Die Oxysalicylsäure würde dann ihre Entstehung der im Gentisin angenommenen Gruppe $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \\ \text{O} \backslash \\ \text{O} / \end{array}$ verdanken, deren CH_3 zu COOH wird, während der Sauerstoff mit der Chinonbindung in die zwei Hydroxylmolecule verwandelt wird, deren (Para-)Stellung man in dem Hydrochinon wiederfindet, welches aus der Oxysalicylsäure entsteht.

Die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} | \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ braucht nur OH aufzunehmen, um zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ (Phloroglucin) zu werden.

Die zwei Moleculen Gentisin entnommenen zwei CO-Gruppen würden zur Bildung von $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ (Essigsäure) verwendet werden.

Ueber den Milchsaft des *Cynanchum acutum* L.;

von *A. Butleroff*.

Die Probe dieses Saftes (etwa 1 Unze), mit welcher ich die folgenden Versuche anstellte, verdanke ich der Aralo-Caspischen Expedition der Gesellschaft der Naturforscher in St. Petersburg. Der Saft stammt von einer Schlingpflanze *),

*) Herr Smirnof, Botaniker der von der k. geographischen Gesellschaft veranlaßten Expedition nach dem Oxus, hat die Pflanze genauer bestimmt und mir darüber Folgendes mitgetheilt: „*Cynanchum acutum* L. (Asclepiadeae, R. Brown, Apocynae nach Jussieu) findet sich „von Portugal und Südspanien bis nach Aegypten, im südlichen Rußland und in der Wüste der Zoongorokhirghisen,“ Géographie botanique raisonnée par Alph. de Candolle. In Rußland wächst sie in den Gouvernements Kherson

welche bei den Anwohnern des Oxus als sehr giftig und besonders schädlich für die Kameele angesehen wird.

Der Saft enthält in der That ein flüchtiges Alkaloid, das jedoch nicht giftig zu sein scheint; zu einer näheren Untersuchung desselben reichte das Material nicht aus. Ausserdem habe ich aus dem Saft einen krystallinischen Körper abgeschieden, der von rein chemischem Standpunkt einiges Interesse bieten dürfte.

Der Saft, wie ich ihn erhielt, hesteht aus einer weissen, weichen, harzigen Masse und einer wässerigen, fast farblosen Flüssigkeit. Augenscheinlich haben sich diese zwei Bestandtheile durch Gerinnen des Saftes geschieden. Der Saft hat einen schwachen, aber eigenthümlichen, unangenehmen, an wässeriges Tabakinfusum erinnernden Geruch.

Die wässrige Flüssigkeit wurde von dem weissen Coagulum abgegossen und letzteres wiederholt mit Wasser gewaschen. Das Abgegossene mit den Waschwassern vereinigt wurde zum Sieden erhitzt; dabei schieden sich einige Flocken aus, wahrscheinlich Eiweissstoffe, welche abfiltrirt wurden. Nachdem das Filtrat im Wasserbade concentrirt worden war, schied es beim Stehen eine verhältnissmässig beträchtliche Menge von Krystallen aus, die dem regulären System angehören. Dieselben bestanden aus Chlorkalium von solcher Reinheit, dafs es ohne Weiteres in der Flamme des Bunsen'schen Brenners die charakteristische violette Flammenfärbung gab. Der beträchtliche Kaligehalt und die Abwesenheit von Chlornatrium sind um so merkwürdiger, als die Pflanze von einem an Kochsalz reichen Boden stammt.

Die gelbbraunliche syrupöse Mutterlauge der Chlorkaliumkrystalle wurde mehrmals mit Alkohol behandelt; es blieb

und Ekaterinoslaw, am Don und der unteren Wolga, sowie in der Krim.*

ein geringer flockiger Rückstand, der beim Erhitzen den Geruch nach verbrennendem Horn entwickelte; wahrscheinlich also ein Rest von Eiweißstoffen, die durch das Aufkochen nicht vollständig entfernt worden waren. Die alkoholische Lösung wurde verdampft und der Abdampfrückstand wieder in Wasser gelöst. Eine Probe dieser Lösung in die Vene eines Hundes eingespritzt brachte keinerlei Vergiftungssymptome hervor *). Auf Zusatz von caustischem oder kohlensaurem Kali entwickelt die Lösung den gleichen Geruch wie der ursprüngliche Saft, nur viel ausgesprochener. Bei der Destillation der mit Kali versetzten Lösung ging ein stark alkalisches Wasser über, welches den nämlichen eigenthümlichen, an Tabak und gewisse flüchtige Alkaloide erinnernden Geruch hatte; auch dieses Destillat zeigte übrigens keinerlei giftige Wirkung auf einen Frosch.

Das erwähnte weiße Coagulum aus dem geronnenen Saft war eine weiche harzige Masse; beim Erhitzen schmolz es und verbrannte mit dem Geruch des verbrennenden Cautschuks. Das Coagulum wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht, wobei es zum größten Theil in Lösung ging; was zurückblieb, löste sich in heißem Schwefelkohlenstoff bis auf einen sehr unbedeutenden Rückstand. Letzterer besteht wahrscheinlich aus stickstoffhaltigen Körpern, deren Vorhandensein in dem Coagulum sich schon dadurch anzeigt, daß das Coagulum an feuchter Luft schimmelt.

Die Lösung in Schwefelkohlenstoff hinterließ beim Verdunsten ein durchsichtiges, gelbes, klebriges Harz; dasselbe erhärtet nicht an der Luft und riecht beim Erhitzen nach verbranntem Cautschuk. Von diesem in Schwefelkohlenstoff lös-

*) Die toxicologischen Versuche wurden von Herrn Lebedef im physiologischen Laboratorium des Herrn Prof. Owsiannikof ausgeführt.

lichen Harz scheint auch etwas in den alkoholischen Auszug überzugehen und da die Krystallisation des Körpers, der den Hauptbestandtheil des Coagulums ausmacht, zu erschweren.

Aus der Lösung in kochendem Alkohol schieden sich beim Erkalten weisse, zu Warzen vereinigte Körnchen ab. Schon dieses Aussehen deutete auf krystallinische Beschaffenheit des Körpers, und in der That gelang es, durch zwei bis dreimaliges Auflösen in kochendem Alkohol und Wiedererkaltenlassen eine deutliche Krystallisation zu erzielen. Nach hinlänglicher Reinigung krystallisirt der Körper in kleinen Nadeln und sternförmig vereinigten glänzenden Blättchen. Die Krystallisationen aus Alkohol sind um so reiner, je höher die Temperatur ist, bei der sie sich bilden. Der neue Körper ist nämlich in heissem Alkohol ziemlich löslich, in kaltem dagegen fast unlöslich, während die Löslichkeit der Verunreinigungen, die in irgend erheblicher Menge vorhanden seine Krystallisation verhindern, wie es scheint von der Temperatur viel weniger abhängig ist. Versetzt man die alkoholische Mutterlauge der Krystalle mit Wasser, so wird sie milchig; es bilden sich einige Flocken von anscheinend krystallinischem Gefüge, aber zugleich wird ein amorphes Harz ausgeschieden; es dauert mehrere Stunden, bis sich dieses in amorphen gelblichen Tröpfchen zu Boden setzt und die Flüssigkeit klar wird.

Der bequemerem Bezeichnung wegen will ich dem neuen Körper einstweilen bis zur endlichen Feststellung seiner chemischen Natur einen Namen geben, und zwar schlage ich den Namen Cynanchol vor, dessen Endigung andeuten soll, daß der neue Körper wahrscheinlich zu den Phenolen oder zu den aromatischen Alkoholen gehört.

Das Cynanchol, wenn hinlänglich rein um deutlich zu krystallisiren, ist weifs, voluminös, zwischen den Fingern leicht zerreiblich und abfärbend wie Mehl. Es schmilzt bei

135 bis 145° zu einer farblosen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten durchsichtig und amorph und bleibt so auch nach dem Erkalten; es wird jedoch undurchsichtig und weiß, wenn man es mit Alkohol befeuchtet. In Berührung mit einem Cynancholkryställchen erkaltend erstarrt das geschmolzene Cynanchol zu einer weißen, etwas durchscheinenden Masse von deutlich krystallinischem Gefüge. Beträchtlich über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird es gelb, kriecht an der Wand des Rohres in die Höhe und zersetzt sich unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches, etwas an Acrolein oder an frisch gekochtes Oel erinnernd. Ein Glycerid ist jedoch das Cynanchol nicht, dieß ist schon nach seiner Zusammensetzung nicht möglich; auch wird es von kochender Kalilauge nicht zersetzt. Alkoholisches Kali löst zwar das Cynanchol, scheint es aber auch weiter nicht anzugreifen; wenigstens wurde es aus seiner Lösung in alkoholischem Kali nach eintägigem Erhitzen bei 100° durch Wasser anscheinend unverändert wieder gefällt; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Säuren nicht getrübt. Salzsäure ist ohne Einwirkung auf Cynanchol; Eisenchlorid giebt keine Reaction; auch durch eine Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure scheint es nicht angegriffen zu werden. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cynanchol ein wenig rothbraun und schwärzt es beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure wirkt heftig ein und entwickelt salpetrige Dämpfe; erhitzt man bis zum Aufhören der Gasentwicklung und setzt dann Wasser zu, so fällt ein gelbes pulveriges Harz nieder, welches sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit zusammenballt. Dieser Niederschlag löst sich weder in Wasser noch in Ammoniakflüssigkeit; durch letztere wird er rothbraun.

Die Analyse des krystallisirten Cynanchols gab folgende Zahlen :

0,2540 Grm. gaben 0,7605 Kohlensäure und 0,2540 Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_9H_{14}O$.

	Berechnet	Gefunden
C	81,81	81,65
H	10,99	11,11.

Danach könnte man das Cynanchol den Phenolen oder den aromatischen Alkoholen einzureihen versucht sein. Als ein Phenol kann man es bei seiner Indifferenz gegen Kali nicht wohl betrachten; eher liefse sich in ihm ein Phenoläther vermuthen. Diefs müßte sich aus dem Verhalten gegen Jodwasserstoff erkennen lassen. Ich habe daher das letzte Restchen meines Cynanchols (die Elementaranalyse hatte fast die ganze Menge meines Materials verschlungen) mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Das Cynanchol wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt, wodurch es in eine amorphe, in der Kälte halbfeste, in der Wärme flüssige Masse überging. Durch Destillation des Productes wurde eine kleine Menge eines flüssigen Jodürs erhalten. Der Destillationsrückstand war amorph, durchsichtig, etwas klebrig bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erhitzen schmolz er und zersetzte sich dann unter Verbreitung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruchs, der sowohl von dem Geruch des verbrennenden Cautschuks, als auch von dem charakteristischen Geruch des bis zur Zersetzung erhitzten Cynanchols verschieden ist. Von Kalilauge wird die amorphe Substanz nicht gelöst, ein phenolartiger Körper scheint sie also nicht zu sein. Wenn daher das Cynanchol überhaupt einen gemischten Aether vorstellt, so dürfte es wohl nicht als Derivat eines Phenols, sondern vorläufiger eher als Derivat eines aromatischen Alkohols aufzufassen sein. Gewöhnlicher Aether löst die amorphe Substanz leicht auf und hinterläßt sie beim Verdunsten wieder in amorphem Zustand. Auch aus Alkohol läßt sie sich nicht krystallisiren;

sie ist selbst in heißem Alkohol schwer löslich; die kochende Lösung scheidet beim Erkalten zwar etwas wenigens der Substanz ab, jedoch auch wieder amorph. Immerhin könnte möglicherweise diese Unkrystallisirbarkeit durch Verunreinigungen bedingt sein.

Ich habe in der Literatur keine Angabe gefunden, aus der sich schliessen ließe, daß das Cynanchol bereits einem Chemiker unter die Hände gekommen wäre. Der einzige Körper, dessen Beschreibung einigermaßen an Eigenschaften des Cynanchols erinnert, wäre das Asclepion von List [Gerhardt, *Traité*, 4, 268 *]); nach den Zahlen jedoch, die dieser Körper bei der Analyse lieferte, kann man kaum unterstellen, das Asclepion sei etwa ein unreines Cynanchol gewesen.

*) Diese *Annalen* 69, 125.