Masse vorliegt, spricht eher dafür, daß dieser Balsam nicht aus den Früchten von *Myroxylon Pereirae* stammt.

Die Früchte von *Myroxylon Pereirae* enthalten nach vorliegender Untersuchung keine, auch im gewöhnlichen Perubalsam vorkommenden Bestandteile.

Sehr interessant ist die Entstehung der großen centralen Balsambehälter dieser Früchte. Diese ist nämlich eine schizogene, eine Entstehungsweise, wie sie für so große Lücken bis jetzt nur bei den Harzbehältern von *Copaifera officinalis*¹⁾ sicher nachgewiesen wurde.

Eine ausführliche Darstellung der vorstehend kurz skizzierten Untersuchungen erscheint gesondert im Druck.

Ueber das Convolvulin das Glycosid der *Tubera Jalapae* (*Ipomaea Purga* Hayne).

Von M. Hoehnel.

(Eingegangen den 21. X. 1896.)

Convolvulus Purga (Wenderoth), *Ipomaea Purga* (Hayne) ist eine in den ostmexikanischen Cordillern und zwar hauptsächlich an dem östlichen Abhang der Vulkankette vom Cofre de Perote bis zum Pik von Orizaba wild wachsende Convolvulacee. Sie wird auch in Vorderindien und in Jamaika angepflanzt, doch sollen die Knollen, welche von letztgenannten Orten stammen, einen geringeren Harzgehalt aufweisen. Von genannter Pflanze finden eine weitverbreitete medizinische Anwendung die Knollen, welche namentlich von Vera Cruz in den Handel gebracht werden. Der Hauptbestandteil der Knollen, welcher zu 10—17 Proz. darin enthalten, ist ein Harz. Dieses Harz findet sich in den Knollen in Harzschläuchen, welche hauptsächlich dem Bast eingelagert sind. Das Jalapenharz wird dargestellt, durch Extrahieren der mit Wasser aufgeweichten Knollen durch Alkohol, die weingeistigen Auszüge werden abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gefällt und so lange mit Wasser gewaschen, als dieses noch gefärbt abläuft. Zum Schluß wird das Harz getrocknet; es besitzt eine bräunliche Farbe

¹⁾ Guignard, Bulletin de la soc. botan. de France, Tome XXXIX, Juni 1892, p. 233—260.

und ist leicht zerreiblich. Ich will noch bemerken, daß das Wasser, welches zum Aufweichen der Jalapenknollen dient, eine saure Reaktion besitzt, welche durch das Vorhandensein von Essigsäure bedingt wird. Das Jalapenharz, welches als *Resina Jalapae* eine Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch und die meisten übrigen Pharmacopoeen gefunden hat, läßt sich durch die Verschiedenheit der Löslichkeit in drei Bestandteile zerlegen, 1. ein fettartiger, in kleinen Blättchen krystallisierender, in Petroläther und Aether löslicher Körper, welchen ich die Absicht habe, in einer späteren Arbeit zu untersuchen, 2. ein in Petroläther unlöslicher, in Aether löslicher, harzartiger Körper und 3. ein in Aether und Petroläther unlöslicher Körper, welcher den Hauptbestandteil ausmacht, und welchen Mayer mit dem Namen Convolvulin belegt hat. Dieses Convolvulin ist ein harzartiges Glycosid und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Nach einander beschäftigten sich mit der Untersuchung des Convolvulins:

Cadet de Gassicourt (*Journ. de Pharm. et de chimie* T. III), welcher auch das eigentümliche Verhalten des Convolvulins gegen Alkalien beschrieb. Trommsdorf (*Neues Journ. f. Pharm.* XXV. 193), Goebel (*Buchners Rept.* I. IX. 83) und Buchner und Herberger (*Buchners Rept.* I. XXXVII, 203). Buchner und Herberger geben dem Glykosid den Namen Jalapin, sie nehmen an, daß es aus einem basischen Anteil und aus einer Harzsäure bestände. Von weiteren Untersuchungen ist zu nennen: Köhler und Zwicke, (*N. Jahrbuch d. Pharm.* 32. 1 auch *N. Repert. Pharm.* 18. 450) (Zwicke, die wirksamen Bestandteile der Convolvulaceen, Convolvulin und Jalapin in historischer, chemischer und physiologischer Beziehung. Halle 1869). Rein stellte das Glycosid zuerst Kayser 1844 dar, er gab ihm den Namen Rhodeoretin, in Rücksicht auf die schön rote Farbe, welche beim Behandeln mit Schwefelsäure auftritt, und stellte die Formel $C_{21}H_{35}O_{10}$, in neue Atomgewichte umgerechnet, auf, (*Annalen* 51. 81), welche Laurent (*Compt. rend.* 35 pag. 379) durch $C_{24}H_{40}O_{12}$ zu ersetzen vorschlug. Kayser erforschte, daß das Glycosid beim Behandeln mit Basen in eine Säure überging, welche er mit dem Namen Hydrorhodeoretin $C_{21}H_{35}O_{10} + H_2O$ bezeichnete. Er fand ferner, daß das Glycosid beim Behandeln mit Salzsäure in Zucker und einem Körper von in-

differenten Eigenschaften „Rhodeoretinol“ zerfiel. Sandrock (Archiv d. Pharm. 2, 64, 160) glaubt den Ansichten Kayser's nicht beipflichten zu können, und sprach die Ansicht aus, daß das Glycosid aus 2 Harzen bestände. Sehr eingehend mit der Untersuchung des Glycosids aus *Ipomaea Purga* beschäftigte sich Mayer, welcher auch zuerst den Namen Convolvulin vorschlug, während er dem Glycosid aus *Ipomaea orizabensis* (Ledanvis) den Namen Jalapin gab. Beide Namen sind bis heute beibehalten worden. Mayer kam zu folgenden Resultaten:

Er gab dem Convolvulin zuerst die Formel $C_{36}H_{60}O_{18}$, in neuen Atomgewichten umgerechnet, (Annal. 83 pag. 121) welche er später durch $C_{31}H_{50}O_{16}$ ersetzte (Annal. 92 pag. 125).

Beim Behandeln des Convolvulins mit Basen geht nach Mayer das Convolvulin in Convolvulinsäure $C_{31}H_{52}O_{17}$ über. Die Convolvulinsäure sollte eine zweibasische Säure sein, welche neutrale und saure Salze liefert. Es wird im Laufe der Arbeit gezeigt werden, daß beim Behandeln des Convolvulins mit Basen 3 Säuren entstehen, von welchen diejenige, welche im Sinne Mayer's als Convolvulinsäure bezeichnet werden muß, einbasisch ist und nur eine Reihe von Salzen liefert.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Convolvulins soll nach Mayer das Convolvulinol $C_{13}H_{24}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ entstehen. Einen dem Convolvulinol entsprechenden Körper konnte ich nicht auffinden. Beim Behandeln des Convolvulinols mit Basen erhielt genannter Forscher die Convolvulinolsäure $C_{13}H_{24}O_3$, auf welche ich im Laufe der Arbeit nochmals zurückkomme. Während ich selbst mit der Untersuchung des Convolvulins beschäftigt war, erschien eine weitere Veröffentlichung über diesen Gegenstand von Kromer (Pharm. Zeitschrift f. Rußland 1894 pag. 1), und nachdem ich einen Teil vorliegender Arbeit auszugsweise veröffentlicht hatte (Jahresbericht d. Schles. Gesellschaft f. vaterländ. Kultur pag. 114), erschienen zwei weitere Arbeiten über das Convolvulin von Taverne (Rec. des trav. chim. des Pays-Bas. 13, 187—217) und Kromer (Zeitschrift d. Allgem. österr. Apotheker-Vereins No. 18, bis 24. 1895). Diese Arbeiten wichen jedoch nicht unerheblich von den von mir gefundenen Resultaten ab, sodaß ich mich veranlaßt

sah, die Arbeiten über das Convolvulin ausführlich zu Ende zu führen. Ich werde Gelegenheit haben, im Verlaufe nachstehender Arbeit auf die Arbeiten von Kromer und Taverner zurückzukommen.

Experimenteller Teil.

Convolvulin $C_{54}H_{96}O_{27}$.

Als Ausgangspunkt für meine Arbeiten diente mir ein Convolvulin, welches ich mir aus *Tubera Jalapae* selbst dargestellt hatte, welche von Gehe & Comp. in Dresden bezogen waren. Die *Tubera Jalapae* als Vera Cruz bezeichnet, waren schöne, schwere Exemplare. Um daraus das Convolvulin darzustellen, wurde nach der alten Mayer'schen Vorschrift verfahren. Die Knollen wurden zerklopft, mit Wasser aufgeweicht und damit erschöpft. Das Wasser besaß saure Reaktion und konnte ich qualitativ Essigsäure im Destillate nachweisen. Die mit Wasser erschöpften Knollen wurden zu einem Brei zerstampft und dreimal mit Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Auszüge destillierte ich im Wasserbade ab, fällte das Harz aus dem Rückstand mit Wasser, und wusch es so lange mit Wasser aus, bis dasselbe farblos und neutral ablief. Das resultierende Harz besaß eine bräunliche Farbe, salbenartige Konsistenz und zeigte beim Agitieren ein schön seidenglänzendes Aussehen. Das Harz wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, und die Lösung durch Digerieren mit Tierkohle entfärbt. Das Filtrat wurde bis zur Syrupdicke abdestilliert, und die restierende Flüssigkeit, um von fett- und harzartigen Fremdkörpern zu befreien, mit Aether gefällt. Das ausgeschiedene Harz wurde wiederum in Alkohol gelöst und nochmals mit Aether gefällt. Dieses Auflösen in Alkohol und Füllen mit Aether wurde sechsmal wiederholt. Das auf diese Weise gereinigte Convolvulin wurde zunächst im Wasserbade und dann im Luftbade bei 70° getrocknet und zerrieben. Das Convolvulin stellt ein rein weißes, amorphes Pulver dar. Mit Aether geschüttelt, hinterließ das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand, es verbrannte ohne Asche, die qualitative Analyse ergab nur die Anwesenheit von C. und H. Das Convolvulin ist unlöslich in Aether, Petroläther, Wasser und Benzol, wenig in Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Beim Abkühlen einer konzen-

trierten alkoholischen Lösung mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz schied sich das Convolvulin scheinbar amorph aus. Aetzalkalien lösen das Convolvulin, wie unten gezeigt werden wird, indem eine Zerlegung eintritt. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 150° bis 155°. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, sie reduziert ammoniakalische Silberlösung schon bei sehr gelindem Erwärmen. Fehlingsche Lösung wird direkt nur sehr schwer, sehr leicht nach dem vorherigen Kochen einer Convolvulinlösung mit Mineralsäuren, reduziert. Mit konz. Schwefelsäure durchfeuchtet, wird das Convolvulin bei einigem Stehen schön rot gefärbt; weitere charakteristische Reaktionen konnten nicht gefunden werden. Die Elementaranalyse des bei 80° getrockneten Convolvulins wurde wie alle Analysen in dieser Arbeit im Sauerstoffstrome ausgeführt und ergab:

I.	II.	III.	IV.
C 55,71	55,72	55,33	55,69 Proz.
H 7,91	7,78	8,18	8,17 „

Im weiteren Verlauf der Arbeit bediente ich mich auch eines Convolvulins, welches von E. Merck, Darmstadt, dargestellt war, und welches ich mir durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether reinigte. Das Ausfällen mit Aether wurde so oft wiederholt, bis das getrocknete und zerriebene Präparat an Aether nichts mehr ergab. Dieses von Merck bezogene und von mir gereinigte Convolvulin hatte ebenfalls den Schmelzpunkt 150°—155°. Die Analysen ergaben:

I.	II.	III.	IV.
C 55,63	55,60	55,74	55,69 Proz.
H 8,47	8,35	8,38	8,22
Berechnet für		Mittel obiger	
$C_{54}H_{96}O_{27}$		8 Analysen	
C 55,10		55,66 Proz.	
H 8,16		8,18 „	

Ich möchte daher für das Convolvulin in Anbetracht der unten beschriebenen Brom-, Acetyl- und Benzoylderivate die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$ vorschlagen, obwohl ich weiß, daß dieselbe nur rein empirischer Art ist.

Tribromconvolvulin $C_{54}H_{93}Br_3O_{27}$.

10 g Convolvulin wurden in 10 g Eisessig gelöst und so lange, unter Abkühlung durch Eis, Brom hinzugefügt, als noch das Brom

entfärbt wurde, und am Schlusse die Flüssigkeit noch deutlich gelb erschien. Nach zweitägigem Stehen auf Eis wurde das Reaktionsprodukt in Wasser eingegossen (das Waschwasser enthielt keinen Zucker), das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit kaltem Wasser und dann mit warmem Wasser ausgewaschen, hierauf in Aether gelöst, um von unveränderten Convolvulin zu trennen, das Filtrat von Aether befreit, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

Letztere Operationen wurden so oft wiederholt, als noch das Fällungswasser Brom in nachweisbaren Mengen enthielt. Die so erhaltene Bromverbindung sah dem Convolvulin sehr ähnlich, unterschied sich von diesem aber dadurch, daß sie in Aether leicht löslich war. Sie wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und bildete zerrieben ein weißes, amorphes Pulver mit einem Stich ins Gelbe. Beim längeren Aufbewahren wurde sie dunkler und floß harzartig zusammen. Das Tribromconvolvulin ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Um festzustellen, daß das Reaktionsprodukt wirklich gleichmäßig zusammengesetzt ist, wurden zur Analyse zwei Präparate von verschiedener Provenienz benutzt. Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt, bei einer Temperatur von 150°, Dauer des Erhitzens drei bis vier Stunden.

1. Präparat.	2. Präparat.	
Gefunden Br.:	Gefunden Br.:	Berechnet für:
1. 16,97 Proz.	1. 17,44 Proz.	$C_{54}H_{98}O_{27}Br_3$
2. 16,82 "		16,98 Proz.
3. 17,42 "		
4. 17,42 "		

Tribenzoylconvolvulin $C_{54}H_{98}(CO C_6H_5)_3O_{27}$.

10 g Convolvulin wurden in Alkohol gelöst und allmählich ungefähr 15,0 g Benzoylchlorid hinzugefügt und umgeschüttelt, von Zeit zu Zeit wurde Natronlauge zugesetzt, daß die Flüssigkeit stets nur schwach sauer reagierte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt, mit kaltem und dann mit warmem Wasser durchknetet, bis das Wasser neutral ablief, zum Schluß wurde es so oft in wenig Alkohol gelöst und mit lauwarmem Wasser ausgefällt, als das Wasser noch sauer reagierte. Auch hier zeigten die Waschwässer

niemals eine auf eine Zersetzung hindeutende Zuckerreaktion. Die Benzoylverbindung wurde zuletzt mehrmals in wenig Aether aufgenommen, mit Petroläther gefällt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zerrieben und nochmals getrocknet. Das Tribenzoylconvolvulin ist ein weißes, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Petroläther. Der Schmelzpunkt ist auch hier, wie beim Convolvulin undeutlich zu erkennen, er lag zwischen 125° — 131° .

Mit Wasser ausgekocht, besaß das Filtrat eine neutrale Reaktion, an Petroläther gab das Präparat nichts ab.

Gefunden:				Berechnet für die Formel:
	I.	II.	III.	$C_{54}H_{93}(CO\ C_6H_5)_3O_{27}$
C	60,32	60,97	60,38 Proz.	C 60,42 Proz.
H	6,98	6,90	6,83 „	H 7,26

Nonacetylconvolvulin $C_{54}H_{87}(CO\cdot CH_3)_9O_{27}$.

Das Acetylieren wurde nach Liebermann's Angaben ausgeführt:¹⁾ 10 g Convolvulin mit 20 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 5,0 g frisch geschmolzenem Natriumacetat wurden $1\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler im Kochen erhalten. Die noch warme Masse wurde in Wasser eingegossen, mit Wasser malaxiert, bis dieses nur noch schwach sauer reagierte, und darauf mehrmals mit Wasser ausgekocht. Nach vollständigem Erschöpfen war das Reaktionsprodukt beim Erkalten hartbrüchig und zerfiel zu einem weißen Pulver. Die harzartige Konsistenz war nicht mehr vorhanden. In den Waschwässern konnte kein Zucker nachgewiesen werden. Zur weiteren Reinigung wurde die Acetylverbindung in wenig Alkohol gelöst, mit lauwarmem Wasser gefällt, und diese Operation solange wiederholt, bis das Waschwasser keine Spur einer sauren Reaktion mehr zeigte. Zum Schluss wurde wiederholt in wenig Aether gelöst, mit Petroläther gefällt, und zuerst an der Luft und dann bei 70° getrocknet. Das Reaktionsprodukt war eine weiße, amorphe Masse, welche beim Trocknen zu einem weißen, staubfeinen Pulver zerfiel. Krystallisiert konnte diese Acetylverbindung aus keinem Lösungsmittel erhalten werden. Das Nonacetylconvolvulin war unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht

¹⁾ Berichte 11, 1169.

löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigäther. Mit Wasser gekocht besaß das Filtrat neutrale Reaktion. Schmelzpunkt 112—115°.

Die Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Acetylgruppen wurde nach Hertzig ausgeführt. Die abgewogene Menge der Acetylverbindung wurde in 20 cem Alkohol gelöst, mit 20 cem reiner Norm.-Kalilauge versetzt, 2 Stunden verseift, darauf mit Wasser verdünnt, 20 cem officin. Phosphorsäure zugefügt und so lange destilliert, als noch Essigsäure überging. Selbstverständlich war der Destillationskolben mit einem Kugelaufsatz versehen, welcher ein Ueberspritzen von Säure verhinderte. Das Destillat wurde mit einer Lösung von ganz reinem, mehrfach umkrystallisiertem Aetzbaryt in schwachem Ueberschuß versetzt, auf 300 cem eingedampft, mit Kohlensäure gesättigt, kurze Zeit zum Sieden erhitzt, filtriert und der Rückstand auf dem Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrate wurde das Baryum, an welchem sämtliche Essigsäure gebunden sein mußte, in üblicher Weise als Baryumsulfat bestimmt und gewogen, und hieraus die Menge der Essigsäure bezüglich des Acetyls berechnet. Vorher war durch Versuche ermittelt, wie viel Säure sich im Destillat befand, wenn reines Convolvulin unter genau denselben Bedingungen, wie die Acetylverbindung verseift und mit Phosphorsäure und Wasser im Wasserdampfstrom destilliert wurde. Diese Säuremenge wurde in Acetyl umgerechnet und von der Gesamtmenge des gefundenen Acetyls in Abrechnung gebracht. Beim Behandeln von reinem Convolvulin wurde soviel Säure im Destillat nach obigem Verfahren gefunden, als entsprach:

1. 4,85 Proz., 2. 5,01 Proz., 3. 4,93 Proz., 4. 4,52 Proz. Acetyl.
Die Mittelzahl aus den Resultaten ist bei unten genannten Analysen schon in Abzug gebracht.

Gefundenes Acetyl:

1. 26,14 Proz.
2. 24,74 „
3. 25,19 „

Berechnet für:

Aus obigen Analysen geht hervor, daß 9 Acetylgruppen in das Convolvulin eingetreten sind. Es kann auffallen, daß durch Acetyl mehr Hydroxylwasserstoff ersetzt wird, als durch Benzoyl. Es muß dieses daraus erklärt werden, daß das Essigsäureanhydrid

in der Hitze, das Benzoylchlorid dagegen in der Kälte einwirkte. Es scheint thatsächlich noch eine zweite von obiger abweichende Acetylverbindung zu existieren, denn ich erhielt in einem Falle, als ich eine Auflösung von Convolvulin in reinem Essigsäureanhydrid stehen ließ, eine federartige, scheinbar krystallinische Ausscheidung, welche sich in ihren Eigenschaften von obiger weit unterschied, es gelang mir jedoch nicht, bei ferneren Versuchen, dieselbe wieder zu erhalten.

Einwirkung von Aetzalkalien auf Convolvulin.

Verdünnte Aetzalkalien und die Hydroxyde der alkalischen Erden lösen das Convolvulin auf. Beim Ansäuern scheidet sich das Convolvulin jedoch nicht wieder ab, es findet eine tiefergehende Zersetzung statt, indem sich die Salze in Wasser löslicher Säuren bilden. Diese Eigenschaft des Convolvulins wurde schon von *Kayser*¹⁾, *Mayer*²⁾ und Anderen gezeigt, auch bei einer späteren Untersuchung von *Kromer*³⁾ bestätigt. *Taverne* bestreitet diese Reaktion⁴⁾, er behauptet, daß Zufälle hierbei obwalten, ohne einen Beweis hierfür beizubringen. *Kayser* und *Mayer* erforschten, daß das Convolvulin unter Wasseraufnahme in eine Glycosidsäure überginge, und betrachteten das Convolvulin als ein einfaches Anhydrid dieser Glycosidsäure. *Kromer* fand zuerst, daß nebenbei eine flüchtige Säure entstände, und daß das Convolvulin ein gemischtes Anhydrid beider Säuren wäre. Ich fand, daß die Reaktion viel komplizierter verlaufe, und sich keineswegs durch eine einfache Gleichung ausdrücken lasse, andererseits aber auch, daß stets dieselben Zersetzungsprodukte entstehen und keinenfalls vom Zufalle abhingen, wie *Taverne* behauptet.

Es entstehen durch die Einwirkung von Alkali auf Convolvulin drei Säuren, eine mit Wasserdämpfen flüchtige, und zwei Glycosidsäuren. Meine Angaben wurden später von *Kromer*⁵⁾, auch die Analysenzahl, wenigstens bei der einen der beiden untersuchten Glycosidsäuren bestätigt, die zweite isolierte wohl *Kromer*, analysierte sie indessen nicht.

¹⁾ *Annalen* 51 pag. 81.

²⁾ *Annalen* 83 pag. 121.

³⁾ *Pharm. Zeitschrift f. Rufeland* 1894, pag. 1.

⁴⁾ *Rec. trav. chim.* 13, 187—217.

⁵⁾ *Zeitschrift d. allgem. österr. Apothekervereins* 1895, 18—25.

Um genannte Reaktion herbeizuführen, bediente ich mich des Baryumhydroxyds, welches sich gnt wieder entfernen läßt.

200 g Convolvulin wurden in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Auflösung von Baryumhydroxyd bis zur schwachalkalischen Reaktion versetzt, bei mäßiger Wärme stehen gelassen, und von Zeit zu Zeit etwas Aetzbarytlösung zugefügt, daß die Reaktion stets eine schwach alkalische blieb. Nachdem eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, keine Trübung mehr zeigte, wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol abgedampft, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt und zum Sieden erhitzt. In dem Filtrate wurde das gebundene Baryum mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte in ganz geringem Ueberschuß gefällt, sofort frischgefälltes Bleicarbonat hinzugefügt und so lange digeriert, bis in einer Probe des Filtrates keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert, etwas eingedampft, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert und im Wasserbade zu dickem Syrup eingedampft. Das verbleibende Säuregemisch wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Aether gefällt, wiederum die vom Aether ausgefällte Säure mit Alkohol aufgenommen und nochmals mit Aether gefällt. Diese Operation wurde sechsmal wiederholt. Zum Schlusse schied sich die Säure weiß und pulvrig ab. Ich will für diese in Aether unlösliche Säure, welche sich als Glycosidsäure erwies und die Hauptmenge ausmachte, den alten Namen Convolvulinsäure beibehalten. Die ätherischen Lösungen, welche zum Ausfällen der Convolvulinsäure gedient hatten, wurden abdestilliert, der restirende, syrupartige Rückstand mit absolutem, über Natrium rektifiziertem Aether aufgenommen, einige Tage absetzen lassen, filtriert, destilliert, der Rückstand nochmals mit absolutem Aether aufgenommen, und das Filtrat abermals destilliert. Die im Kolben verbleibende Säure wurde nun wiederholt mit wenig Aether aufgenommen, mit Petroläther gefällt, zum Schluß mit Petroläther am Rückflusskühler ausgekocht und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ich schlage für diese Säure, ebenfalls eine Glycosidsäure, welche in Aether löslich, in Petroläther unlöslich ist, den Namen Purginsäure vor. Aus den Petrolätherauszügen wurde der Petroläther abdestilliert, der Destillationsrückstand mit Wasser gemischt und solange mit Wasserdämpfen destilliert,

als noch etwas Saures übergang. Das Destillat wurde mit Soda versetzt, zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen, die Natriumsalze mit Salzsäure zerlegt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung im Wasserbade abdestilliert, die verbleibende flüssige Säure über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Ich will noch erwähnen, daß ich auch einen Teil der flüchtigen Säure direkt in der Weise darstellte, daß ich das Gemisch von Baryumsalzen, welches bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Convolvulin resultierte, mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure zersetzte, daß ein geringer Teil des Baryumsalzes unzersetzt blieb, darauf die flüchtige Säure mit Wasserdämpfen überdestillierte, und wie oben beschrieben, weiter verarbeitete. Es machte sich jedoch bei der langen Einwirkung der Wasserdämpfe eine geringe Spaltung der nicht überdestillierenden Glycosidsäuren bemerkbar. Andere Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien wirkten genau wie Aetzbaryt auf Convolvulin.

Es entstehen also bei der Behandlung des Convolvulins mit einer wässrigen Aetzbarytlösung drei Säuren:

- 1) eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure,
- 2) eine in Aether lösliche Glycosidsäure: Purginsäure,
- 3) eine in Aether unlösliche Glycosidsäure: Convolvulinsäure.

Die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure

Methyläthyllessigsäure $C_5H_{10}O_2$.

Die wie oben beschriebene, über Chlorcalcium getrocknete und destillierte Säure wurde so oft fraktioniert destilliert, bis sie konstant zwischen 175^0 und 178^0 übergang. Eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 755 mm Barometerstand, Thermometer ganz im Dampf, bei $176,5^0$ siedete. Das spezifische Gewicht war bei $13,5^0 = 0,9483$ im Piknometer bestimmt als Mittel aus 2 Bestimmungen.

Lieben und Zeisel¹⁾ fanden den Sdp. der Methyläthyllessigsäure bei $175,9$ unter 744 mm Druck. Zur Analyse wurde das Silbersalz dargestellt, indem die wässrige Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt wurde. Der rein

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 7,53—74.

weiße, lichtbeständige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Fast weiße Nadeln. Die Analyse ergab:

Gefunden			Berechnet f. $C_5 H_9 O_2 Ag$	
1.	2.	3.		
C 28,48	28,31	28,30	Proz.	C 28,71 Proz.
H 4,30	4,27	4,24	"	H 4,31 "
Ag 51,34	51,38	—	"	Ag 51,67 "

Nach den gefundenen Analysenzahlen mußte demnach eine Valeriansäure vorliegen. Nach gefundenen spezifischem Gewicht und Siedepunkt kann von den bekannten Valeriansäuren nur die Isovaleriansäure und die Methylaethyllessigsäure in Frage kommen. Beide unterscheiden sich sehr wesentlich durch ihr Calcium-, ihr Baryumsalz und die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser. Es wurde demnach das Calcium und Baryumsalz dargestellt.

Das Calciumsalz wurde erhalten durch Sättigen der wässerigen Auflösung der flüchtigen Säure mit Calciumcarbonat. Das Filtrat wurde im Vacuum zur Krystallisation eingedampft, es krystallisierte in langen Nadeln. Die Krystalle wurden zwischen Fließpapier gepreßt und lufttrocken analysiert. Die Wasserbestimmung erfolgte durch Trocknen bei 100° . Der Gehalt an Calcium wurde bestimmt durch Glühen des Salzes im Gebläse im Platintiegel zu Calciumoxyd.

Gefunden		Berechnet für	
I.	II.	$(C_5 H_9 O_2)_2 Ca + 5 H_2 O$	
$H_2 O$ 27,22	27,32	$H_2 O$	27,11
Ca 11,75	11,63.	Ca	12,05.

Das Baryumsalz wurde in analoger Weise wie das Calciumsalz durch Neutralisation mit Baryumcarbonat und Abdampfen im Vacuum erhalten. Es bildete eine weiße, gummiartige, durchaus nicht krystallinische Masse. Endlich wurde auch die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser festgestellt. Hierzu wurde das durch Umkrystallisieren gereinigte Silbersalz in heißem Wasser gelöst, bei Zimmertemperatur zwei Tage stehen gelassen und abfiltriert. Von dem Filtrate, welches eine Temperatur von $13,5^{\circ}$ hatte, wurden 100 ccm abgemessen, das darin befindliche Silbersalz in üblicher Weise als Chlorsilber ausgefällt, und zur Wägung gebracht.

Gefunden
0,762 AgCl entsprechend 1,03 $C_5 H_9 O_2 Ag$.

Das isovaleriansaure Calcium krystallisiert mit 3 Mol. H_2O , methyläthyllessigsäure Calcium mit 5 Mol. H_2O . Das isovaleriansaure Baryum krystallisiert, das methyläthyllessigsäure Baryum ist amorph. Endlich ist nach Pagenstecher das isovaleriansaure Silber 0,190 Tl. in 100 Tl. Wasser löslich, das methyläthyllessigsäure Silber dagegen 1,15 Tl. in 100 Tl. Wasser von 20° . Es muß demnach nach obigen Untersuchungen angenommen werden, daß die gefundene Valeriansäure, die Methyläthyllessigsäure

ist. Taverne sowohl, als Kromer, welche ebenfalls diese Säure aus dem Convolvulin isolierten, kamen zu ähnlichen Resultaten, Zahlen und Schlüssen.

Außerdem stellte ich das spezifische Drehungsvermögen der Säure fest. Im 100 mm Rohr betrug die Drehung bei einer Temperatur von 13° als Mittel aus vier Ablesungen $+17^\circ 0'$ für gelbes Natriumlicht, beobachtet im Wildschen Polaristrobometer. Taverne fand mit mir ziemlich übereinstimmend im 100 mm Rohr eine Drehung von $+16^\circ 42'$. Kromer dagegen im 100 mm Rohr $12^\circ 41'$. Die Beobachtung von Kromer muß wohl auf einem Irrtum beruhen. Das spezifische Drehungsvermögen nach folgender Formel berechnet:

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha}{l \cdot d} \text{ ist } = +18^\circ 0.$$

Taverne fand als spezifisches Drehungsvermögen $+17^\circ 30'$.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Aether lösliche Glycosidsäure:

Purginsäure $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_{12}$.

Die wie oben ausgeführt, dargestellte, in Aether lösliche, nicht flüchtige Säure, wurde, wie schon erwähnt, durch Behandeln mit Petroläther gereinigt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die praktische Ausbeute betrug aus 200,0 g Convolvulin 25 g Purginsäure, neben circa 125,0 g Convolvulinsäure. Die Purginsäure konnte selbst nach wochenlangem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure nur als eine gelbliche, firnifsartige Masse erhalten werden, welche äußerst hygroskopisch ist, sich im Wasser mit gelblicher Farbe auflöst, und diesem eine stark saure Reaktion verleiht.

In Alkohol und Aether ist die Purginsäure in jedem Mengenverhältnis löslich. Die alkalisch gemachte wässerige Lösung der Purginsäure mit Fehling'scher Lösung im Wasserbade erwärmt, zeigte nach 10 Minuten noch keine Reduktion. Wurde jedoch die wässerige Lösung zunächst mit Salzsäure gekocht, so schieden sich ölige Tropfen ab, das alkalisch gemachte Filtrat mit Fehling'scher Lösung erwärmt, zeigte sofort eine starke Reduktion. Hieraus geht hervor, daß die Purginsäure eine Glycosidsäure ist. Die wässerige Lösung wird durch Silbernitratlösung nicht verändert, ammoniakalische Silberlösung reduziert erst beim Erwärmen.

Zur Analyse wurde die Säure in dem Schiffchen, in welchem sie verbrannt werden sollte, bei 50° in einem durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Luftstrome getrocknet. Die Analysen ergaben:

Gefunden			Berechnet f. d. Formel
I.	II.	III.	
C 55,93	55,51	55,96 Proz.	$C_{25}H_{46}O_{12}$ C 55,76 Proz.
H 8,89	8,81	8,88 „	H 8,55 „

Ich schlage demnach für die Purginsäure mit Berücksichtigung der direkten Derivate die Formel $C_{25}H_{46}O_{12}$ vor. Von früheren Untersuchungen liegen bisher keine Resultate und Angaben über die Purginsäure vor.

Purginsaures Baryum $C_{25}H_{44}O_{12}Ba$.

6,0 g Purginsäure wurden in Wasser gelöst, mit Barytwasser alkalisch gemacht, und nach einigem Stehen der Ueberschuß des Baryums durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingedampft, nochmals mit Kohlensäure gesättigt, und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der verbleibende Rückstand wurde zerrieben und bei 70° getrocknet. Ein weißes, amorphes Pulver, sehr hygroskopisch, in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaktion und klar löslich. Zur Analyse wurde das Baryumsalz bei 70° im Luftstrome getrocknet. Das Baryum wurde bestimmt, indem das Salz im Platintiegel verascht, und dann im Gebläse geglüht wurde. Den Rückstand durchfeuchtete ich mit einer reinen Ammoniumcarbonatlösung, glühte nochmals und wog als Baryumcarbonat. Bei der Verbrennung wurde das Salz im Schiffchen mit getrocknetem

Kaliumdichromat überschichtet, um auch die von dem Baryum gebundene Kohlensäure auszutreiben.

Gefunden				Berechnet f. d. Formel	
	I	II	III	$C_{25}H_{44}BaO_{12}$	
C	44,21	43,85	43,86 Proz.	C	44,58 Proz.
H	6,80	6,73	6,89 „	H	6,54 „
Ba	20,85	20,70	„	Ba	20,35 „

Die Purginsäure ist demnach eine zweibasische Säure.

Tribenzoylpurginsäure $C_{25}H_{43}O_{12}(CO \cdot C_6H_5)_3$.

Die Benzoylierung erfolgte nach Baumann. 5,0 g Purginsäure wurde in Wasser gelöst, mit Kalilauge alkalisch gemacht, Benzoylchlorid hinzugefügt, geschüttelt und dafür Sorge getragen, daß durch zeitweiligen Zusatz von Kalilauge, die Flüssigkeit stets alkalisch reagierte. Es schied sich Benzoylverbindung als harzartige Masse ab, welche zunächst mit sehr schwach salzsäurehaltigem Wasser, und dann andauernd mit heißem Wasser ausgewaschen wurde, solange dieses noch sauer reagierte. Alsdann wurde in wenig Alkohol gelöst, und mit heißem Wasser gefällt, diese Operation wurde so oft wiederholt, bis das Fällungswasser keine Spur einer sauren Reaktion mehr erkennen ließ. Zum Schluss wurde in wenig Aether gelöst, und wiederholt mit Petroläther gefällt. Die Benzoylverbindung wurde im Vacuum getrocknet, zerrieben und nochmals getrocknet. Sie ist von etwas gelblicher Farbe und besaß die Neigung, harzartig zusammenzufliessen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Durch die Löslichkeit in Aether unterscheidet sie sich wesentlich von der Benzoylconvolvulinsäure. Die alkoholische Lösung besaß eine saure Reaktion. Zur Analyse wurde sie bei 65° im Luftstrome getrocknet.

Die Analysen ergaben:

Gefunden				Berechnet f. d. Formel	
	I	II	III	$C_{25}H_{43}O_{12}(CO \cdot C_6H_5)_3$	
C	65,10	65,35	65,29 Proz.	C	64,82 Proz.
H	7,33	7,36	7,26 „	H	6,82 „

Die Purginsäure enthält demnach 3 durch Benzoyl vertretbare Hydroxylwasserstoffatome. Die Acetylverbindung wurde ebenfalls, und zwar wie die Acetylverbindung des Convolvulins dargestellt, sie war harzartig und wurde wegen ihrer schwierigen Reindarstellung nicht analysiert.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Aether-unlösliche Glycosidsäure:

Die durch Fällung mit Aether erhaltene Convolvulinsäure wurde getrocknet, zerrieben und in einem Apparat, welcher, nach Art des von Soxhlet konstruierter, eine kontinuierliche Aetherextraktion ermöglichte, zwei Tage mit absolutem Aether extrahiert. Die getrocknete Convolvulinsäure war ein schneeweißes, amorphes, leichtes, staubfeines Pulver. Sie war nur sehr wenig hygroskopisch, zum Unterschied zu der nicht durch Aether gereinigten Säure, es muß die Hygroskopicität demnach lediglich einem Gehalt an Purginsäure zugeschrieben werden. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, treibt jedoch, wenn auch erst beim Erwärmen, Kohlensäure aus Verbindungen derselben aus. Die Convolvulinsäure ist leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol von 90 Proz., unlöslich in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Essigäther. Die Salze der Convolvulinsäure sind in Wasser sämtlich löslich, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, ebenso in Alkohol von 90 Proz. Die wässrige Lösung alkalisch gemacht und mit Fehling'scher Lösung im Wasserbade erwärmt, zeigt nach 5 Minuten noch keine Reduktion, bei längerem Stehen tritt eine schwache Reduktion auf. Wird jedoch vorher mit Salzsäure gespalten, so tritt mit Fehling'scher Lösung sofort eine Reduktion ein. Es liegt demnach auch in der Convolvulinsäure eine Glycosidsäure vor. Silbernitrat auch in ammoniakalischer Lösung reduziert erst in der Wärme des Wasserbades. Der Schmelzpunkt war sehr schwer zu beobachten, er liegt ungefähr zwischen 150° — 155° .

Eine wässrige Lösung der Convolvulinsäure von 10,137 Proz. lenkte im 200 mm Rohr die Polarisationssebene um $7^{\circ} 17'$ im Wild'schen Polaristrobometer nach links bei Natriumlicht ab. Spec. Gew. der Lösung 1,0225, Temperatur 13° .

Das spezifische Drehungsvermögen, berechnet nach der Formel

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d.} \text{ ist demnach } - 34^{\circ} 68'$$

Kromer fand für die Convolvulinsäure — $31^{\circ} 33' (\alpha)_D$.

Um endgiltig festzustellen, ob die Convolvulinsäure eine einheitliche chemische Verbindung von konstanter Zusammensetzung

sei, oder ob, wie Taverne behauptet, von Zufällen abhängig, stellte ich zweimal die Convolvulinsäure dar: Einmal aus von mir selbst dargestelltem Convolvulin und zweitens aus von E. Merck bezogenem Convolvulin, und analysierte beide Präparate. Das Resultat läßt keinen Zweifel darüber. Das zur Analyse dienende Präparat wurde bei 85° getrocknet.

Gefunden I. Präparat aus Merck'schen Convolvulin dargestellt.

I.	II.	Berechnet f. $C_{45}H_{80}O_{28}$	Kromer fand
C 50,76	51,02 Proz.	C 50,56 Proz.	C 51,83 Proz.
H 7,82	7,77 „	H 7,49 „	H 7,89 „

Gefunden II. Präparat, dargestellt aus selbstbereitetem Convolvulin

I.	II.	III.	IV.
C 51,07	51,04	51,18	51,23 Proz.
H 7,75	7,76	7,73	7,83 „

Ich schlage demnach für die Convolvulinsäure auf Grund der Analysen, seiner Derivate und Spaltungsprodukte die Formel $C_{45}H_{80}O_{28}$ vor.

Convolvulinsaures Baryum $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ba + 2H_2O$.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Versetzen einer wässerigen Auflösung der Convolvulinsäure mit reiner Aetzbarytlösung bis zur alkalischen Reaktion. Nach zwölfstündigem Stehen wurde mit Kohlensäure gesättigt. Die Mischung wurde einige Zeit im Wasserbade erwärmt, filtriert, nochmals mit Kohlensäure gesättigt, zur Syrupsdicke eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert, im Wasserbade zur Trockne eingedampft, zerrieben und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ein rein weißes Pulver, welches sich in Wasser klar, farblos und neutral löste, auch in heißem, 90 prozentigem Alkohol war es löslich, dagegen in Aether unlöslich. Auch hier wurden, um die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung zu beweisen, 2 Präparate gesondert dargestellt und analysiert.

Zur Analyse wurde das Präparat bei 110° getrocknet. Die Verbrennungsanalyse erfolgte auch hier mit Hilfe von Kaliumdichromat, wie beim purginsauren Baryum. Die Wasserbestimmung wurde in einer besonderen Menge, durch Trocknen bei 110° im Luftstrome, die Baryumsbestimmung als Baryumkarbonat, wie beim purginsauren Baryum angegeben, ausgeführt.

Präparat No. I:

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	
C	47,78	47,73	48,15	Proz.
H	7,24	7,15	7,15	"
Ba	5,66	5,68	—	"
H ₂ O	1,66	—	—	"

Präparat No. II:

		Gefunden :		
		I.	II.	
	C	48,12	48,04	Proz.
	H	7,26	7,40	"
	Ba	5,69	5,67	"
Berechnet für die Formel			Gefunden von	
(C ₄₅ H ₇₉ O ₂₈) ₂ Ba + 2H ₂ O			Kromer	
C	47,55	Proz.	C	48,26
H	6,96	"	H	7,45
Ba	6,03	"	Ba	6,15
H ₂ O	1,58	"		

Convolvulinsaures Calcium (C₄₅H₇₉O₂₈)₂Ca.

Dasselbe war in analoger Weise wie das Baryumsalz dargestellt worden, nur wurde an Stelle des Aetzbarytwassers, Kalkmilch genommen. Die weitere Reinigung erfolgte, wie beim convolvulinsauren Baryum angegeben. Weißes, amorphes, in Wasser klar und neutral lösliches Pulver. Das Salz wurde bei 110° getrocknet. Die Bestimmung erfolgte als Calciumoxyd.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(C ₄₅ H ₇₉ O ₂₈) ₂ Ca
Ca	1,62	1,65	1,84 Ca

Weitere Salze der Convolvulinsäure: Kaliumsalz. Dasselbe wurde erhalten durch Umsetzen des Baryumsalzes mit Kaliumsulfat, Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Aufnehmen mit heißem Alkohol und Abdampfen des Filtrats zur Trockne. Weißes amorphes Pulver.

Das Bleisalz, erhalten durch Fällen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiessig, ist ein harzartiger, unlöslicher Niederschlag, welcher, da er sich nicht gut auswaschen läßt, nicht analysiert wurde. Das Silbersalz und Kupfersalz, erhalten durch Umsetzen des Baryumsalzes mit den entsprechenden Sulfaten, sind in Wasser löslich, aber

nicht beständig. Sie zersetzen sich schon beim Eindampfen im Wasserbade.

Aus obigen Analysen der freien Säure, der Salze und namentlich des Baryumsalzes geht einmal hervor, daß die Convolvulinsäure eine einbasische Säure ist, ferner, daß es eine einheitliche chemische Verbindung ist, und außerdem, daß sie nur eine Reihe von Salzen mit einheitlichem Metallgehalt, und nicht neutrale und saure Salze bildet, wie dieses Mayer früher behauptete.

Tetrabenzoylconvolvulinsäure $C_{45}H_{76}O_{28}(CO.C_6H_5)_4$.

Convolvulinsäures Kali wurde in Wasser gelöst, mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Benzoylchlorid geschüttelt und zeitweise etwas Kalilauge zugefügt, so daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagierte. Es schied sich eine weiße, porzellanartige Masse ab, welche zunächst mit heißem Wasser ausgewaschen und so oft in wenig Alkohol gelöst und mit lauwarmem Wasser gefällt wurde, bis das Fällungswasser keine Spur einer sauren Reaktion mehr zeigte. Zum Schluß wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Petroläther mehrmals ausgeschüttelt, im Vacuum getrocknet, zerrieben und nochmals getrocknet. Die Waschwässer zeigten ebenso wenig als das fertige Präparat mit Fehling'scher Lösung eine Reduktion. Die Benzoylverbindung ist ein weißes, lockeres, amorphes Pulver, geruchlos, in Alkohol und Chloroform mit saurer Reaktion löslich, in Wasser, Aether, Petroläther unlöslich. Mit Wasser gekocht, besaß das Filtrat neutrale Reaktion, es verbrannte ohne Asche. Schmelzpunkt 115 bis 118°. Die Analysen ergaben:

Geunden:			Berechnet für die Formel:
I.	II.	III.	$C_{45}H_{76}O_{28}(CO.C_6H_5)_4$.
C 58,29	58,45	58,75 Proz.	C 59,03 Proz.
H 6,92	6,84	6,96 „	H 6,47 „

Octacetylconvolvulinsäure $C_{45}H_{72}O_{28}(CO.CH_3)_8$

6,0 g Convolvulinsäure wurden mit 12,0 frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 3,0 g geschmolzenem Natriumacetat im geschmolzenem Rohr sechs Stunden auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser eingegossen und dann genau so gereinigt, wie oben bei der Benzoylconvolvulinsäure angegeben, zum

Schluss wurde in Alkohol aufgelöst, mit Tierkohle entfärbt, konzentriert und mit Wasser gefällt. Die Acetylverbindung fiel als ein weißes Pulver aus, welches im Vacuum getrocknet wurde. Es ist ein weißes lockeres Pulver, dessen vortreffliche äussere Eigenschaften vermuten liessen, daß es krystallisiert erhalten werden könnte, dieses gelang mir jedoch nicht. Die Acetylverbindung war in Alkohol leicht mit saurer Reaktion löslich, in Petroläther und Wasser unlöslich. Mit Wasser gekocht, reagiert das Filtrat neutral und hinterläßt beim Verdampfen keinen Rückstand. Die Bestimmung der Anzahl der Acetylgruppen erfolgte nach der Methode von Hertzog, wie oben beim Acetylconvolvulin angegeben.

Gefunden Acetyl (CO CH_3)		Berechnet für die Formel
I	II	$\text{C}_{45} \text{H}_{72} \text{O}_{28} (\text{CO CH}_3)_8$
23,94	24,06	24,50

Nicht darstellen konnte ich trotz vielfacher Bemühungen die Ester der Convolvulinsäure und die dem Tribromconvolvulin entsprechende Bromverbindung. Beim Bromieren trat stets eine Spaltung auf. Auch bei der Convolvulinsäure treten dieselben Verhältnisse wie beim Convolvulin auf, daß durch Benzoyl weniger Hydroxylwasserstoff ersetzt wird, als durch Acetyl. Die Erklärung dürfte dieselbe sein, wie für diese Erscheinung beim Convolvulin, nämlich die Convolvulinsäure enthält 8 Hydroxylgruppen, von welchen vier leichter angreifbar sind, als der Rest.

Spaltungsprodukte der Purginsäure durch Mineralsäuren.

Die Purginsäure wird durch verdünnte Mineralsäuren nur sehr schwierig vollkommen gespalten. 100,0 g Purginsäure wurden mit der fünffachen Menge Wasser und 25,0 g Schwefelsäure gemischt und durch das Gemisch 2 Tage lang überhitzte Wasserdämpfe geleitet. Die überhitzten Wasserdämpfe erzeugte ich in der Weise, dass ich in einem Kessel Wasser verdampfte und die Wasserdämpfe durch eine mit einem Dreibrenner erhitze, spiralig gewundene Kupferrohre und dann in den Kolben, in welchem sich die zu spaltende Flüssigkeit befand, leitete.

Das Destillat besass schwach saure Reaktion, es schwammen in demselben Oeltröpfchen, welche eine stark saure Reaktion be-

sassen. Es wurde das Destillat mit Natronlauge alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen eingedampft, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Es schied sich eine öltartige Säure ab, welche sich als in Petroläther leicht löslich erwies, sie wurde zur weiteren Verwendung aufbewahrt und wie unten beschrieben weiter gereinigt.

In dem Destillationskolben schwamm auf der gefärbten, wässerigen, schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, in welcher Zucker durch Fehling'sche Lösung mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte, ein dickflüssiges, bräunliches Oel.

Dieses Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung so oft mit Wasser ausgeschüttelt, als das Wasser noch eine Zuckerreaktion oder Schwefelsäurereaktion gab, und der Aether verdunstet. Der Rückstand besass saure Reaktion, die alkalische Lösung desselben, mit Fehling'scher Lösung erwärmt, gab keine Zuckerreaktion. Erhitzte ich jedoch vorher etwas von dem Rückstand mit Salzsäure, so erhielt ich nunmehr eine deutliche Zuckerreaktion mit Fehling'scher Lösung. Die im Destillationskolben rückständige Säure war also nach zweitägigem Erhitzen im stark überhitzten Wasserdampfströme noch nicht vollständig gespalten, sie war demnach äusserst resistent. Es lässt sich dieses nur dadurch erklären, dass die abgespaltene, im Wasser nicht lösliche Säure von der noch ungespaltenen Säure in sich einschlieszt.

Um die vollständige Spaltung herbeizuführen, löste ich nunmehr die Gesamtmenge der nicht flüchtigen Säure in Alkohol, fügte 10 Proz. Salzsäure hinzu und erhitzte die Mischung in einer Druckflasche einen Tag im Wasserbade. Den Inhalt der Druckflasche verdünnte ich mit Wasser und dampfte den Alkohol im Wasserbade vollkommen ab. Die sich an der Oberfläche abscheidende Säure wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, und der Aether verdunstet. Bei der Spaltung der Säure mit Alkohol und Salzsäure musste ein grosser Teil der Fettsäure in den Aethylester übergegangen sein. Um diesen zu zerlegen, löste ich die vom Aether befreite Säure in Alkohol und verseifte mit alkoholischer Kalilauge in einer Druckflasche, verdünnte die alkoholische Seifenlösung mit Wasser, befreite die Lösung durch Erwärmen von Alkohol und zersetzte die Kalisalze mit Schwefelsäure. Die abge-

schiedene Säure wurde nochmals mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Thierkohle entfärbt. Zum Schluss schüttelte ich das Filtrat mehrmals mit Wasser aus und verdunstete den Aether. Die hinterbliebene flüssige Säure wurde mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt, und im Wasserbade getrocknet. Beim Erkalten erstarrte sie in kleinen, feinen Blättchen, sie enthielt nunmehr weder freien, noch gebundenen Zucker. Es resultierten also bei der Spaltung der Purginsäure mit Mineralsäuren

1. Ein Zucker,
2. Eine mit Wasserdämpfen flüchtige, in Petroläther leicht lösliche Säure,
3. Eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Petroläther unlösliche Säure.

Die, bei der Spaltung entstehende, mit
Wasserdämpfen flüchtige Säure:

Decylensäure $C_9H_{17}COOH$.

Das Destillat, auf welchem Oeltropfen von saurer Reaktion umherschwammen, war, wie schon erwähnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf ein kleines Volumen eingedampft worden. Die Lösung, welche die Natronsalze enthielt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und die abgeschiedene Säure mit Petroläther aufgenommen. Die Petrolätherlösung schüttelte ich mehrmals mit Wasser aus, filtrierte und entfernte den Petroläther durch Abdestillieren. Der verbleibende Rückstand wurde unter Minderdruck destilliert. Bei 135 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 160° und 180° über. Es wurde nochmals unter demselben Druck destilliert, der Siedepunkt lag ziemlich konstant bei 176°. Es trat bei der Destillation nur eine sehr geringe Zersetzung ein. Die Gesamtmenge der erhaltenen Säure betrug etwa 6,0 g. Es war eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in Wasser kaum, leicht in Alkohol, Aether und Petroläther löslich war, die Lösungen röteten intensiv blaues Lackmuspapier. Die Säure wurde bei -25° fest zu einer weißen krystallinischen Masse, welche jedoch schon bei ungefähr -10° wieder flüssig wurde. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck erleidet sie eine starke Zersetzung.

Das Silbersalz $C_9H_{17}COOAg$.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in Wasser verteilt, mit Ammoniak neutralisiert, und mit Silbernitratlösung gefällt. Das entstandene Silbersalz, welches als ein weißer Niederschlag ausfiel, wurde dreimal mit heißem Wasser dekantiert, abgesaugt, zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich nochmals mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde zwischen Thonplatten gepreßt, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Trocknen war das Silbersalz weiß, mit einem Stich ins Bläuliche.

	Gefunden				Berechnet f. d. Formel	
	I.	II.	III.		$C_{10}H_{17}O_2Ag$	
C	43,49	43,53	—	Proz.	C	43,32 Proz.
H	6,41	6,22	—	"	H	6,14 "
Ag	38,53	38,57	38,50	"	Ag	38,99 "
					O	11,55 "
					100,00 Proz.	

Das Baryumsalz $(C_9H_{17}COO)_2Ba$. Die Säure wurde in Wasser verteilt, mit Ammoniak neutralisiert und mit Chlorbaryum gefällt. Das Baryumsalz schied sich teilweise in weißen Flocken aus, zum anderen Teil schied es sich beim Stehen in weißen Nadelchen ab, es wurde mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus heißem, 90 Proz. Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es sich in weißen Flocken beim Erkalten abschied. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für die Formel
	I.	II.	$(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba$
Ba	28,52	28,58 Proz.	28,84 Proz. Ba.

J o d a d d i t i o n.

Es ergibt sich aus der Analyse des Silber- und Baryumsalzes, daß eine einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen und 2 Sauerstoffatomen vorliegt, es lag nun noch die Frage nach der Anzahl der Wasserstoffatome vor, ob 18 oder 20 Wasserstoffatome vorhanden sind, was aus der Analyse weniger deutlich ersichtlich ist. Bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials mußte ich von der direkten Behandlung mit Brom oder Jod absehen. Ich wählte, um genannte Frage zu entscheiden, die Hübl'sche

Jodlösung, welche ich mir in bekannter Weise herstellte. Hübl'sche Jodlösung wirkt bekanntlich auf ungesättigte Säuren nach folgender Formel wie das Chlorjod.

Dafs die Hübl'sche Jodlösung kurz vor dem Gebrauche eingestellt wurde, ist wohl selbstverständlich.

Es wurde gefunden:

0,2710 Substanz addierten 0,2238 J.

Die Jodzahl ist demnach 82,58.

0,2146 Substanz addierten 0,1772 J.

Die Jodzahl ist demnach 82,57.

Es enthält demnach die Säure eine doppelte Bindung, und ist ihr die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ zu erteilen.

Es wurde auch versucht, die Säure mit Jod und amorphem Phosphor zu reduzieren, leider explodierten beide Röhren mit Inhalt im Bombenofen und war genügendes Material zur Wiederholung des Versuches nicht vorhanden. Es stand mir auch nicht genügend Material zur Verfügung, um die Konstitution der Decylensäure festzustellen, ob eine von den drei bekannten flüssigen Decylensäuren, ob die Amydecylensäure, die Amylvaleriansäure, oder die Decylensäure von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{13} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ vorliegt.

Die bei der Spaltung der Purginsäure entstehende mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure:

Oxylaurinsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{22}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

Die, wie oben beschrieben erhaltene Säure wurde nochmals gereinigt, indem ich sie in das Natronsalz überführte, die Lösung des Natronsalzes mit Bleiacetat fällte, und das erhaltene Bleisalz zweimal aus viel heifsem Wasser umkrystallisierte. Das Bleisalz schied sich aus heifsem Wasser in feinen glänzenden Nadeln ab. Dieses Bleisalz wurde abgesaugt, ausgewaschen und dann durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegt. Die abgeschiedene Säure wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung einige Male mit Wasser ausgewaschen, der Aether verdunstet und die Säure im Wasserbade getrocknet. Sie erstarrte beim Erkalten zu einer nur

¹⁾ L. de Koninck, Chem. Centralblatt 90. 448.

sehr schwach gelblichen, von feinen Blättchen durchsetzten krystallinischen Masse, welche im Wasser und Petroläther unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether war.

Das Silbersalz $C_{11}H_{22}(OH)COOAg$.

2,0 g der Säure wurde in warmem Wasser verteilt, die Mischung mit Ammoniak neutralisiert und das Filtrat mit Silbernitratlösung im Ueberschuß gefällt. Der rein weiße Niederschlag wurde dreimal mit warmem Wasser dekantiert, abgesaugt, mit warmem Wasser, darauf mit Alkohol und schließlich wiederum mit Wasser ausgewaschen, zwischen Thonplatten gepreßt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Silbersalz war weiß mit einem geringen Stich ins Bläuliche. Die Analysen ergaben:

Gefunden Präparat No. 1				Berechnet für die Formel	
	I	II	III		$C_{12}H_{23}O_3Ag$.
C	44,25	44,62	—	Proz.	C 44,55 Proz.
H	7,11	7,21	—	"	H 7,12 "
Ag	33,08	32,94	33,01	"	Ag 33,47 "
Präparat No. 2					O 14,86 "
Ag	33,56	Proz.			100,00 Proz.

Das Kupfersalz $(C_{11}H_{22}(HO)COO)_2Cu$.

1 g Säure wurde in Wasser verteilt mit Ammoniak neutralisiert und mit Kupfersulfatlösung gefällt. Das Kupfersalz schied sich in grünen Flocken ab; der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, und darauf in heißem 96 proz. Alkohol gelöst. Das Salz löste sich in Alkohol mit grüner Farbe, als ich jedoch versuchte, die Lösung einzudampfen, machte sich eine Zersetzung unter Braunfärbung bemerkbar. Ich verfuhr daher nun in der Weise, daß ich die konzentrierte unzersetzte alkoholische Lösung in Wasser eingoß das abgeschiedene Kupfersalz absaugte und im Vacuum über Schwefelsäure trocknete; es besaß eine grünspanartige Farbe.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß ich die abgewogene Menge des Kupfersalzes mit rauchender Salpetersäure behandelte, um die organische Substanz zu oxydieren; die Salpetersäure wurde etwas abgedampft, der Rückstand mit 100 ccm Wasser aufgenommen und das Kupfer aus der Lösung bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère elektrolytisch abgeschieden.

Gefunden :		Berechnet für die Formel :
I.	II.	$(C_{12}H_{23}O_3)_2Cu$
Cu 12,54	12,59 Proz.	12,87 Proz. Cu.

Auf Grund des Silber- und Kupfersalzes kommt der erhaltenen Säure die Formel $C_{11}H_{23}O \cdot COOH$ zu, die Säure ist daher eine einbasische. Sie enthält ferner keine doppelte Bindung, denn sie addierte kein Jod, wie durch das Verhalten gegen Hübl'sche Jodlösung festgestellt wurde.

Durch Umsetzen des Silbersalzes mit Jodmethyl konnte ich schon in der Kälte den Methyläther der Säure erhalten. Nach ein-tägigem Stehen war die Einwirkung vollendet. Ich nahm das Reaktionsprodukt mit Aether auf, filtrierte von dem ausgeschiedenen Jodsilber, dampfte im Wasserbade ab, um von überschüssigem Jodmethyl zu befreien und nahm den Rückstand nochmals mit Aether auf. Die ätherische Lösung wurde mit sehr verdünnter Sodalösung, dann mit reinem Wasser geschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand im Wasserbade getrocknet. Eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei -25° fest wurde, bei ungefähr -5° jedoch schon wieder schmolz; da die Menge zu gering war, um sie durch Destillieren unter Minderdruck reinigen zu können, wurde der Methyläther nicht analysiert.

Monobenzoyloxylaurinsäure $C_{11}H_{22}O(CO C_6H_5)CO.OH$

2,5 g der Säure wurden in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Benzoylchlorid geschüttelt und zeitweilig etwas Natronlauge zugefügt, da die Flüssigkeit stets schwach alkalisch reagierte, erst zum Schlusse der Operation besass sie eine schwach saure Reaktion. Es schied sich das Reaktionsprodukt in Flocken aus, welche von der Flüssigkeit getrennt, und so oft mit heißem Wasser ausgeschüttelt wurden, als das Waschwasser noch sauer reagierte, zum Schlusse wurde aus 50 Proz. Alkohol umkrystallisiert. Anfangs blieb die umkrystallisierte Säure flüssig, nach zweitägigem Stehen wurde sie fest und zwar erstarrte sie zu federartigen Krystallnadelchen. Sie wurde abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Wurde eine kleine Menge mit Wasser gekocht, und nach dem Erkalten filtriert, so hatte das Filtrat eine neutrale Reaktion. Es war also weder freie Benzoësäure beigemischt, noch

löste sich die Säure selbst in Wasser; die alkoholische Lösung reagierte sauer. Der Schmelzpunkt lag bei $41,5^{\circ}$. Ich will bemerken, daß der Schmelzpunkt hier sowohl, als bei der folgenden Fettsäuren und deren Verbindungen im Roth'schen Apparat und zwar in doppelseitig offenen Capillaren nach 24 stündigem Liegen ausgeführt wurde. Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{23}O_3(CO C_6H_5)$
C 70,83	C 71,25
H 9,03	H 8,75
	O 20,00
	<hr/> 100,00

Es ergibt sich aus den Analysenzahlen, dass eine Benzoylgruppe eingetreten ist, es muss desshalb in der gefundenen Säure eine Hydroxylgruppe vorhanden sein, und ihr nach den Analysenwerten die Formel $C_{11}H_{22}(OH)COOH$, das heißt die einer Oxylaurinsäure zuertheilt werden.

Mit der von Winkler¹⁾ durch Synthese erhaltenen Diisomylloxalsäure $C_{12}H_{24}O_3$ ist sie jedoch nicht identisch, denn diese schmilzt erst bei 122° .

Ich will noch bemerken, daß Untersuchungen über die Spaltungsprodukte der Purginsäure ebensowenig, als über die Purginsäure selbst bisher vorliegen.

Spaltungsprodukte der Convolvulinsäure durch Mineralsäuren.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird die Convolvulinsäure im Sinne folgender Gleichung gespalten:

Zur Spaltung der Convolvulinsäure wurde anfänglich so verfahren, daß je 50,0 g Convolvulinsäure in 200,0 g Wasser aufgelöst, mit 5,0 g Schwefelsäure versetzt und in der Wärme des Wasserbades in einer Druckflasche gespalten wurden. Es schied sich nach 2 Stunden am Boden der Flasche ein hellgelbes Oel ab, welches bei weiterem Erhitzen unter Umschütteln nach 6 Stunden an der Oberfläche schwamm. Beim Erkalten erstarrte die fettartige Schicht krystallinisch und die wässrige Schicht war von feinen Krystall-

¹⁾ Winkler, Annalen 18/310.

nädelchen durchsetzt. Das erhaltene Spaltungsprodukt wurde wie unten beschrieben gereinigt.

Es läßt sich jedoch auf diese Weise keine absolute Spaltung erzielen.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit verfuhr ich daher in ganz ähnlicher Weise wie bei der Spaltung der Purginsäure angegeben. 200,0 g durch Fällen mit Aether gereinigter Convolvulinsäure wurden in einem Liter Wasser gelöst, 20,0 g Schwefelsäure zugefügt und einen Tag durch überhitzte Wasserdämpfe, welche ich, wie bei der Purginsäure beschrieben, erzeugte, erhitzt. Schon nach kurzem Erhitzen trübte sich das Gemisch, es schieden sich ölige Tropfen ab, welche sich nach dem Abstellen des Wasserdampfes zu einer bräunlichen öligen Flüssigkeit verdichteten, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Das Destillat reagierte nicht sauer. Die unter dem Fett befindliche schwefelsäurehaltige Flüssigkeit enthielt einen Fehling'sche Lösung reduzierenden Zucker in großen Mengen. Der feste in Wasser schwer lösliche Körper, welcher sich nach späteren Untersuchungen als eine Fettsäure erwies, wurde abgehoben, mit warmem Wasser so oft umgeschmolzen, bis sich im Waschwasser weder Zucker noch Schwefelsäure nachweisen ließen, darauf in Alkohol gelöst und mit Tierkohle unter Digerieren entfärbt. Das Filtrat machte ich mit Kalilauge schwach alkalisch, verdünnte mit Wasser, verdunstete den Alkohol, und zerlegte den Rückstand mit Salzsäure. Die abgeschiedene Fettsäure wurde durch Umschmelzen mit Wasser und dreimaliges Umkrystallisieren aus heißem 50 proz. Alkohol gereinigt; sie schied sich beim Erkalten des Alkohols in federförmig verzweigten Nadelchen ab. Es resultierte also bei der Spaltung der Convolvulinsäure

1. Ein Zucker,
2. Eine Fettsäure: Convolvulinolsäure.

Einen Körper, welcher dem „Convolvulinol“ Meyer's von indifferenten Eigenschaften entsprechen würde, konnte ich nicht auffinden.

Convolvulinolsäure $C_{15}H_{30}O_3$.

Die erhaltene Säure war rein weiß; im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hatte sie einen Schmelzpunkt von $45,5^{\circ}$. Sie würde also ungefähr der Säure entsprechen, welche Kromer bei der Spal-

tung fand. Kromer fand einen Schmelzpunkt von 46° . Als ich jedoch die Säure analysierte, fand ich so schwankende Analysenzahlen, daß ich keine reine Verbindung vor mir haben konnte. Ich fand:

	I	II
C	66,88	67,07 Proz.
H	11,22	11,18 „

Als ich dieselbe analysierte Säure nochmals aus 50 proz. Alkohol umkrystallisierte, erhielt ich folgende Zahlen:

	I	II
C	67,59	67,77 Proz.
H	11,20	11,23 „

Ich prüfte daher die Säure auf ihre Reinheit, indem ich 10 g Säure in 300ccm Alkohol löste und in der Wärme mit 2 g Baryumacetat, also einer unzureichenden Menge, fällte. Beim Erkalten schied das Baryumsalz in Nadeln ab, es wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, getrocknet und mit Salzsäure zerlegt. Die abgeschiedene Säure hatte nunmehr einen Schmelzpunkt von 48° , die Säure, welche ich aus der folgenden fraktionierten Fällung mit Baryumacetat erhielt, nur einen Schmelzpunkt von 45° . Es lag demnach keine einheitliche Fettsäure vor. Es wurde nunmehr zur weiteren Reinigung der langwierige Weg der fraktionierten Fällung mit Baryumacetat nach Heintz¹⁾ betreten.

Hierzu wurde so verfahren, daß ich 50,0 g Säure in 500,0 g 90 prozentigem Alkohol löste, die Lösung wurde durch Auflösungen von 3,0 g Baryumacetat in wenig Wasser in vier Fraktionen partiell gefällt, der Rest der Säure wurde mit Barytwasser ausgefällt. Die Baryumsalze der ersten und zweiten Fraktion wurden vereinigt, aus Alkohol umkrystallisiert und mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegt. Die erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 48° wurde wieder in Alkohol gelöst und nochmals in vier Fraktionen zerlegt, wie vorhin verfahren, und zum dritten Male fraktioniert, sodaß im ganzen 12 Fraktionen hergestellt wurden. Ich erhielt zum Schluß aus dem zuerst ausgefallenen Baryumsalz der letzten Fraktionierung eine Säure vom Schmelzpunkt $51,5^{\circ}$. Kromer fand 46° , Taverne, welcher eben diese Säure durch Destillation ihres Methyläthers reinigte, mit mir ziemlich übereinstimmend $50,5^{\circ}$. Der Schmelzpunkt meiner Säure

¹⁾ Heintz. Journ. pr. Chem. Bd. 66, pag. I.

blieb auch konstant nach nochmaligem Verseifen der Säure, bei der Umkrystallisation aus 50% Alkohol, und auch bei der Prüfung durch partielle Fällung hatten die Säuren aus drei Fraktionen denselben Schmelzpunkt. Die Säure krystallisierte aus heißem 50 prozentigem Alkohol beim Erkalten in feinen dünnen Nadelchen. Sie schmolz zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer harten, vollkommen geruchlosen porzellanweißen Masse von strahlig krystalinischem Gefüge erstarrte. Sie war sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther, leicht in heißem Petroläther und Aether, aus welchem sie sich gelatinös abschied, in jedem Verhältnis in Alkohol.

Das Silbersalz $C_{15}H_{29}O_3Ag$

3,0 g reiner Säure wurden in warmem Wasser verteilt, Ammoniak in der Wärme bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt und in der Wärme mit Silbernitratlösung gefällt. Nach dem Erkalten wurde der weiße Niederschlag dreimal mit Wasser dekantiert, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol abgespült, zwischen Fließpapier gepreßt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ich stellte außerdem ein Silbersalz von einer reinen fraktionierten Säure, von einer anderen Darstellung herrührend, in etwas abweichender Weise dar, indem ich die alkoholische Lösung der Säure mit Silbernitratlösung versetzte, mit Ammoniak neutralisierte, den Niederschlag erst mit Alkohol und darauf mit Wasser auswusch und nach dem Abpressen zwischen Thonplatten trocknete. In beiden Fällen war das Silbersalz weiß, und färbte sich erst beim längeren Liegen etwas rosa. Beide Salze wurden analysiert:

Gefunden		Kromer fand		Berechnet	Berechnet
Präparat Nr. I.		als Mittel		für die Formel	für die Formel
I	II	von 4 Analysen		$C_{15}H_{29}O_3Ag$	$C_{16}H_{29}O_3Ag$
C 48,82	48,85 Proz.	C 50,19	Proz.	C 49,31 Proz.	C 50,92 Proz.
H 8,16	8,03 „	H 8,32	„	H 7,95 „	H 7,70 „
Ag 29,46	29,43 „	Ag 27,12	„	Ag 29,59 „	Ag 28,65 „
Präparat Nr. II.					
I	II	Taverne fand			
C 48,84	48,81 Proz.				
H 8,06	7,92 „	Ag 29,5			
Ag 29,38	29,42 „				

Die Säure ist demnach eine einbasische, dem Silbersalz muß die Formel $C_{15}H_{29}AgO_3$ zuertheilt werden. Taverne fand dieselbe

Formel, Kromer jedoch stellte die Formel $C_{16} H_{29} Ag O_3$ auf. Einmal glaube ich jedoch nicht, daß Kromer nach seiner Reinigungsmethode die reine Säure erhalten haben kann, andererseits müßte dann in dieser Säure eine ungesättigte Säure vorliegen, was keineswegs der Fall ist, da ein Versuch mit Hübl's Jodlösung ergab, daß sie kein Jod addierte. Ein direkter Versuch mit Brom zeigte, daß Brom substituierend einwirkt, es ist demnach die Säure zweifellos eine gesättigte.

Das Baryumsalz $(C_{15} H_{29} O_3)_2 Ba$.

Die Säure wurde in warmem Wasser vertheilt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser dekantiert, ausgewaschen, einmal aus 50prozentigem Alkohol und zweimal aus heißem 90prozentigem Alkohol umkrystallisiert, und im Vacuum getrocknet. Das Salz krystallisierte aus Alkohol in Nadelchen.

Gefunden		Kromer fand f. d. Formel	Berechnet f. d. Formel
I	II	$(C_{16} H_{29} O_3)_2 Ba + 2 H_2 O$	$(C_{15} H_{29} O_3)_2 Ba$
C 54,89	54,87 Proz.	C 53,56 Proz.	C 55,30 Proz.
H 8,92	8,83	H 8,28	H 8,91
Ba 21,25	21,32	Ba 19,27	Ba 21,04

Taverne fand: Ba 20,8 Proz.

Der Aethyläther $C_{15} H_{29} O_3 \cdot (C_2 H_5)$.

Die alkoholische Auflösung der Säure sättigte ich mit Salzsäuregas unter Abkühlung, ließ einen Tag stehen, goß die salzsäurehaltige Mischung in kaltes Wasser ein und wusch den sich abscheidenden Aether zuerst mit lauwarmem Wasser, dann mit sehr wenig Soda enthaltendem Wasser und schließlich mit reinem Wasser so lange aus, als das Waschwasser noch Salzsäure enthielt. Der erhaltene Aethyläther krystallisierte beim Trocknen über Schwefelsäure in farblosen Blättchen aus. Diese wurden bei Winterskälte zwischen Fließpapier stark gepreßt, aus Petroläther umkrystallisiert und nochmals zwischen Fließpapier gepreßt. Vollkommen farblose Blättchen vom Schmelzpunkt $22,5^{\circ}$.

Auch durch Umsetzen des Silbersalzes mit Jodäthyl erhielt ich den Aethyläther; die Umsetzung erfolgt beim Umschütteln in der Kälte fast momentan.

Gefunden			Berechnet f. d. Formel
I	II		$C_{15}H_{29}O_3 \cdot (C_2H_5)$
C 70,82	71,20	Proz.	C 71,33
H 11,72	11,67	"	H 11,89.

Behandlung der Säure $C_{15}H_{30}O_3$ mit
Bromwasserstoff.

6,0 g Säure in 10 g Eisessig gelöst, wurden unter Abkühlen mit reinem über Phosphor geleiteten und über Chlorcalcium getrocknetem Bromwasserstoff gesättigt. Die Mischung blieb in der Kälte 12 Stunden stehen, wurde dann in kaltes Wasser eingegossen, die abgeschiedene Verbindung abgehoben, in Petroläther gelöst und so oft mit Wasser die Petrolätherlösung geschüttelt, bis das abfließende Wasser keine Spur mehr von Bromwasserstoff enthielt. Das Filtrat wurde von Petroläther durch Verdunsten befreit, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Bromverbindung war ein gelbliches Oel, welches bei niedriger Temperatur in Nadeln erstarrte, sie war in Alkohol, Aether und kaltem Petroläther in jedem Mengenverhältnis löslich.

Die qualitative Analyse ergab einen Bromgehalt in beträchtlichen Mengen. Es konnte nun der Bromwasserstoff entweder addiert worden sein, dann müßte eine ungesättigte Säure vorliegen, oder er konnte substituierend auf eine Hydroxylgruppe gewirkt haben¹⁾. Es wurde aber festgestellt, wie oben bei der Analyse des Silbersalzes erwähnt, daß die Säure weder Jod noch Brom addierte, sie ist demnach eine gesättigte und die Einwirkung des Bromwasserstoffs muß nach folgender Gleichung ausgedrückt werden:

Die Brombestimmung wurde hier nach Schiff-Piria²⁾ durch Glühen mit einem Gemisch von Soda und Aetzkalk ausgeführt.

Gefunden		Berechnet f. $C_{15}H_{29}BrO_2$
I.	24,59 Proz. Brom	24,92 Proz. Brom.
II.	24,63 " "	

Auch beim Behandeln der Säure mit rauchender Chlorwasserstoffsäure bei 100°, entsteht analog eine gleichfalls flüssige Chlorverbindung $C_{15}H_{29}ClO_2$.

¹⁾ Kekulé Annal. Chem. 130, pag. 11.

²⁾ Annalen 195, 293.

Ich will noch an dieser Stelle erwähnen, daß durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Jalapinolsäure dem Spaltungsprodukt des Jalapins unter denselben Bedingungen ebenfalls eine Bromverbindung entsteht, diese ist jedoch gut krystallisiert und hatte einen Schmelzpunkt von ca. 100. Ob diese ebenfalls durch Substitution einer Hydroxyl-Gruppe entstanden ist, oder durch Addition von Bromwasserstoff, muß ich noch dahingestellt sein lassen.

Nach vorstehender Reaktion der Säure $C_{15}H_{30}O_3$ mit Bromwasserstoff, glaubte ich mit Sicherheit annehmen zu müssen, daß das Sauerstoff-Atom als Hydroxyl-Gruppe in der Säure auftritt. Taverne nimmt dasselbe an, und zwar schließt er auf das Vorhandensein daraus, daß er bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ erhalten hat. Ich versuchte den Beweis direkt zu führen, indem ich das Wasserstoff-Atom der Hydroxyl-Gruppe durch Benzoyl ersetzen wollte, dieses gelang mir jedoch nicht, trotz vielfacher Versuche. Ebensowenig konnte ich mit Hilfe von Natriumethylat und Jodmethyl eine Methyl-Gruppe in die Hydroxyl-Gruppe einführen. Beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, erhielt ich lediglich eine schmierige, durch nichts zum Krystallisieren zu bringende Masse.

Taverne schreibt nichts davon, ob er Versuche in dieser Hinsicht angestellt hat. Ich muß daher die Versuche in dieser Richtung vorläufig als negativ bezeichnen.

Oxydation der Convolvulinolsäure mit Kaliumpermanganat.

8,0 g Convolvulinolsäure wurden mit Hilfe von Kalilauge in 500 ccm Wasser gelöst und nach und nach mit einer Kaliumpermanganatlösung versetzt, so daß 32,0 g Permanganat verbraucht wurden, die Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, es schied sich eine feste Fettsäure ab, — und mit Wasserdämpfen destilliert, so lange noch etwas Saures überging.

Es hatte sich indessen, wie schon beim Destillieren zu bemerken war, nur wenig flüchtige Säure gebildet. Das Destillat wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, zur Trockne ver-

dampft und der Rückstand mit heissem Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure zerlegt; es schied sich eine flüssige Säure ab, welche mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung schüttelte ich einige Male mit Wasser aus und verdunstete den Aether. Die Menge der flüchtigen, flüssigen Säure war eine sehr geringe, sie wurde in das Silbersalz verwandelt und dieses aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es reichte nur zu einer Silberbestimmung aus. Es wurde gefunden:

51,42 Proz. Ag.

Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$.
51,67.

In dem Destillationskolben befand sich aufer der wässerigen Flüssigkeit eine feste Fettsäure, diese wurde abfiltriert, in das Kaliumsalz verwandelt, letzteres mit Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene Säure abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Die Säure schied sich rein weiss aus, sie wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und hatte getrocknet den Schmelzpunkt von 109° . Zur Analyse wurde das Kaliumsalz in das Silbersalz verwandelt und dieses analysiert.

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$
I.	II.	
C. 28,52	.	C. 28,85
H 3,97	.	H 3,85
Ag 52,02	52,05	Ag 51,92

Es entsteht demnach bei der Oxydation der Convolvulinolsäure mit Kaliumpermanganat: Ipomsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, isomer mit der Sebacinsäure und eine Valeriansäure. Nach der Analogie mit der folgenden Oxydation durch Salpetersäure ist wohl anzunehmen, daß diese Valeriansäure Methyläthyllessigsäure ist. Es würde sich der Vorgang durch folgende Gleichung vielleicht ausdrücken lassen:

Oxydation der Convolvulinolsäure mit Salpetersäure.

10,0 g Convolvulinolsäure wurde allmählich mit der vierfachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,4 übergossen, indem das Gemisch vorsichtig mit Eis gekühlt wurde. Nach vollständigem Eintragen der Salpetersäure wurde noch 6 Stunden auf Eis und dann

24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit von der abgeschiedenen festen Fettsäure abfiltriert und die feste Fettsäure nochmals mit warmem Wasser ausgewaschen. Weiter gereinigt wurde dieselbe wie bei der Ipomsäure, welche bei der Oxydation mit Permanganat entstanden ist, angegeben wurde. Die feste Säure hat einen Schmelzpunkt von 108 bis 109. Das aus dem Kaliumsalz der Säure dargestellte Silbersalz ergab folgende Analysenzahlen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{10}H_{16}O_4Ag_2$
C. 28,62	.	C. 28,85
H 4,01	.	H 3,85
Ag 52,12	52,16	Ag 51,92

Die Salpetersäure haltigen Filtrate von der festen Fettsäure wurden mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat enthielt viel mehr flüchtige Säure, als ich bei der Oxydation mit Permanganat beobachten konnte, es reagierte stark sauer und schwammen Oeltröpfchen auf der Oberfläche. Das Destillat wurde mit Soda zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißem Alkohol erschöpft, von der alkoholischen Lösung der Alkohol abdestilliert und das verbleibende Natronsalz mit Salzsäure zerlegt.

Die abgeschiedene Säure wurde abgehoben, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, fraktioniert, destilliert und rektifiziert. Der Siedepunkt lag bei 176,5, Thermometer ganz im Dampf. Zur Analyse wurde das Silbersalz dargestellt, dasselbe aus heißem Wasser umkrystallisiert und getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_5H_9O_2Ag$
C 28,44	.	C 28,71
H 4,29	.	H 4,11
Ag 51,42	51,54	Ag 51,67.

Die erhaltene flüssige flüchtige Säure ist demnach ebenfalls eine Valeriansäure, hier wurde die Löslichkeitszahl des Silbersalzes in Wasser festgestellt, wie oben bei der Methyläthyl-Essigsäure angegeben; es wurde gefunden:

0,998 $\cdot C_5H_9O_2Ag$ in 100 ccm Wasser.

Nach dem Siedepunkt und der Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser ist demnach die bei der Oxydation entstandene Valerian-

säure — Methyläthylelessigsäure. Leider reichte die Menge nicht zur Polarisation der Säure aus. Die durch Oxydation der Convolvulin-säure mit Permanganat oder Salpetersäure entstehenden Oxydationsprodukte sind die gleichen, nämlich Methyläthylelessigsäure und Ipom-säure $C_{10}H_{18}O_4$, während Grützner bei der Oxydation der Jalapinsäure dem Spaltungsprodukte des Jalapins Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure fand.¹⁾

Der bei der Spaltung entstehende Zucker.

Um den Zucker zu gewinnen, welcher bei der Spaltung entstand, wurde die schwefelsäurehaltige Zuckerlösung mit Bleicarbonat digeriert, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Dem Filtrate fügte ich das halbe Volumen Alkohol zu, ließ absetzen, filtrierte nochmals, entbleite mit Schwefelwasserstoff, entfärbte mit Tierkohle und dampfte das Filtrat im Vacuum ab. Es resultierte ein gelblicher Syrup, welcher auch nach zweijährigem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Der Zucker konnte auch aus keinem Lösungsmittel, wie Aethylalkohol, Methylalkohol und Fäulen mit Aether krystallisiert werden. Er reduzierte Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung, gährte mit Hefe und lenkte die Polarisationsebene rechts ab. Da von Mayer und anderen dieser Zucker schon eingehend untersucht worden ist, namentlich sein spezifisches Drehungsvermögen, welches auf d-Glucose schließen lässt, und sämtliche Forscher zu ähnlichen Resultaten gekommen waren, so glaubte ich von der Wiederholung dieser Versuche Abstand nehmen zu können, umsomehr, als dieselben doch kein absolutes Urteil zulassen, so lange der Zucker nicht in reinem Zustande vorliegt. Ich hoffe jedoch, daß es mir noch in der Folgezeit gelingen wird, den Zucker rein darzustellen. Es wurde jedoch nach E. Fischer's Angaben das Osazon dargestellt, und nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol rein in gelben kleinen Nadelchen erhalten. Dasselbe hatte beim raschen Erhitzen den Schmelzpunkt von 203°. Fischer fand 205°. Die Analyse ergab:

Gefunden

C	59,98 Proz.
H	6,32 "
N	15,21 "

Berechnet für

$C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$
C 60,33 Proz.
H 6,14 "
N 15,64 "

¹⁾ Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. 19—21, 1892.

Es liegt demnach eine Hexose vor, und nach früheren Untersuchungen von anderer Seite dürfte es unreine d-Glucose sein.

Zusammenstellung der in vorstehender Arbeit gefundenen Resultate.

Ich ging bei vorstehender Arbeit von der Ansicht aus, daß es nöthig sei, bei Körpern, welche nicht krystallisieren und welche sich nur durch die Wahl der Lösungsmittel reinigen lassen, möglichst verschiedene Derivate darzustellen und die Analysenresultate mit einander zu vergleichen. Namentlich notwendig schien es mir, von der Convolvulinsäure und Purginsäure, welche amorph, in Wasser leicht löslich, auch ebensolche Salze liefern, gut charakterisierte in Wasser unlösliche Derivate darzustellen. Um die Einheitlichkeit der einzelnen Verbindungen darzuthun, stellte ich mir häufig Präparate von verschiedener Provenienz dar und verglich die Analysen, um Zufallsresultate fernzuhalten.

Auf Grund seiner verschiedenen Derivate mußte ich dem Convolvulin die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$ zuerteilen. Ich stellte von dem Convolvulin das bisher unbekannte Tribromderivat $C_{54}H_{93}Br_3O_{27}$, die Tribenzoyl-Verbindung $C_{54}H_{93}(CO C_6H_5)_3O_{27}$ und das Nonacetylconvolvulin $C_{54}H_{87}(COCH_3)_9O_{27}$ dar.

Ich zeigte, daß beim Behandeln des Convolvulins mit Basen drei Säuren entstehen, ein Vorgang, welcher sich nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken läßt, schon in Hinsicht auf die relativen Mengen, welche bei dieser Reaktion entstehen. Ich wies aber auch nach, daß stets dieselben Körper von einheitlicher Zusammensetzung resultieren und nicht vom Zufalle abhängen, wie Taverne behauptet. Taverne stützt seine Ansicht darauf, daß die Methyläthyllessigsäure nicht in konstanten Mengen entstände. Dieses ist keineswegs der Fall, denn aus der Probebestimmung zur Acetylbestimmung des Acetylconvolvulins ist ersichtlich, daß stets dieselbe Menge flüchtiger Säure entsteht.

Die in Aether unlösliche Convolvulinsäure ist einbasisch und bildet demgemäß nur eine Reihe von Salzen. Die Formel $C_{45}H_{80}O_{28}$ wählte ich auf Grund der Derivate und Spaltungsprodukte. Von Derivaten wurde dargestellt neben anderen Salzen:

das Baryumsalz $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ba + 2H_2O$,
 die Tetrabenzoyl- $C_{45}H_{76}(CO \cdot C_6H_5)_4O_{28}$, und
 die Oktacetylverbindung $C_{45}H_{72}(CO \cdot CH_3)_8O_{28}$.

Nicht erhalten konnte ich die Bromverbindung und den Aether.

Von der zweiten entstehenden Glycosidsäure, der Purginsäure $C_{25}H_{46}O_{12}$ analysierte ich die Säure,

das Baryumsalz $C_{25}H_{44}BaO_{12}$ und
 die Tribenzoylverbindung $C_{25}H_{43}(CO \cdot C_6H_5)_3O_{12}$.

Die Dritte bei der Einwirkung von Basen auf Convolvulin entstehende Säure wurde als Methylläthylessigsäure erkannt und durch verschiedene Salze und ihr optisches Verhalten als solche charakterisiert.

Bei der hydrolytischen Spaltung der Purginsäure wurde eine nicht krystallisierende Hexose und zwei Säuren erhalten. Eine ungesättigte, flüssige, die Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ und die Oxyaurinsäure $C_{11}H_{22}(O \cdot H)(COOH)$. Es gelang mir bei letzterer Säure, den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Benzoyl zu ersetzen, die Monobenzoyloxyaurinsäure zu erhalten und so die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe mit Sicherheit nachzuweisen.

Dieses konnte ich nicht bei der Oxyfettsäure, welche bei der Spaltung der Convolvulinsäure nach folgender Gleichung vielleicht entstehen dürfte:

Bei dieser eben genannten Spaltung konnte ich weder einen Körper von indifferenten Eigenschaften, das „Mayer'sche Convolvulinol“, noch außer der Säure $C_{15}H_{30}O_3$ eine zweite Säure finden, welche, wie Kromer angiebt, ein in Wasser lösliches Baryumsalz liefert, vorausgesetzt die Anwendung einer reinen mit Aether gefällten Convolvulinsäure. Ebenso wenig konnte ich mich der Ansicht von Kromer anschließen, daß die bei der Spaltung entstehende Fettsäure isomer mit der Jalapinolsäure ist, und daß ihr die Formel $C_{16}H_{30}O_3$ zukommt, es lag zweifellos Kromer eine unreine Säure vor. Vielmehr möchte ich, obwohl es mir nicht gelang, den Hydroxyl-Wasserstoff durch Benzoyl, Methyl oder Aethyl zu ersetzen, mich hier der Ansicht Taverne's anschließen, daß diese Fettsäure Oxy-pentadecylsäure $C_{14}H_{28}(OH)(COOH)$ ist.

Bei der Oxydation der Säure $C_{15}H_{30}O_3$ erhielt ich sowohl durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat als auch Salpetersäure dieselben Zersetzungsprodukte, nämlich Ipomsäure, isomer mit der Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$, und eine Valeriansäure, welche wahrscheinlich Methyläthyllessigsäure ist, und dürfte die Oxydation nach folgender Gleichung verlaufen:

Vorstehende Arbeit ist im Jahre 1892 im Breslauer pharmazeutischen Institut begonnen worden. — Durch Krankheit wurde ich längere Zeit an Beendigung derselben gehindert. Es ist mir nunmehr eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Poleck für die generöse Unterstützung, welche derselbe mir bei dieser, wie bei früheren Arbeiten zu Teil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mai 1896.

Untersuchungen aus dem pharmaceutisch-toxicologischen Laboratorium der Reichs-Universität zu Groningen.

Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceae.

Von Prof. P. C. Plugge und A. Rauwerda.

(Eingegangen am 21. X. 1896.)

Nachdem schon früher von dem Einen von uns Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceae ausgeführt und mitgeteilt¹⁾ sind, fanden wir in diesem Sommer Gelegenheit, diese Untersuchungen fortzusetzen und weiter auszudehnen. Durch freundliche Vermittelung des Herrn Prof. Moll, Direktors

¹⁾ P. C. Plugge, Arch. d. Pharm. 1895, p. 430.