halbe Stunde lang verrieben. Es machte sich dabei eine geringe Bildung von Schwefelquecksilber bemerklich; in dem Filtrat war Quecksilber sowohl durch Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür in stark saurer Lösung, als durch das Verhalten auf einer Goldmünze unzweifelhaft nachzuweisen.

Ich halte es daher für im hohen Grade wahrscheinlich, daß dem Dimethylthiosinamin die unsymmetrische Formel

zukommt.

Ueber die Wurzel von *Aristolochia argentina*.

Von O. Hesse.

(Eingegangen den 21. Oktober 1895.)

Mehrere *Aristolochia*-arten sind bis vor etwa 20 Jahren chemisch untersucht worden, ohne daß eine gut definierbare Substanz dabei zu Tage gefördert wurde. In der Regel handelte es sich um ein gelbes, bitter oder kratzend schmeckendes, amorphes Harz und um den Namen. So hat Walz ¹⁾ verschiedenen Bestandteilen der Wurzel von *Aristolochia Clematitis* Namen gegeben, ohne sie rein dargestellt oder einigermaßen näher untersucht zu haben, wie z. B. die Aristolochinsäure, welche nach $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ und des Clematitin, das nach $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$ zusammengesetzt sein soll. Letzteres ist vielleicht mit dem Serpentin oder Aristolochin von Chevallier ²⁾ identisch, welches dieser Chemiker aus der Wurzel von *Aristolochia Serpentaria* darstellte und die toxische Wirkung dieser Wurzel bedingen soll. Späterhin gelang es allerdings Frickinger ³⁾, aus den jungen unterirdischen Trieben der *Aristolochia Clematitis* eine Substanz in kleinen bernstein-gelben Nadeln zu gewinnen, welche als Aristolochiagelb angesprochen wurden, allein die betreffenden Angaben lassen es unent-

¹⁾ Jahrbuch für praktische Pharmacie 24, 65; 26, 65.

²⁾ Journal de Pharmacie (II) 5. 565.

³⁾ Repertorium für Pharmacie (3) 7, 1.

schieden, ob in diesen Nadeln wirklich eine reine Substanz vorlag. Unlängst haben dann D y m o c k und W a r d e n ¹⁾ die *Aristolochia indica* untersucht und in dieser Pflanze außer gelblichen oder braunen Harzen eine Substanz von basischem Charakter gefunden.

Die Mitteilung von D y m o c k und W a r d e n war es nun welche mich ²⁾ bestimmte, sofort meine Untersuchung über die Wurzel von *Aristolochia argentina* bekannt zu geben, so weit die kleine Probe dieser Droge, welche ich Herrn Th. Stuckert in Córdoba, Argentinien, verdankte, überhaupt eine Untersuchung gestattete. Diese Untersuchung ergab 1. einen Ester, wahrscheinlich Palmitylphytosterin, 2. ein Alkaloid und 3. einen gelben, krystallisierten Körper. Das Alkaloid wurde von mir Aristolochin, letzterer Körper Aristin genannt. Kurz vorher war jedoch, was mir leider entging, von Pohl³⁾ eine Mitteilung über eine Untersuchung verschiedener Species des Genus *Aristolochia* erschienen, in welcher eine hübsch krystallisierte gelbe Substanz unter dem Namen Aristolochin beschrieben wurde. Jedoch sagt Pohl, daß er diesen Namen aus nebensächlichen Gründen für diese Substanz gewählt habe, anstatt der sonst näher liegenden Bezeichnung „Aristolochiasäure“. Da sich aber diese Substanz thatsächlich wie eine Säure verhält, so dürfte es sich empfehlen, dieselbe auch Aristolochiasäure zu nennen, um so eine Verwechslung mit dem Alkaloid Aristolochin auszuschließen.

Inzwischen war es mir möglich, diese Untersuchung mit größeren Mengen Material vorzunehmen, und erlaube ich mir nun, das Resultat derselben im Folgenden mitzuteilen.

1. Aristolochin.

Wird die zerkleinerte Wurzel mit Aether ausgezogen, so geben Spuren von dem basischen Aristolochin in diesen über, welche demselben durch Weinsäure entzogen werden können. Die Hauptmenge

¹⁾ Pharmaceutical Journal and Transactions (3) 22, 245.

²⁾ Dasselbst (3) 22, 551.

³⁾ Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 29, 282.

des Alkaloids bleibt aber in der Wurzel zurück. Man behandelt diese nun mit genügend Soda und unterwirft die Wurzel einer neuen Extraktion mit Aether, oder zieht dieselbe direkt mit heißem Alkohol aus. Im letzteren Falle hinterbleibt nach der Destillation des Alkohols ein bedeutender Rückstand eines braunen Harzes, das man alsdann mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natron tüchtig bearbeitet und hierauf mit Aether extrahiert. Letzterer giebt dann an verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, besser Weinsäure, das Alkaloid ab. Die saure Lösung ist gelb gefärbt, jedoch läßt sie sich bei einiger Vorsicht mit Tierkohle entfärben, ohne einen erheblichen Verlust an Alkaloid befürchten zu müssen. Die Auflösungen des Aristolochins in verdünnter Säure zeigen weder Farbe noch Fluoreszenz; sie geben mit Ammoniak, Kalilauge oder Soda weißse flockige Niederschläge von Aristolochin, das sich wenig in Petroläther, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether löst. Die letztere Lösung giebt beim langsamen Verdunsten einen farblosen Rückstand, der deutlich Neigung zum Krystallisieren zeigt. Das Aristolochin bläut in alkoholischer Lösung rotes Lackmuspapier und neutralisiert Salzsäure und Schwefelsäure vollständig, jedoch wurden die mit den genannten Säuren erhaltenen Salze nur amorph, firnisartig, erhalten. Setzt man zur Auflösung des salzsauren Aristolochins Jodkaliumsolution oder Rhodankaliumlösung, so wird im ersteren Falle das jodwasserstoffsäure, im anderen das rhodanwasserstoffsäure Aristolochin in Form von amorphen Flocken erhalten. Auch das Platinsalz ist amorph und wird als ein blaßgelber flockiger Niederschlag erhalten.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Aristolochin dunkelgrün gelöst; die Farbe wird blaugrün, wenn ganz wenig Eisenchlorid hinzugebracht wird.

Das Aristolochin schmeckt sowohl für sich bitter, wie in seinen Auflösungen in verdünnten Säuren.

Leider mußte ich von einer Analyse und weiteren Untersuchung des Aristolochins absehen, da dasselbe irrtümlich mit einer anderen Substanz vermengt wurde, deren vollständige Beseitigung aus der geringen Menge Aristolochin, welche überhaupt erhalten wurde, mir nicht gelang.

2. Indifferente Stoffe.

Wird die zerkleinerte Wurzel mit Aether ausgezogen und durch diese Lösung ammoniakhaltige Luft ¹⁾ geleitet, so erfolgt zunächst gelbe Trübung der Lösung und dann die Abscheidung einer roten krystallinischen Masse. Nachdem eine Vermehrung dieser Abscheidung nicht mehr bemerkt wird, behandelt man den vom Niederschlag getrennten Aether mit einer Säure, um das überschüssig vorhandene Ammoniak sowohl, wie etwa Spuren von Aristolochin wegzunehmen, und destilliert hierauf den Aether ab. Hierbei bleibt eine ölige grünlichbraune Masse zurück, aus welcher sich beim starken Abkühlen eine reichliche Krystallisation von indifferenten Körpern abscheidet, die nach einiger Zeit gesammelt wird. Die nunmehrige ölige Mutterlauge scheidet bei ihrer Abkühlung auf etwa 0° kaum noch etwas ab. Dieselbe giebt, der Destillation unterworfen, zunächst etwas Alkohol ab, der offenbar vom angewandten Aether herrührt, dann geht aber bei ziemlich hoher Temperatur ein stark lichtbrechendes, farbloses Oel über, das einen eigentümlichen, höchst unangenehmen Geruch besitzt.

Die oben erwähnte Krystallisation von indifferenten Stoffen wurde wiederholt zwischen Fließpapier ausgebreitet, um die ihr hartnäckig anhaftende Mutterlauge möglichst zu beseitigen und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei eine krümelige Masse erhalten wurde, während harzige, grünlichbraun gefärbte Substanzen gelöst blieben. Durch wiederholte Krystallisation dieser Masse aus heißem Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, wurde dieselbe schließlichs farblos erhalten und bestand dann in der Hauptsache aus farblosen kleinen Schuppen, die sich lösten, als die Masse in der Kälte mit Petroläther behandelt wurde. Durch Verdunsten der Petrolätherlösung wurde diese Substanz zurückerhalten, die nun nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol vollkommen rein war. Diese Substanz ist nun nichts anderes als Palmitylphytosterin.

0,1735 g bei 110° geschmolzen gaben 0,522 CO₂ und 0,1915 H₂O

¹⁾ Erhalten in der Art, daß die Luft, ehe sie den Aether passiert, durch starkes Ammoniak geleitet wird.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{49}H_{74}O_3$	
C	82,62	82,05
H	12,13	12,26

Dasselbe bildet kleine weiße Schuppen, welche bei 82° (nicht 84°, wie früher irrtümlich angegeben wurde) schmelzen.

In höherer Temperatur verflüchtigt es sich unzersetzt.

In Chloroform gelöst zeigt es Linksdrehung und zwar betrug bei $p = 3$, $t = 15^\circ$ $[\alpha]_D = -15,8^\circ$.

Dieser Ester löst sich leicht in Aether, Chloroform, Petroläther und heißem Alkohol, wenig dagegen in kaltem Alkohol, nicht in Kalilauge oder Kaliumcarbonat. Wird derselbe mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, so erfolgt rasch Spaltung desselben in Palmitinsäure und Phytosterin. Daß diese Spaltungssäure thatsächlich Palmitinsäure war, wurde nicht nur an ihrer Eigenschaft erkannt, sondern auch durch die Analyse.

0,1433 g Säure gaben 0,3945 CO_2 und 0,1615 $H_2O = 75,08$ Proz. C und 12,51 Proz. H, während Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ 75,00 Proz. C und 12,50 Proz. H verlangt.

Das zweite Spaltungsprodukt erwies sich nach seinen Eigenschaften als identisch mit dem Phytosterin. Zum Ueberflusse wurde noch der Essigsäureester davon dargestellt, der in hübschen atlasglänzenden Blättchen krystallisierte.

0,0762 g gaben 0,2275 CO_2 und 0,0795 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{28}H_{43}(C_2H_3O)O$	
C	81,15	81,42
H	11,11	11,57

Das Palmitylphytosterin wird in der obengenannten Krystallmasse von einem Körper begleitet, der in Petroläther sich sehr schwer löst und daher leicht getrennt werden kann. Zu seiner Reinigung genügt ein zweimaliges Umkrystallisieren desselben aus heißem Alkohol. Dieser Körper wird in solcher Art in weißen, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehenden kugligen Aggregaten erhalten. Derselbe löst sich kaum in kaltem Alkohol, nicht in kaltem Petroläther, leicht in Aether und heißem Alkohol, etwas in warmem Petroläther. Auch in heißer Natronlauge löst er sich etwas und krystallisiert daraus unverändert beim Erkalten. In Wasser ist derselbe unlöslich, ebenso in konzentrierter Schwefelsäure; beim Er-

hitzen färbt er aber diese Säure dunkel, während er selbst als eine geschmolzene Masse auf derselben schwimmt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 265°, bei welcher Temperatur zugleich Schwärzung der Substanz eintritt.

Durch alkoholische Kalilösung wird dieser Körper beim Kochen nicht verändert; allein beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sich kleine Mengen von Ammoniak. Der Körper enthält somit Stickstoff, dessen Menge (0,66 Proz. N) indels so gering ist, daß derselbe nur einer Beimengung zukommen kann. Bei der Analyse wurde daher die obenbezeichnete Menge N in Abzug gebracht. Darnach gaben 0,1433 g bis 100° getrocknete Substanz 0,3665 CO₂ und 0,141 H₂O. Hieraus folgt für diesen Körper die Formel C₁₅ H₂₈ O₃.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,31	69,75
H	10,93	10,93.

Ich schlage vor, diesen Körper Aristolin zu nennen. Derselbe dürfte ein Alkohol sein, jedoch war es mir wegen Mangel an Material nicht möglich, diesen Punkt noch aufzuklären.

3. Aristinsäure.

Dieselbe wird aus der Aetherlösung durch Ammoniak (siehe S. 683) in Form des Ammoniumsalzes, gemengt mit aristidinsäurem und aristolsäurem Ammonium, als ein roter Niederschlag erhalten, in welchem das aristinsäure Ammonium den Hauptanteil ausmacht. Löst man dieses Gemenge in kochendem Eisessig, so krystallisiert beim Erkalten die Aristinsäure, während die beiden anderen Säuren vorzugsweise in der Mutterlauge bleiben. Durch wiederholte Krystallisation der ausgeschiedenen Säure aus heißem Eisessig läßt sie sich rein erhalten. Zweckmäßig hat sich im Laufe der Untersuchung die Reindarstellung der fraglichen Säure mittelst ihres Kaliumsalzes erwiesen. Zu dem Zwecke wird die rote Masse in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung klar filtriert und in der Wärme mit einem kleinen Ueberschuß von Kalilauge versetzt, wobei nun das aristinsäure Kalium ausfällt, während die Kaliumsalze der beiden andern Säuren gelöst bleiben. Zur schließlichen Reinigung wird das aristinsäure Kalium noch in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung erkalten gelassen, nach 24 Stunden die Mutterlauge abgesaugt und die zurückbleibende Krystallmasse im Saug-

apparat mit wenig starkem Alkohol nachgewaschen. Dieses Umkrystallisieren etc. wird, wenn es sich um das absolut reine Kaliumsalz handelt, zwei oder drei Mal wiederholt, während zur Darstellung der Aristinsäure es schon genügt, das Kaliumsalz einmal aus Wasser umzukrystallisieren. Das fragliche Salz wird alsdann in heissem Wasser gelöst, mit Salz- oder Essigsäure die Säure ausgefällt, gut mit Wasser ausgewaschen und schliesslich aus kochendem Eisessig umkrystallisiert.

Die Aristinsäure enthält Stickstoff und krystallisiert wasserfrei; ihre Analyse bietet insofern besondere Schwierigkeiten dar, als sich diese Substanz im Sauerstoffströme fast explosionsartig zersetzt. Verfährt man aber in der Art, daß man zunächst in einem Luftströme erhitzt und dann erst Sauerstoff hinzutreten läßt, wenn die Verpuffung vorüber ist, so gelingt die Verbrennung auch im offenen Rohre. Die Substanz wurde vor der Analyse bei 100—120° getrocknet.

I. 0,2015 g Substanz gaben 0,4445 CO₂ und 0,066 H₂O.

II. 0,2390 g „ „ 0,5308 CO₂ „ 0,0765 H₂O.

III. 0,305 g „ „ 0,0105588 N.

IV. 0,3575 g „ „ 0,0122046 N.

V. 0,2955 g „ „ 0,011385 N.

Mit Bezug auf die nachfolgenden Bestimmungen leite ich für die Aristinsäure aus diesen Resultaten die Formel C₁₈H₁₈NO₇ ab.

Berechnet		Gefunden				
		I	II	III	IV	V
C	60,84	60,16	60,57	—	—	—
H	3,68	3,68	3,51	—	—	—
N	3,94	—	—	3,46	3,41	3,85.

Die Aristinsäure bildet, aus Eisessig krystallisiert, kleine grünlichgelbe Blättchen und Nadeln, welche bei etwa 275° unter Zersetzung schmelzen. Letztere geht bei einer nur wenig höheren Temperatur rasch von stattem, wobei sich gelbe Dämpfe bilden, welche sich an kälteren Stellen zu einem gelben Sublimat verdichten. Die Säure schmeckt ekelhaft bitter und rötet in alkoholischer Lösung deutlich blaues Lakmuspapier.¹⁾ In Aether, Chloroform, Benzin und heissem Alkohol löst sie sich wenig und scheidet sich daraus in

¹⁾ Diese Reaktion, welche man erst an dem getrockneten Lakmuspapier scharf bemerkt, wurde durch die Gelbfärbung, welche das Lakmuspapier zunächst annimmt, früher übersehen, die Substanz als neutral reagierend angesehen und in Folge dessen Aristin genannt.

Krystallen ab. In Ammoniak, verdünnter Kali- oder Natronlauge, sowie in den wässerigen Lösungen der kohlensauren Alkalien löst sie sich mit gelbbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Hellgelb übergeht. Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure erzeugen in diesen Lösungen gelbe flockige Niederschläge, welche bald krystallinisch werden. namentlich wenn die Fällung in der Wärme stattfand. In kaltem Wasser ist die Säure fast unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochender konzentrierter Salpetersäure, aus welcher sie sich beim Erkalten in gelben, kurzen Prismen anscheinend unverändert wieder abscheidet. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie allmählich mit schön grüner Farbe; wird die Lösung schwach erwärmt, so färbt sich dieselbe alsbald prächtig dunkelgrün. Letztere Reaktion tritt rascher ein, wenn anstatt reiner Schwefelsäure eisenoxyd- oder molybdänsäurehaltige Säure angewandt wird.

Wird die Säure mit konzentrierter Kalilauge gekocht, so entwickelt sich keine Spur von Ammoniak. In dem Maße aber als diese Lösung konzentrierter wird, scheidet sich das Kaliumsalz als eine carmoisinrote Masse ab. Erst dann, wenn die Temperatur auf die von schmelzendem Kalihydrat kommt, entwickelt sich unter Braunfärbung Ammoniak. Wird andernfalls die konzentrierte Lösung 12 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, so ist die Masse zwar dunkelbraunrot geworden und scheidet auf Zusatz von Säuren braune Flocken ab, allein diese Flocken enthalten noch gewisse Mengen von unveränderter Aristinsäure, welche durch Aether derselben entzogen werden kann.

Aristinsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine braune, amorphe Masse, welche nicht näher untersucht wurde. Wird in die Eisessiglösung der Säure Zinkstaub eingetragen, so entfärbt sich zwar die Lösung etwas, allein eine vollkommene Entfärbung war nicht zu erzielen. Die hellgelbe Lösung schied beim Verdunsten einen gelblichen amorphen Körper ab. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. nach Zeisel's Verfahren bilden sich nur kleine Mengen von AgJ, welche einem Gehalt der Säure an Methoxyl bis zu 1,5 Proz. entsprechen, welche wohl von einer Beimengung bedingt sind, die nach

obigem Verfahren der Darstellung nicht beseitigt werden konnte. Indefs liefs sich irgend welche Beimengung unter dem Mikroskop nicht nachweisen.

Die Aristinsäure, obgleich eine schwache Säure, bildet gleichwohl zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und basische; letztere konnten indes nicht rein erhalten werden. Die neutralen Salze verändern weder rotes noch blaues Lakmuspapier.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der neutralen Salze diente das Kaliumsalz, dessen Darstellung schon oben angeführt wurde. Dasselbe bildet kleine morgenrote Nadeln, welche beim Erhitzen auf 100—120° unter Verlust des Krystallwassers gelb werden. Beim Erhitzen in höherer Temperatur verpufft es bisweilen, häufiger bildet es jedoch momentan lange wurmförmige Gebilde.

- I. 0,2155 g lufttrockene Subst. gaben bei 120° 0,0175 H₂O,
sowie beim Verbrennen 0,0435 SO₄ K
II. 0,2045 g lufttrockene Subst. gaben bei 120° 0,0165 H₂O,
sowie beim Verbrennen 0,0400 SO₄ K₂
III. 0,2085 g lufttrockene Subst. gaben bei 120° 0,0180 H₂O,
sowie beim Verbrennen 0,0405 SO₄ K₂

Berechnet für

Gefunden:

I	II	III
9,07	8,79	8,73
8,12	8,06	8,63.

Das Natriumsalz durch Auflösen der Säure in verdünnter Natronlauge erhalten krystallisiert in kleinen, morgenroten Nadeln, die sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in Natronlauge lösen.

Das Ammoniumsalz wird in schönen, roten Nadeln erhalten, wenn in die ätherische Lösung der Säure Ammoniakgas geleitet wird.

Das Baryumsalz wird durch Wechselersetzung von Kaliumsalz und Chlorbaryum in heifser wässriger Lösung in kleinen orangefarbenen Nadeln erhalten, welche sich wenig in Wasser lösen und bei 120° unter Gelbfärbung ihr Krystallwasser verlieren.

- 0,2162 g lufttrockene Subst. gaben bei 120° 0,0086 H₂O
und beim Verbrennen 0,056 SO₄ Ba
0,1875 g lufttrockene Subst. gaben bei 120° 0,0078 H₂O
und beim Verbrennen 0,0492 SO₄ Ba

Das Baryumsalz ist somit nach (C₁₈H₁₂NO₇)₂Ba + 2H₂O zusammengesetzt.

Berechnet:

Ba	15,55
2 H ₂ O	4,08

Gefunden:

15,22	15,32
3,83	4,16

Das Calciumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt wie das Baryumsalz, bildet ebenfalls kleine, orangefarbene Nadeln, welche sich sehr schwer in Wasser lösen und bei 120° gelb werden.

0,309 g Subst. gaben bei 120° 0,0245 H₂O und beim Verbrennen 0,0492 SO₄ Ca.

Berechnet für

(C ₁₈ H ₁₂ NO ₇) ₂ Ca + 4 H ₂ O	
Ca	4,87
4 H ₂ O	8,71

Gefunden:

4,68
7,91

Das Kupfersalz, in analoger Art wie die beiden vorgenannten Salze erhalten, ist ein grünlich gelber, amorpher Niederschlag, welcher sich bald in kleine Nadeln umsetzt. Es ist unlöslich in Wasser und färbt sich bei 130° gelbbraun.

0,3142 g gaben bei 130° 0,0195 H₂O und beim Verbrennen 0,0307 CuO.

Seine Zusammensetzung entspricht demnach der Formel

Berechnet:

CuO	9,62
3 H ₂ O	6,54

Gefunden:

9,77
6,20

Das Bleisalz, ebenfalls durch Doppelzersetzung erhalten, ist ein orangefarbener, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, unlöslich in Wasser. Bei 120° verliert es sein Krystallwasser und wird dabei gelb.

0,3415 g gaben bei 120° 0,013 H₂O und beim Verbrennen 0,1125 SO₄Pb.

0,208 g " " " 0,007 H₂O.

0,1635 g " " " 0,0065 H₂O.

Formel: (C₁₈H₁₂NO₇)₂ Pb + 2 H₂O

Berechnet:

Pb	21,76
2 H ₂ O	3,78

Gefunden:

22,50	—	—
3,71	3,36	3,97

Das Silbersalz, in ähnlicher Art gewonnen, ist ein mennigroter, krystallinischer Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält und ziemlich lichtempfindlich ist.

0,3137 g bei 120° getrocknet gaben 0,0724 Ag.

Berechnet für

C ₁₈ H ₁₂ NO ₇ Ag	
Ag	23,16

Gefunden:

23,08

Der Methyläther wird durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl erhalten und krystallisiert aus kochendem Eisessig, worin er sich sehr schwer löst, in zarten gelben Nadeln, welche gegen 250° schmelzen.

Während aber die vorgenannten Salze beim Erhitzen mehr oder weniger stark, namentlich im Sauerstoff, verpuffen, verbrennt der Methyläther ganz ruhig.

0,1611 g bei 100° getrocknet gaben 0,3605 CO_2 und 0,0555 HO.

	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_7\text{CH}_3$	
C	61,78	61,03
H	4,06	3,83

Die Methoxylbestimmung ergab 11,2 Proz. OCH_3 , während 8,73 Proz. verlangt werden. Dieses Mehr dürfte zum Teil dadurch bedingt sein, daß die angewandte Aristinsäure selbst etwas OCH_3 enthält, worauf die betreffenden Versuche, wie oben angeführt, hindeuten.

4. Aristidinsäure.

Diese Säure bleibt teils in der essigsauren Mutterlauge, wenn die Roh-Aristinsäure in heißem Eisessig gelöst wird, theils in der alkalischen Lösung, aus welcher das aristinsäure Kalium gefällt wurde. Durch weiteren Zusatz von Kalilauge wird dann das aristidinsäure Kalium abgeschieden. Die aus der essigsauren Mutterlauge erhaltene Rohsubstanz wird ebenfalls in Kalilauge gelöst und mit Kalilauge fraktioniert, wobei zuerst etwas aristinsäures Kalium, dann das aristidinsäure Salz ausfällt. Das Rohsalz wird dann in wässriger Lösung nochmals durch Kalilauge fraktioniert, wobei die ersten Fällungen, so lange sie noch Krystallpartien (aristinsäures Kalium) zeigen, beseitigt werden. Von dem Punkte ab, daß die Fällungen amorph sind und es auch bleiben, werden dieselben für sich gesammelt, dann in heißem Weingeist gelöst und wird nun aus der klar filtrierten Lösung die Aristidinsäure durch Essigsäure ausgefällt, welche als ein gelber, krystallinischer, flockiger Niederschlag resultiert. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Eisessig wird dieselbe in kleinen, grünlich gelben Nadeln erhalten, die sich gegen 230° zu schwärzen beginnen, aber erst bei etwa 260° schmelzen. Wird diese Säure höher erhitzt, so zersetzt sie sich eben so rasch wie die Aristinsäure.

0,210 g bei 120° getrocknet gaben 0,4705 CO₂ und 0,076 H₂O.

0,215 g „ 120° „ „ 0,007828 N.

Die Aristidinsäure hat somit dieselbe prozentische Zusammensetzung wie die Aristinsäure und kommt ihr ohne Zweifel dieselbe empirische Formel zu, nämlich C₁₈H₁₃NO₇.

Berechnet:	Gefunden:
C 60,84	60,81
H 3,66	4,00
N 3,94	3,64

Dagegen enthält die Aristidinsäure eine Methoxylgruppe, indem 0,140 g bei 120° getrocknet nach Zeisel's Methode 0,0665 AgJ entsprechend 6,26 Proz. OCH₃ gaben. Dieser Befund bleibt zwar gegen die Berechnung (8,73 Proz.) etwas zurück, allein dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß es nach der angegebenen Art der Trennung nicht gelingen dürfte, einen Rückhalt von Aristinsäure ganz zu beseitigen.

Die Aristidinsäure löst sich etwas leichter in heißem Eisessig und in heißem Alkohol als die Aristinsäure; letztere Lösung reagiert deutlich sauer. In Aether löst sie sich ziemlich leicht und krystallisiert daraus in kleinen Nadeln. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie beim schwachen Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe gelöst.

In verdünnter Kalilauge löst sich die Aristinsäure mit gelbbrauner Farbe, welche Lösung auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge das Kaliumsalz als eine dunkelrote, amorphe Fällung giebt. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Kupfersulfat und Silbernitrat orangefarbene, flockige, amorphe Niederschläge, welche jedoch nicht weiter untersucht wurden.

5. Aristolsäure.

Aus der alkalischen Lösung, aus welcher die Kaliumsalze der Aristinsäure und Aristidinsäure durch Kalilauge möglichst vollständig ausgefällt worden sind, wird durch Salzsäure ein gelber, flockiger Niederschlag abgeschieden, welcher mit Aether ausgeschüttelt wird. Bei der Destillation des Aethers bleibt dann ein dunkelgelber, krystallinischer Rückstand, welcher zur Beseitigung eines etwaigen Rückhaltes von Aristin- und Aristidinsäure mit Kalkmilch erwärmt wird, wobei eine dunkelrote Lösung resultiert. Dieselbe wird filtriert,

mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert. Bei der Destillation des Aethers hinterbleibt nun ein orangeroter krystallinischer Rückstand, welcher in heißem Alkohol gelöst, beim Erkalten kleine, orangefarbene Nadeln giebt. Dieselben enthalten kein Krystallwasser, färben sich bei 220° dunkel, schmelzen aber erst zwischen 260 und 270°. Beim Erhitzen auf höherer Temperatur findet keine Verpuffung statt.

Die Aristolsäure, wie ich diese Substanz nennen möchte, löst sich leicht in heißem Alkohol und erteilt demselben saure Reaktion. In heißem Eisessig löst sie sich leicht, auch gut in Aether. In verdünnter Kali- oder Natronlauge löst sie sich mit dunkelroter Farbe, ohne daraus durch konzentrierte Lauge gefällt zu werden. Mit der gleichen Farbe löst sie sich auch in Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser. Wird die Auflösung in Barytwasser bei mäßiger Temperatur konzentriert, so hinterbleibt ein amorpher dunkelroter Rückstand. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich beim schwachen Erwärmen gleich wie die Aristin- und Aristidinsäure mit dunkelgrüner Farbe.

0,1124 g bei 100° gaben 0,2315 CO₂ und 0,0395 H₂O.

0,1305 g „ 100° „ 0,005730 N.

Diese Werte lassen es unentschieden, ob der Aristolsäure die Formel C₁₅H₁₁NO₇ oder C₁₅H₁₃NO₇ zukommt.

	Berechnet für		Gefunden:
	C ₁₅ H ₁₁ NO ₇	C ₁₅ H ₁₃ NO ₇	
C	56,78	56,44	56,17
H	3,47	4,08	3,91
N	4,41	4,37	4,39

Aus dem Mitgetheilten ist nun ersichtlich, daß das Aristolochin und die Aristin-, Aristidin- und Aristolsäure durchgehends mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelgrüne Lösungen geben und dadurch nicht nur ihre chemische Beziehung zu einander erkennen lassen, sondern auch zu der Aristolochiasäure oder dem Aristolochin von Pohl, welche Substanz das gleiche Verhalten zeigt. Am meisten nähert sich aber die Aristolochiasäure der Aristin- und Aristidinsäure. Nimmt man für die Aristolochiasäure anstatt der Formel C₃₂H₂₂NO₁₃, welche ohne jede Kontrolle Pohl dafür aufstellte, die Formel C₁₇H₁₁NO₇ an, zu welcher die von Pohl erhaltenen Werte mindestens recht gut passen, wie aus Folgendem ersichtlich ist:

Berechnet für	Pohl fand			
$C_{17}H_{11}NO_7$	I	II	III	IV
C 59,82	60,25	59,94	59,93	59,82
H 3,22	3,58	3,48	3,57	—
N 4,11	4,39	4,35	4,23	—

so würden sich diese drei Säuren wie folgt aneinanderreihen:

Aristinsäure $C_{18}H_{13}NO_7$

Aristolochiasäure $C_{17}H_{11}NO_7$

Aristidinsäure $C_{17}H_{10}(CH_3)NO_7$.

Aristolochiasäure würde danach zu Aristinsäure homolog, Aristidinsäure Methylaristolochiasäure sein.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Clematitin von Walz und das Aristolochin oder Serpentin von Chevallier nichts anderes als unreine Aristolochiasäure waren, dagegen dürfte das krystallisierte Aristolochiagelb von Frickinger welches bernsteingelbe Prismen bildete, verschieden davon sein, wie auch von den obigen Säuren da dieselben intensiver gelb gefärbt sind, als der Bezeichnung „bernsteingelb“ entspricht.

Wie ich an anderem Orte schon angeführt habe, enthält die Wurzel von *Aristolochia argentina* eine erhebliche Menge Stärkemehl, sodafs die Bestandteile derselben, welche von mir darin nachgewiesen wurden, folgende sind: Stärkemehl, Harz (in gröfseren Mengen, wurde aber nicht weiter untersucht), hochsiedendes ätherisches Oel (ebenfalls nicht weiter untersucht), Palmityl-phytosterin $C_{42}H_{74}O_2$, Aristolin $C_{15}H_{28}O_8$, Aristin- und Aristidinsäure $C_{18}H_{13}NO_7$, Aristolsäure $C_{15}H_{11}NO_7$ oder $C_{15}H_{13}NO_7$ und das Alkaloid Aristolochin. Man wird wohl annehmen können, daß sich diese Körper mehr oder weniger noch in anderen Arten des artenreichen Genus *Aristolochia* vorfinden und habe ich dies bezüglich des Aristolochins und der Aristinsäure schon früher¹⁾ für *Aristolochia indica* als sehr wahrscheinlich bezeichnet. Von besonderem Interesse war für mich, dieses Alkaloid noch in anderen *Aristolochia*-arten aufzusuchen und habe ich dazu zunächst die mir leicht zugängliche Wurzel von *Aristolochia longa* gewählt, jedoch in dieser Wurzel weder das Alkaloid Aristolochin noch sonst ein Alkaloid auffinden können, noch Aristin-, Aristidin- oder Aristolsäure.

¹⁾ Pharmaceutical-Journal and Transactions (3) 22, 551.