des Chlors auf das zweite bisher unangegriffene Aethyl überspringt. Dem Malaguti'schen Quadrichloräther kommt wahrscheinlich die symmetrische Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}$ zu.

XIV.

Ueber einen Bestandtheil des Harzes
von *Ferreira spectabilis*, Fr. Allem. Leguminosae,
VIII. Dalbergieae.

Von

Dr. Fried. Wilh. Gintl,

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(Im Ausz. a. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.
zu Wien. October 1868.)

Auf Veranlassung des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins habe ich mich mit der Untersuchung und chemischen Bestimmung mehrerer von dem kais. brasilianischen Hof-Apotheker, Herrn Dr. Theodor Peckolt zu Cantagallo, dargestellter und bisher noch nicht näher gekannter Präparate beschäftigt. Ich habe zunächst die Untersuchung einer von Herrn Dr. Th. Peckolt dargestellten und mit dem Namen „Angelin“ bezeichneten Substanz unternommen.

Die mit dem Namen „Angelin“ bezeichnete Substanz ist, wie Herr Dr. Peckolt in seinem Cataloge der pharmacognotischen, pharmaceutischen und chemischen Sammlung aus der brasilianischen Flora etc. etc. *) angiebt, das Alkaloid des „Resina d'angelim pedra“ genannten Harzes von *Ferreira spectabilis*, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae, über welches derselbe auf p. 27, Nr. 56 seines genannten Catalogs sagt: „Dieses eigenthümliche Harz füllt bei alten Bäumen fast den ganzen Splintraum aus und kann zuweilen von einem

*) Catalog der pharmacognostischen, pharmaceutischen und chemischen Sammlung aus der brasilianischen Flora zur National-Ausstellung in Rio de Janeiro, 1866, von Dr. Theod. Peckolt p. T. herausgegeben vom Allgem. österr. Apotheker-Verein. Wien 1868, bei C. Gerold's Sohn.

Baume eine Arróba gesammelt werden. Die farblosen reinen Stücke sind durch Erhitzung vollkommen flüchtig; dasselbe besteht fast nur aus einer organischen Base, welche mit Säuren krystallisirbare Salze bildet; diese Base habe ich Angelin genannt — etc. etc., und weiter: „Die Salze sind in Wasser löslich. — In der Provinz Minas ist dieses Harz sehr gesucht, wird dort „Sulfato“ genannt und soll als Specificum gegen intermittirende Fieber, das Chinin ersetzen, wird in der Dosis von 3 Gran gegeben,“ u. s. f.

Was die Darstellung des Angelins aus diesem Harze anbelangt, so verfährt Dr. Peckólt *) derart, dass er das zerstoßene Harz durch wiederholte Digestion mit Wasser von den färbenden Substanzen befreit, den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser löst und bei gelinder Wärme zur Krystallisation abdampft. Die erhaltenen Krystalle der „salzsauren Verbindung“ werden durch Lösen in siedendem Wasser und Krystallisiren gereinigt und endlich zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Die so gereinigten Krystalle werden nun in siedendem Wasser gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak das reine Angelin gefällt. — Soviel über die Abstammung der Substanz.

Die mir zur Untersuchung übergebene Substanz stellte ein, kaum Spuren von Krystallisation zeigendes, specifisch leichtes Pulver, von weisser, etwas ins Röthliche ziehender Farbe dar. Einige vorläufige Versuche erwiesen bald, dass die Substanz keineswegs völlig rein und homogen sei, und es war sonach eine weitere Reinigung derselben vor allem nöthig. Zu diesem Ende behandelte ich eine grössere Partie derselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, worin sie sich ziemlich leicht und ohne Anwendung von Wärme, mit Hinterlassung einiger brauner Flocken zu einer rothbraunen Flüssigkeit löste. Diese von dem Ungelösten abfiltrirt, wurde vorsichtig verdampft und zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen, ziemlich stark braun gefärbten Krystalle wurden gesammelt, durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, hierauf neuerlich unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoff-

---

*) S. dessen Catalog p. 28, No. 58.

säure gelöst, abermals zum Krystallisiren gebracht und diese Procedur so lange fortgesetzt bis nach 6—7maligem Umkrystallisiren, eine vollkommen weisse Krystallmasse resultirte. Das so gereinigte chlorwasserstoffsäure Angelin wurde, da es grosse Neigung zeigte, durch blossen Wasserzusatz seinen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure abzugeben, geradezu, diesmal ohne Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, in siedend heissem destillirten Wasser gelöst, die erhaltene Lösung mit einer grösseren Menge heissen Wassers verdünnt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach circa sechs Stunden hatten sich aus der klaren Lösung grosse büschelförmig angeordnete Krystallgruppen abgeschieden, welche nach dem Abwaschen mit Wasser keine Spur von Chlorwasserstoffsäure mehr enthielten und sich überhaupt als homogene Substanz erwiesen. Das so gereinigte Angelin stellt äusserst zarte biegsame Nadeln dar, die eine rein weisse Farbe und einen lebhaften Seidenglanz zeigen. Sie haben eine besondere Neigung, sich zu grösseren Gruppen zusammenzufügen und geben so Veranlassung zur Bildung der verschiedensten, oft äusserst netten Gestalten. (So kommen nicht selten deutlich federfahnenartige Gebilde so wie Büschel, die sich aus einzelnen strahlenartigen Gebilden zusammenfügen, zum Vorscheine.) In kaltem Wasser ist das reine Angelin fast unlöslich und auch bei Siedhitze nimmt dieses Lösungsmittel nur geringe Quantitäten davon auf. Noch weit schwerer löslich ist es sowohl in kaltem als auch in heissem Alkohol, und von Aether wird beinahe gar nichts davon in Lösung gebracht. Die Lösung in reinem Wasser reagirt vollkommen neutral, ist vollkommen farblos und wie das reine Angelin selbst auch völlig geruch- und geschmacklos. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird dieselbe nicht gefällt; eben so wenig bringt Bleiessig einen Niederschlag in derselben hervor. Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, lösen das Angelin ziemlich leicht und selbst bei grösserer Verdünnung, schon in der Kälte zu farblosen Flüssigkeiten auf, die einen rein sauren Geschmack und eine ausgesprochen saure Reaction besitzen. Selbst bei Anwendung eines im Verhältnisse zur angewandten Säuremenge grösse-

ren Ueberschusses von Angelin, wird die saure Reaction der Flüssigkeit nicht aufgehoben. Aus den Auflösungen in stärkeren Säuren (mit Ausnahme der Salpetersäure, welche das Angelin namentlich beim Erwärmen leicht verändert) können, wie das schon Dr. Peckolt angiebt, bei genügendem Säureüberschuss krystallisirbare Verbindungen des Angelins mit den betreffenden Säuren erhalten werden. Auflösungen in schwächeren Säuren, wie in Essigsäure, Oxalsäure etc., welche übrigens das Angelin weit schwieriger zu lösen vermögen als Mineralsäuren, scheiden beim Abdampfen entweder unverändertes Angelin ab, oder scheinen doch keine constanten Verbindungen desselben mit den betreffenden Säuren zu liefern. Die krystallisirten Verbindungen stärkerer Säuren mit dem Angelin werden beim Behandeln mit Wasser, selbst in geringen Quantitäten, sogleich unter theilweiser Abscheidung von Angelin zersetzt und lösen sich in irgend erheblicheren Mengen von Wasser nur nach lange fortgesetztem Erhitzen wieder völlig auf. Aus diesen Lösungen scheidet sich beim Erkalten, wenn das angewandte Wasserquantum nicht allzubedeutend war, der grösste Theil des Angelins, frei von der Säure, in Krystallen aus. Absoluter Alkohol und Aether entziehen diesen Verbindungen, schon beim Digeriren in der Kälte, ihren Säuregehalt fast vollständig, und hinterlassen nahezu reines Angelin. Aus allen Auflösungen in Säuren wird bei vorsichtiger Neutralisation mit Alkalien, das Angelin zum grössten Theile abgeschieden. Die Ausscheidung findet meist erst allmählich, oder nach einiger Bewegung der Flüssigkeit, dann aber meist plötzlich statt. Der entstehende weisse Niederschlag zeigt meist nur Spuren von Krystallisation. Ueberschuss des Fällungsmittels löst den entstandenen Niederschlag mit Leichtigkeit wieder auf oder verhindert seine Entstehung vollständig. Platinehlorid bringt in sauren Angelinlösungen, selbst wenn diese ziemlich concentrirt sind, keine Fällung hervor, wogegen dieselben durch Phosphormolybdänsäure, so wie durch das Nessler'sche Reagens, durch erstere freilich nur sehr unvollständig, gefällt werden. Endlich wird aus nicht zu verdünnten Lösungen in Säuren, auf Zusatz von Alkohol oder Aetheralkohol, fast alles

Angelin als weisse, gelatinöse, aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehende Masse abgeschieden. Aetzende Alkalien lösen gleichfalls, selbst bei ziemlicher Verdünnung, das Angelin leicht und vollständig zu farblosen Flüssigkeiten auf, ohne dass indess auch hier, selbst bei noch so bedeutendem Ueberschusse von Angelin, die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehoben werden würde. Säuren bis zum Eintreten der neutralen Reaction zugesetzt, scheiden den grössten Theil des Angelins und unter denselben Erscheinungen aus, unter denen seine Abscheidung auf Zusatz von Alkalien zu Lösungen in Säuren erfolgt. In derselben Weise wirkt Kohlensäure, nur nimmt hierbei der sich abscheidende Antheil gewöhnlich Krystallform an. Aus Auflösungen in Ammon scheidet sich schon beim freiwilligen Verdunsten, noch leichter beim Erwärmen, fast alles Angelin, völlig ammonfrei, gewöhnlich in Form grosser Büschel ab, während die Lösungen in fixen Alkalien, selbst bei sehr starker Concentration, wenn sie nicht einen zu grossen Ueberschuss von Angelin enthalten, nichts von demselben abscheiden. In Auflösungen kohlenaurer Alkalien ist dasselbe gleichfalls völlig löslich, so wie es auch in Lösungen ätzender alkalischer Erden sich ziemlich leicht aufzulösen vermag. Alle Lösungen in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten scheiden, wenn sie mit überschüssigem Angelin erwärmt worden waren, beim Erkalten einen Theil des überschüssigen Angelins wieder ab.

An und für sich einer Temperatur von 100—150° C. ausgesetzt, verliert reines lufttrockenes Angelin nichts an Gewicht. Bei höherer Temperatur schmilzt es anfangs zu einer schwach gelblich gefärbten, balsamartig zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung verflüchtigt es sich endlich, scheinbar ohne Zersetzung unter Verbreitung eines nicht unangenehm aromatischen Geruches, vollständig. Wird das Erhitzen in einem Kölbchen vorgenommen, so sammelt sich an den kälteren Stellen des Kölbchenhalses ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Destillat, das nach dem Erkalten zu einer weissen deutlich krystallinischen Masse erstarrt. Da diesem Körper wesentlich verschiedene Eigenschaften zukommen, so

muss derselbe ein Zersetzungsproduct des Angelins, und dieses somit nicht unzersetzt flüchtig sein. Beim raschen Erhitzen, etwa auf einem Platinblech, findet unter starker Braunfärbung und unter Bildung brennbarer Dämpfe, eine theilweise Ausscheidung von Kohle statt. Gleichzeitig tritt ein deutlicher Geruch nach verbranntem Horn auf. Die qualitative Analyse erweist neben Kohlenstoff und Wasserstoff einen Gehalt an Stickstoff. Zur Elementaranalyse wurden einzelne Partien der Substanz auf verschiedene Weise gereinigt, und nach dem Trocknen im Kohlensäurestrom einzeln verbrannt. Die Verbrennungen wurden mittelst Kupferoxyd und unter Zusatz von etwas chromsaurem Kali (?) bei vorgelegtem metallischen Kupfer, die Stickstoffbestimmungen, gleichfalls an Substanzen von verschiedener Darstellung, nach der Varrentrapp-Will'schen Methode ausgeführt.

Den bei der Analyse erhaltenen Zahlen entspricht als einfachster Ausdruck die Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}\text{O}_3$.

Ber.			Gef.				
			I.	II.	III.	IV.	im Mittel
C_{10}	120	61,54	61,63	61,43	61,64	61,37	61,51
H_{13}	13	6,66	6,81	6,84	6,81	6,78	6,81
N	14	7,18	7,34	7,24	7,22	—	7,26
O_3	48	24,62	24,22	24,49	24,33	—	24,42
	195	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}\text{O}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}\text{O}_6)$ ist die Formel des mit dem Tyrosin homologen und von diesem um CH_2 verschiedenen Ratanhin.

Aus den Ergebnissen meiner Analysen lässt sich mit Berücksichtigung des im Vorhergehenden erörterten Verhaltens, mit grösster Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass das von Herrn Dr. Th. Peckolt dargestellte, Angelin genannte, Product aus dem Harze von *Ferreira spectabilis* seiner Hauptmasse nach, mit dem von Herrn Dr. Emil Ruge*) aus dem amerikanischen Ratanhia-Extracte dargestellten und Ratanhin genannten Körper identisch ist. Es ist an der Identität beider um so weniger zu zweifeln als dem sogenannten Angelin auch

*) Dr. Em. Ruge, „über das Ratanhin.“ S. Vierteljahrsh. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, VI. Jahrg.; dies. Journ. 96, 106.

das von Ruge, als für Ratanhin charakteristisch bezeichnete Verhalten gegen Salpetersäure, so wie gegen salpetersaures Quecksilberoxyd zukommt, wie es denn auch die dem Ratanhin, gemeinschaftlich mit dem Tyrosin zukommende Reaction (Violettfrärbung der nach dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Neutralisation mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Flüssigkeit durch Eisenchlorid) zeigt. Besonders schön und deutlich erhielt ich zu wiederholten Malen die Reaction mit Salpetersäure *) und ich kann dieselbe gleich Dr. Ruge als eine in hohem Grade empfindliche bezeichnen. Das Vorkommen des Ratanhins würde demnach nicht bloß an das amerikanische Ratanhiaextract (beziehungsweise vielleicht auch einzelner Theile von *Krameria triandra* R. et P.) **) gebunden sein und es ist dies um so beachtenswerther, als wir sonach in dem genannten Harze um ein schätzenswerthes Material zur Darstellung dieses, sowohl in wissenschaftlicher Beziehung höchst interessanten, als auch vielleicht für den Arzneischatz wichtigen ***) Körpers, reicher geworden sind. Ob das Ratanhin nun, sich ausser in dem genannten Harze auch vielleicht in einzelnen Theilen der

---

*) Die Reaction ist folgende: Versetzt man Angelin, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurde, mit nicht zu viel verdünnter Salpetersäure und kocht längere Zeit, so tritt anfänglich eine deutlich rosenrothe allmählich ins Rubinrothe übergehende Frärbung der Flüssigkeit auf, die endlich bei lange fortgesetztem Kochen durch Violett in Blau übergeht. Bei Zusatz von zu viel Salpetersäure tritt dagegen nur Grünfrärbung oder endlich eine braune Frärbung ein. Sämmtliche so erhaltenen, gefärbten Flüssigkeiten (mit Ausnahme der durch Salpetersäureüberschuss braungefärbten) zeigen eine prächtig rothe Fluorescenz.

**) Die Thatsache, dass einzelne Kino-Sorten, die mehr oder weniger alle von Pflanzen aus der Familie der *Dalbergiaceae* stammen, zur Verfälschung oder als Surrogate des Ratanhiaextracts verwendet werden, dürfte geeignet sein, Aufklärung darüber zu verschaffen, warum gerade bloß im käuflichen Ratanhiaextracte das Ratanhin nachgewiesen wurde, während es in der Ratanhiawurzel nicht aufgefunden werden konnte.

***) Herr Prof. Dr. J. Maschka, hier, hat es mit dankenswerther Bereitwilligkeit übernommen, Versuche über die physiologische Wirkung des Angelins anzustellen und möglicher Weise auch die Vornahme therapeutischer Versuche einzuleiten.

Stammpflanze findet, sowie ob es wirklich Bestandtheile des unveränderten Harzes, und nicht etwa durch eine, sei es freiwillig oder durch Einwirkung von Agentien eingetretene Zersetzung, eines vielleicht leicht veränderlichen Bestandtheils des Harzes, erst entstanden ist, darüber muss die Entscheidung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

XV.

Ueber die Acetonsäure.

Nachdem Dr. Morkownikoff die Identität der Isobuttersäure mit Frankland's Dimethoxalsäure festgestellt hatte, suchte er auch nachzuweisen, dass diese beiden mit der ihnen isomeren Acetonsäure einerlei seien. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 339.)

Die letztere stellte er nach Städeler's Verfahren mit einigen Abänderungen dar: Aceton, Blausäure und verdünnte Salzsäure wurden, nach dreiwöchentlichem Stehen, 3 Tage mit aufsteigendem Kühlrohr gekocht, im Wasserbad eingedampft und mehrmals mit Aether ausgezogen. Das vom Aether befreite Extract stellte eine gelbliche saure Flüssigkeit dar, enthaltend Acetonsäure, Ameisensäure, Salzsäure und ein wenig Blausäure.

Nach weiterem Eindampfen wurde mit viel Wasser verdünnt, kochend mit kohlensaurem Zink neutralisirt und filtrirt; das Filtrat gab beim Verdunsten zuerst das acetonsaure Zink. Dieses wurde mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit heissem übergossen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Im Filtrat erstarrte nach einiger Zeit die Säure zu einem Krystallbrei langer Nadeln, die getrocknet der Sublimation unterworfen wurden.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schiesst aus letzterem in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln an. Diese ziehen Wasser aus der Luft an und verändern damit ihren Schmelzpunkt so wie die Leichtigkeit ihrer Sublimation. Daher rühren wohl die abwei-