter gleichen Bedingungen wesentlich beständiger: 0.2602 g reine Säure + 100 Tle. Wasser in Druckflasche in kochendem Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, zeigten keine Verfärbung. Besonders wichtig erschien aber die Frage: Kann dieser neu aufgefundene Saftbestandteil von stark saurem Charakter etwa (ähnlich wie die Oxalsäure) bei der Verdampfung des Saftes eine Verharzung der höchst säureempfindlichen Antiarine bewirken? Deshalb wurde zur obigen Lösung von 0.2602 g Säure in 100 Tle. Wasser nachträglich noch 0.743 g reines α -Antiarin gefügt und alles in der Druckflasche nochmals $2\frac{1}{2}$ Stunden in kochendem Wasser erhitzt: Auch dann nur schwache Gelbfärbung und beim Erkalten sofort reichliche Abscheidung der charakteristischen Rauten des α -Antiarins: beim folgenden dreimaligen Schütteln der ganzen Mischung mit Essigäther nahm dieser fast nur die Säure auf, die wäßrige Flüssigkeit dagegen lieferte leicht und rasch direkt 0.4623 g von den Rauten und die entsprechend konzentrierte Mutterlauge noch mehr davon. Daß wirklich unverändertes α -Antiarin vorlag, bewies noch die Wasserbestimmung: Gef. H_2O 12.05, ber. 12.08. Folglich kann die neu aufgefundene Säure nicht schuld sein an der diesmaligen schlechten Antiarin-Ausbeute.

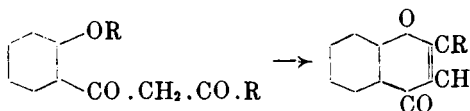
¹⁾ B. 19, 229 [1886].

Der soeben beschriebene Versuch lehrt auch, daß Essigäther ein gutes Extraktionsmittel für die neue Säure ist; vielleicht kann ich aus verschiedenen Mutterlaugen, die von früheren Saftverarbeitungen her aufbewahrt sind, jetzt noch etwas von der gleichen Substanz zur genaueren Untersuchung gewinnen.

280. Siegfried Ruhemann: Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Flavone und über die Synthese des Thioflavons.

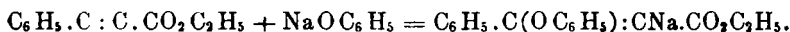
(Eingegangen am 23. Juni 1913.)

Nachdem v. Kostanecki und seine Mitarbeiter gezeigt hatten, daß sich die Alkyläther aromatischer α -Oxy- β -diketone beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter gleichzeitiger Entalkylierung in Derivate des γ -Pyrons nach dem Schema:

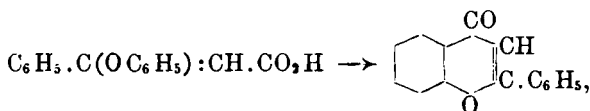


umwandeln lassen, habe ich im Anschluß an meine Arbeiten über ungesättigte Carbonsäureester versucht, die Darstellung der Flavone auf einem anderen Wege zu erzielen.

In Gemeinschaft mit mehreren Schülern habe ich gezeigt¹⁾, daß sich der Phenyl-propionssäureester mit Natriumphenolaten in folgendem Sinne vereinigt:



Die aus den Additionsprodukten hervorgehenden Ester werden durch Alkali leicht in die β -Oxyaryl-zimtsäuren übergeführt. Versuche, diese zu kondensieren und so zum Flavon,



und seinen Homologen zu gelangen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit der Säuren. Beim Erhitzen spalten sie Kohlensäure ab unter Bildung von Phenoxy-styrol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5):\text{CH}_2$, und

¹⁾ Soc. 77, 984, 1119, 1179 [1900]; 79, 918, 1185 [1901].