

Die Baptisia-Glykoside. Ueber das Pseudobaptisin.

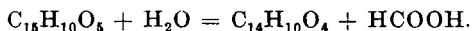
Von Dr. K. Gorter.

(4. Mitteilung)¹⁾.

(Eingegangen den 22. X. 1907.)

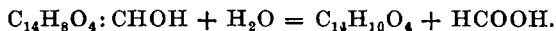
In meiner ersten Abhandlung über das Pseudobaptisin habe ich berichtet, daß ich von dem Pseudobaptigenin, das bei der Hydrolyse dieses Glykosides entsteht, und das die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_5$ hat, ein Monoacetylderivat dargestellt habe. Dieses Resultat wurde jetzt noch durch die Darstellung des Monobenzoylpseudobaptigenins, das in weißen Nadelchen vom Schmp. 216° erhalten wurde, bestätigt. Hierdurch ist die monohydroxylierte Natur des Pseudobaptigenins endgültig festgestellt.

Weiter wurde damals die Einwirkung von Jodäthyl auf das Pseudobaptigenin-Natrium eingehender studiert. Ueber diese Reaktion sagte ich bereits in meiner vorigen Mitteilung, daß hierbei kein Aethylpseudobaptigenin zu entstehen scheint. Jetzt konnte festgestellt werden, daß dem Reaktionsprodukt die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ zukommt, und daß es aus dem Pseudobaptigenin unter Abspaltung von Ameisensäure hervorgeht:



Der Schmelzpunkt des Pseudobaptigins, wie diese neue Substanz genannt wurde, habe ich in ganz reinem Zustande bei 172° gefunden, also etwas höher als ich denselben früher fand.

Weiter konnte der Beweis erbracht werden, daß das Pseudobaptigin keine Hydroxylgruppe mehr enthält; auf keine Weise konnte ein Acetyl- oder Benzoylderivat dargestellt werden. Es ist dies ein sehr wichtiges Resultat, denn hieraus ist ersichtlich, daß die Hydroxylgruppe im Pseudobaptigenin als Oxymethylen-Gruppe vorhanden sein muß. Die Umwandlung in das Pseudobaptigin wird daher durch die folgende Gleichung illustriert:

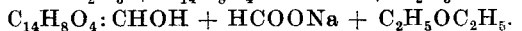
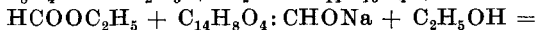
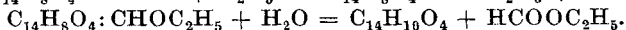


Hierdurch ist es auch vollkommen verständlich, daß die Oxymethylen-Gruppe unter Wasseraufnahme als Ameisensäure abgespalten, und infolgedessen ein hydroxylfreier Körper gebildet wird.

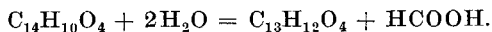
¹⁾ Dieses Archiv, Bd. 235, S. 301 und 494; Bd. 244, S. 401.

Der Reaktionsverlauf ist jedoch etwas komplizierter als es oben dargestellt wurde, was aus folgenden Beobachtungen erhellt. Wenn man das Pseudobaptigenin-Natrium nur mit absolutem Alkohol im Rohr erhitzt, so erhält man kein Pseudobaptigin. Letzteres wird nur gebildet, wenn Jodäthyl hinzugefügt wird; dabei wird die Hälfte des Pseudobaptigenins in die neue Substanz übergeführt, die andere Hälfte dagegen unverändert wieder gewonnen.

Man hat sich den Reaktionsverlauf in folgender Weise zu denken. Zunächst wird ein Molekül Pseudobaptigenin-Natrium in den Aethyläther umgewandelt, welcher alsdann sofort in Ameisensäureäthylester und Pseudobaptigin zerfällt. Der Ameisensäureäthylester reagiert dann mit einem neuen Molekül Pseudobaptigenin-Natrium und mit einem Molekül Alkohol unter Bildung von Pseudobaptigenin, ameisensaurem Natrium und Aethyläther. Dies steht im Einklang mit dem Befunde, daß der Rohrinhalt einen kräftigen Aethergeruch erkennen ließ und nach dem Verdünnen mit Wasser gerade neutral reagierte. Auch wird hierdurch vollkommen erklärt, daß nur die Hälfte des Pseudobaptigenin-Natriums in der gewünschten Richtung umgesetzt wird. Wir haben somit folgende Partialreaktionen:



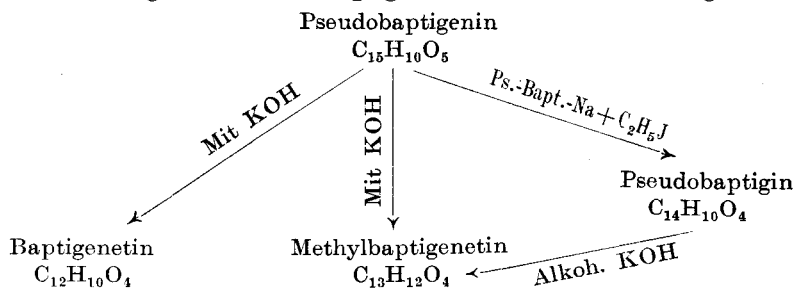
Das Pseudobaptigin ist gegen alkoholische Kalilauge nicht beständig; es spaltet beim Kochen damit quantitativ ein Molekül Ameisensäure ab und geht hierdurch in eine, in schneeweißen, biegsamen Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmp. 129—129,5° über, die in Acetonlösung mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung gibt. Durch dieses Verhalten wurde die Identität mit dem früher von mir beschriebenen Körper, der unter nicht genau bekannten Umständen bei der Alkalispaltung des Pseudobaptigenins erhalten wurde, wahrscheinlich. Die Elementaranalyse hat dies bestätigt und die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ergeben, wie ich bereits damals schon gefunden habe. Die Reaktion verläuft wie folgt:



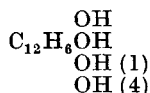
Es war für die Aufklärung dieser Reaktion wichtig, zu erforschen, wieviel OH-Gruppen dabei gebildet werden. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von essigsaurem Natrium in üblicher Weise studiert. Das entstandene Reaktionsprodukt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungs-

mitteln leicht löslich; es wurde erst aus Alkohol, dann noch wiederholt aus Aethyläther umkrystallisiert. Zum weitaus größeren Teil besteht diese Substanz aus rechteckigen, an den Ecken öfters abgestumpften Krystallen; dazwischen finden sich jedoch rautenförmige Krystalle, welche beträchtlich niedriger schmelzen. Der Schmelzpunkt dieser wurde bei 123° , jener bei 148° gefunden. Beide Substanzen konnten durch Krystallisation noch nicht von einander getrennt werden. Ich werde mich jedoch bemühen, diese Substanzen rein darzustellen; vorläufig kam nur dieses Gemisch zur Analyse. Die hierbei erhaltenen Resultate stehen im Einklang mit den Werten, welche sich für ein Gemisch eines Monoacetylanhydro- und eines Triacetylderivates berechnen lassen. Aus den Analysen ist daher wohl der Schluß zu ziehen, daß der neue Körper vom Schmp. 129° drei Hydroxylgruppen enthält; von letzteren dürften sich zwei in der 1,4-Stellung befinden, wodurch die Anhydrierung beim Acetylieren ermöglicht wird. Diese Annahme stimmt auch mit den früher beim Baptigenetin gemachten Erfahrungen überein. Damals wurde gezeigt, daß das Baptigenetin, das bei der Alkalispaltung des Pseudobaptigenins und des Baptigenins entsteht¹⁾, bei der Acetylierung ein Diacetylanhydrobaptigenetin bildet. Dieser Vorgang ist jetzt durchaus verständlich, da wir nunmehr wissen, wie weiter unten noch dargelegt werden soll, daß die Substanz vom Schmp. 129° als ein Methylbaptigenetin zu betrachten ist. Diese Ansicht habe ich auch bereits früher ausgesprochen, ohne jedoch aus Mangel an Material den Beweis hierfür erbringen zu können.

Zur Erleichterung des Verständnisses seien hier die verschiedenen Umwandlungen des Pseudobaptigenins nochmals zusammengestellt:

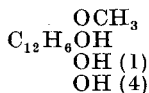


An der Hand obiger Tatsachen haben wir das Baptigenetin als eine tetrahydroxylierte Substanz von der Formel

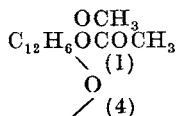


zu betrachten.

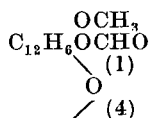
Die Formel des Methylbaptigenetins ist dann folgendermaßen zu schreiben:



Dem daraus entstehenden Monoacetylanhydromethylbaptigenetin kommt dann folgende Struktur zu:



Ganz analog ist das Pseudobaptigin als Formylanhydromethylbaptigenetin aufzufassen:



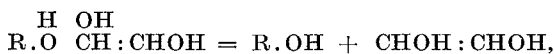
wodurch sich der glatte Uebergang in das Methylbaptigenetin unter Aufnahme zweier Moleküle Wasser erklärt.

Wie oben schon gesagt, wurde die Substanz $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ als Methylbaptigenetin erkannt. Zwar gelang es noch nicht daraus das Baptigenetin zu isolieren, jedoch wurde der Beweis geliefert, daß sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure nach Z e i s e l Jodmethyl abspaltet. Versetzt man nämlich die Substanz mit Jodwasserstoffsäure in üblicher Weise in Reaktion, so tritt in sehr beträchtlicher Menge die Bildung eines zähen, harzartigen Körpers ein, der nach dem Erkalten spröde, von braunschwarzer Farbe und unlöslich in Eisessig ist. Als bei der Analyse nicht die theoretische Menge an Jodmethyl erhalten wurde, lag der Gedanke nahe, daß das gebildete Harz die Substanz teilweise der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entzogen hätte. Daher wurde diese Bestimmung mit der Abänderung wiederholt, daß ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Eisessig zur Anwendung kam. Hierdurch wurde allerdings eine etwas höhere Ausbeute an Jodmethyl erhalten, jedoch konnte auch unter diesen Bedingungen nicht mehr als 71% der theoretischen Menge erhalten werden.

Nach diesem Resultate ist es nicht zweifelhaft, daß der Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ eine Oxymethylgruppe enthält. Es war daher von Interesse, das Verhalten des Pseudobaptigenins in dieser Hinsicht nochmals

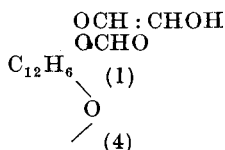
¹⁾ Dieses Archiv Bd. 235, S. 327.

nachzuprüfen, da ich früher diese Substanz als methoxylfrei angesprochen habe. Erhitzt man das Pseudobaptigenin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig im Zeisel'schen Apparat, so erhält man allerdings etwas Jodmethyl, jedoch erreicht die Ausbeute nicht mehr als 18% der theoretisch für eine OCH_3 -Gruppe berechneten. Ziehen wir dann noch in Betracht, daß das Pseudobaptigenin bei der Alkalispaltung Baptigenetin liefert (eine Reaktion, die nicht glatt verläuft), so wird ersichtlich, daß es sich mit der Oxymethylgruppe im Pseudobaptigenin doch wohl etwas anders verhalten muß, wie im Methylbaptigenetin. Letztere Substanz ist gegen siedende alkoholische Kalilauge vollkommen stabil. Offenbar wird durch eine andere Gruppe auf den Zusammenhang zwischen dem fraglichen Sauerstoff- und Kohlenstoffatom ein Einfluß ausgeübt. An der Hand dieses Tatsachenmaterials scheint die Annahme berechtigt, daß wir in dem Pseudobaptigenin die Gruppierung $\text{O}:\text{CH}:\text{CHOH}$ anzunehmen haben. Erstens würde dadurch erklärt, daß sich bei der Zeisel'schen Bestimmung wenig Jodmethyl abspalten kann und zweitens würde ein Zerfall bei der Kalispaltung in folgender Weise ermöglicht:

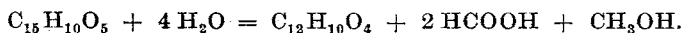


wobei das intermediär entstehende Aethendiol sofort durch die Lauge weiter in Methylalkohol und Ameisensäure zerfällt.

Die Konfiguration des Pseudobaptigenins wäre somit wie folgt darzustellen:



und die Bildung des Baptigenetins daraus nach folgender Gleichung:



Es war nur noch der Beweis zu liefern, daß bei dieser Spaltung Methylalkohol entsteht. Das ist nun auch tatsächlich der Fall. Kocht man die Spaltungsflüssigkeit und leitet die Dämpfe durch siedende Jodwasserstoffsäure hindurch, so erhält man einen unzweideutigen Niederschlag von Jodsilber.

Wie oben schon erwähnt, ist es mir noch nicht gelungen aus dem Methylbaptigenetin durch Einwirkung von Reagentien Baptigenetin zu isolieren. Ein diesbezüglicher Versuch mit Salz-

säure ist hier noch zu erwähnen. Wurde nämlich das Methylbaptigenetin mit 5% Salzsäure während 2 Stunden auf 200° erhitzt, so zeigte sich beim Oeffnen des Rohres kein Druck. Der Rohrinhalt war zum größeren Teil in ein schwarzbraunes Harz übergegangen, woraus sich kein Baptigenetin isolieren ließ. Jedoch wurde aus dem gelben Filtrat eine geringe Menge einer Substanz erhalten, welche alle Reaktionen des Brenzkatechins gab. Die Menge desselben war jedoch zu gering, um diese Substanz rein zu isolieren und durch eine Schmelzpunktbestimmung näher zu identifizieren. Dieses Resultat ist sehr bemerkenswert, da ich früher bei der Kalischmelze des Baptigenetins bezw. des Baptisins¹⁾ der Hauptsache nach Resorcin und Brenzkatechin habe isolieren können. Auch wurde damals gezeigt, daß bei der Nitrierung Trinitroresorcin²⁾ entsteht. Diese Tatsachen gaben mir damals Anhalt, das Baptigenetin als ein Tetraoxydiphenyl zu betrachten. Es wurde daher damals auch der Versuch gemacht, diesen Körper durch Zinkstaubdestillation³⁾ im Wasserstoffstrom in Diphenyl überzuführen. Das dabei erhaltene braune Destillat wurde unter Wasser bromiert, der entstehende schwarzbraune Körper mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus Benzol umzukrystallisieren versucht. Hierbei wurde jedoch kein Dibromdiphenyl erhalten, sodaß Diphenyl bei der Zinkstaubdestillation nicht entstanden war. Auf Grund dieses Versuches habe ich den Schluß gezogen, das Baptigenetin könnte kein Diphenylderivat sein. Dies ist nun allerdings nicht ganz richtig.

Wenn wir uns die gegenseitige 1,4-Stellung zweier OH-Gruppen vergegenwärtigen, so folgt daraus, daß vielmehr Diphenylenoxyd zu erwarten wäre, das bekanntlich unverändert über Zinkstaub destilliert. Da früher nur auf Diphenyl gefahndet wurde, so sind weitere Versuche zur Klärung dieser Sachlage in Angriff genommen.

Experimenteller Teil.

Als Rohmaterial für die Darstellung des Pseudobaptisins wurde eine Baptisia-Konzentration (s. g. Baptisin Merck) von M e r c k in Darmstadt bezogen und diese wiederholt mit verdünntem Alkohol ausgekocht. Aus den braunen Lösungen krystallisierte beim Verdunsten das Glykosid aus; es wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Ein Teil des Rohbaptisins löste sich in Alkohol nicht und bestand größtenteils aus Pseudo-

¹⁾ Dieses Arch. Bd. 235, S. 321.

²⁾ Dieses Arch. Bd. 235, S. 317.

³⁾ Dieses Arch. Bd. 235, S. 329.

baptigenin, das nur wenig gefärbt war. Dieses wurde durch Umlösen aus 80% Essigsäure gereinigt und um sicher zu sein, daß es kein Glykosid enthielt, hierauf noch während einer halben Stunde mit schwefelsäurehaltigem Alkohol gekocht; dann wurde es auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an Pseudobaptigenin war 30 g, an Glykosid 38 g.

Monobenzoylpseudobaptigenin: $C_{15}H_9O_5(C_7H_5O)$.

Wird 1 g Pseudobaptigenin mit 6 g Benzoesäureanhydrid während einer Stunde auf kleiner Flamme auf der Asbestplatte erhitzt, die Reaktionsmasse nach dem Erkalten mit verdünntem Ammoniak behandelt und dann mit Alkohol ausgekocht, so bleibt das Benzoylderivat ungelöst zurück. Durch Krystallisation aus Essigsäureanhydrid kann es leicht gereinigt werden; dabei ist keine Aenderung der Substanz, etwa eine Verdrängung der Benzoyl- durch die Acetylgruppe zu befürchten. Es wurden auf diese Weise schöne, weiße Nadelchen erhalten, die bei 216° schmolzen. Sie sind in siedendem Alkohol so gut wie unlöslich, können jedoch aus viel kochendem Essigester umkrystallisiert werden; das Essigsäureanhydrid ist indessen für diesen Zweck entschieden vorzuziehen.

Bei 100° getrocknet verlor die Substanz nichts an Gewicht.

Die Elementaranalyse gab Werte, die mit einem Monobenzoylpseudobaptigenin in bester Uebereinstimmung standen.

101,7 mg gaben 263,6 mg CO_2 und 35,1 mg H_2O .

Gefunden: Berechnet für $C_{15}H_9O_5(C_7H_5O)$:

C	70,75	70,60 %
H	3,83	3,74 „

Pseudobaptigin: $C_{14}H_{10}O_4$.

Die Darstellung dieser Substanz wurde bei dem vorigen Mal etwas abgeändert. Es wurde dabei wie folgt verfahren. 6 g Pseudobaptigenin-Natrium (chlornatriumhaltige Substanz) wurde mit 2 cem Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol während 4 Stunden auf $150-160^{\circ}$ erhitzt. Der Rohrinhalt roch stark nach Aethyläther und war in Nadeln krystallisiert. Nach dem Verdünnen mit Wasser war die Reaktion gerade neutral. Das Ungelöste wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, hierauf im Trockenschrank bei gelinder Wärme getrocknet und dann mit Chloroform behandelt. Dabei löste sich die Hälfte; der ungelöste Teil bestand aus Pseudobaptigenin, welches durch sein Verhalten gegen Natronlauge

(krystallinische Verbindung) und durch die Bildung des gut charakterisierten Benzoylderivates leicht identifiziert werden konnte.

Der Verdunstungsrückstand des Chloroformauszuges wurde aus Aceton in farblosen Krystallplättchen krystallisiert erhalten, die bei 172° schmolzen. Früher wurde der Schmp. bei 169° gefunden. Aus heißem Alkohol krystallisiert die Substanz in Nadeln; auch löst sie sich leicht in heißem Benzol und Essigester. Die Acetonlösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die Elementaranalyse gab folgende Daten:

1. 145,4 mg gaben 368,5 mg CO_2 und 55,9 mg H_2O .
2. 150,1 „ „ 381,9 „ „ „ 58,5 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$:
C	69,13	69,39	69,40 %
H	4,27	4,33	4,13 „

Das Filtrat von der Pseudobaptigindarstellung wurde zunächst mit Aether ausgeschüttelt, um das bei der Reaktion abgeschiedene Jod zu lösen, hierauf im neutralen Zustande destilliert, um Alkohol und Aether fortzuschaffen, und schließlich, nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure, abermals destilliert. Das Destillat wurde mit Baryt eingedampft, der Ueberschuß davon durch Kohlensäure entfernt und in dem Filtrat die Ameisensäure an ihrem Verhalten gegen Silbernitrat und gegen Sublimat erkannt.

Derselbe Versuch, wie oben beschrieben wurde auch ohne Jodäthyl angestellt. Dabei zeigte der Rohrinhalt nach dem Wasserzusatz alkalische Reaktion und konnte dem Ungelösten durch Chloroform kein Pseudobaptigin entzogen werden. Für das Zustandekommen der gewünschten Umsetzung ist also unbedingt der Jodäthylzusatz nötig.

Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche.

Das Pseudobaptigin wurde in bekannter Weise mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsäurem Natrium behandelt. Die Substanz, welche sich beim Verdünnen mit Wasser ausschied, wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 170° . Mit etwas von dem Ausgangsmaterial gemengt, wurde keine Schmelzpunkterniedrigung wahrgenommen.

In gleicher Weise stellte sich heraus, daß die Substanz nicht benzoylierbar war. Es kam für diesen Zweck sowohl Benzoessäureanhydrid, als auch Benzoylchlorid zur Anwendung.

Methylbaptigenetin: $C_{13}H_{12}O_4$.

Das Pseudobaptigin wird beim Kochen mit 3% wässriger Kalilauge nur wenig angegriffen, mit alkoholischer Kalilauge dagegen wird es leicht verseift. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt das Reaktionsprodukt aus und läßt sich durch Umkrystallisieren aus 96% Alkohol in langen, schnee-weißen, an Koffein erinnernden Nadeln von vorzüglicher Reinheit erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 129—129,5° gefunden.

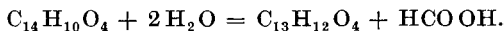
In warmem Alkohol gelöst, reagiert die Substanz neutral gegen Lackmus. In Aceton ist sie sehr leicht löslich und gibt in dieser Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Schmilzt man sie mit etwas Zinkchlorid, so erhält man eine braune Schmelze, die sich in Alkohol mit braunroter Farbe löst und in großer Verdünnung noch eine kräftig grüne Fluoreszenz zeigt.

Die Elementaranalyse identifizierte den Körper mit der früher in diesem Archiv von mir beschriebenen Substanz¹⁾, wofür ich die Formel $C_{13}H_{12}O_4$ fand.

116,9 mg gaben 287,1 mg CO_2 und 54,3 mg H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$:
C	66,96	67,25%
H	5,16	5,17 „

Außer Methylbaptigenetin entsteht bei der Verseifung des Pseudobaptigins noch Ameisensäure, welche in bekannter Weise erkannt wurde. Durch eine quantitative Bestimmung dieser Säure wurde gezeigt, daß die Spaltung glatt wie folgt verläuft:



158,0 mg wurden unter Hinzufügung von Alkohol mit etwa 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge gekocht und die nicht gebundene Lauge nach dem Verdünnen mit Wasser zurücktitriert. Die Flüssigkeit wurde dann mit Phosphorsäure versetzt, die Ameisensäure mit Dampf abdestilliert und im Destillat nochmals bestimmt. Bei der ersten Bestimmung wurden 6,6 ccm, bei der zweiten 6,4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Lauge verbraucht.

Gefunden:		Berechnet für
	1.) 2.	$C_{14}H_{10}O_4$:
HCOOH	19,2 18,7	19,0%

¹⁾ Dieses Archiv Bd. 235, S. 502.

Acetylierung des Methylbaptigenetins.

Das Methylbaptigenetin wurde mit der gleichen Menge frisch geschmolzenen essigsauen Natriums und der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid während einer Stunde mit Rückfluß gekocht. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und durch aufeinander folgendes Krystallisieren aus Alkohol und Aether in glashellen Krystallplättchen erhalten. Die Substanz ist nicht einheitlich; es konnten daraus rautenförmige Krystalle vom Schmp., etwa 123° und rechteckige, die bei 148° schmolzen, ausgelesen werden. Beide konnten noch nicht rein dargestellt werden, da offenbar die Löslichkeitsdifferenzen nur sehr gering sind. Die Substanz löst sich sehr leicht in Essigester, Benzol, Aceton und Chloroform; auch durch Aether, Tetrachlorkohlenstoff und Gazolin wird sie, vor allem beim Erwärmen, leicht aufgenommen.

Beim Verseifen wurde das Methylbaptigenetin zurückgewonnen. Die Elementaranalyse gab Werte, welche mit einem Gemisch von einem Monoacetylanhydromethylbaptigenetin mit 10% Triacetylmethylbaptigenetin in recht befriedigender Uebereinstimmung standen.

1. 115,2 mg gaben 283,5 mg CO_2 und 48,6 mg H_2O .

2. 103,9 „ „ 255,6 „ „ „ 43,9 „ „

1. 136,4 mg verbrauchten bei der Destillationsmethode 5,5 ccm $\text{n}/_{10}$ Lauge.

2. 171,3 mg verbrauchten bei der direkten Methode 7,1 ccm $\text{n}/_{10}$ Lauge.

Gefunden:		Berechnet für		Ein Gemisch von	
				der 1. mit 10%	
				der 2. Substanz:	
	1.	2.	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7$	
C	67,12	67,10	67,84	63,70	67,46%
H	4,69	4,70	4,90	5,03	4,91 „
Acetyl	17,4	17,9	16,2	36,0	18,0 „

Methoxylbestimmung im Methylbaptigenetin.

Die Bestimmung wurde nach Z e i s e l ausgeführt. Es entsteht bei dieser Reaktion ein zäher, harzartiger Körper, der nach dem Erkalten braunschwarz und spröde ist und sich nicht in Eisessig, Benzol, Essigester und Aceton löst. Da die Möglichkeit vorlag, daß hierin die Ursache der zu niedrigen analytischen Werte zu suchen wäre, so wurde eine zweite Bestimmung mit der Abänderung ausgeführt, daß, anstatt Jodwasserstoffsäure allein, ein Gemisch von dieser Säure mit Eisessig zur Anwendung kam. Das Resultat

war wohl etwas besser, stand jedoch noch beträchtlich gegen die Theorie zurück.

1. 123,3 mg gaben 76,8 mg Jodsilber.

2. 152,0 „ „ 107,8 „ „

Gefunden:

Berechnet für

1. 2.

$C_{13}H_{12}O_4$:

Methoxyl 8,2 9,4

1 OCH_3 13,3%

Methoxylbestimmung im Pseudobaptigenin.

183,0 mg wurden in der modifizierten Weise mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure der Destillation unterworfen und dabei nur 29,2 mg Jodsilber erhalten.

Gefunden:

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$:

Methoxyl 2,1

1 OCH_3 11,5%

Nachweis von Methylalkohol unter den Spaltungsprodukten des Pseudobaptigenins.

300 mg Monoacetylpsudobaptigenin wurden mit 5% Kalilauge am Rückflußkühler bis zur Auflösung gekocht; dann wurde das Kölbchen mit einem Zeisel'schen Apparat derartig in Verbindung gebracht, daß die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit durch einen Kohlensäurestrom durch die siedende Jodwasserstoffsäure hindurchgeleitet wurden. Nach einer Viertelstunde fing die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung sich zu trüben an und setzte nach etwas längerer Zeit einen Niederschlag von Jodsilber ab.

Erhitzung von Methylbaptigenetin mit 5% Salzsäure.

150 mg Methylbaptigenetin wurden mit 5 ccm 5% Salzsäure im Einschlußrohr auf 200° erhitzt, mit der Absicht, eine Spaltung in Chlormethyl und Baptigenetin herbeizuführen. Beim Öffnen des Rohres konnte kein Druck beobachtet werden. Der Rohrinhalt bestand aus einem braunschwarzen Harz, das auf einem Filter gesammelt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht wurde. Wenn sich Baptigenetin gebildet hätte, hätte es sich darin lösen müssen; das Benzol hinterließ jedoch beim Verdunsten keinen Rückstand.

Das gelbe Filtrat von der harzartigen Substanz wurde mit Aether geschüttelt und beim Verdampfen der ätherischen Lösung eine geringe Menge eines gelben Sirups erhalten, der mit Krystallnadelchen durchsetzt war. Der kleinen Menge wegen konnten

dieselben nicht isoliert werden. In Wasser gelöst, gab diese Substanz folgende Reaktionen:

Eisenchlorid gab Grünfärbung, welche mit etwas Sodalösung in Violett überging,

Ammoniakalische Silbernitratlösung wurde sofort reduziert,

Fehling'sche Lösung dagegen erst beim Erwärmen.

Auch wurde noch ein Sublimationsversuch ausgeführt, wodurch gezeigt wurde, daß die vorliegende Substanz in Nadelchen sublimiert. Mit dem Sublimat wurden dieselben Reaktionen erhalten wie oben. Die Substanz verhält sich somit ganz wie Brenzkatechin.

Buitenzorg (Java), September 1907.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. Thoms.

Zur Kenntnis des Röttlerins.

Von Dr. Franz Herrmann.

(Eingegangen den 23. X. 1907.)

Im Heft 2 (1907) dieser Zeitschrift hat H. Thoms mitgeteilt, daß über das Röttlerin von Herrn Telle in Leipzig und von mir im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin unabhängig voneinander und zu gleicher Zeit mit wesentlich den gleichen Resultaten gearbeitet worden ist. Die Unterschiede, die sich hinsichtlich des Arbeitsganges und hinsichtlich der Befunde konstatieren lassen, sollten später in größerer Ausführlichkeit publiziert werden. Im nachfolgenden wird dies geschehen.

In den Jahren 1893 und 1895 wurde die Kamala von A. G. Perkin¹⁾ eingehend untersucht. Er konnte der Droge sechs Substanzen entziehen; nämlich Röttlerin, Isoröttlerin, ein Harz von hohem, ein Harz von niedrigem Schmelzpunkt, sowie einen gelben krystallisierbaren Farbstoff. Von den angeführten Substanzen sind nach

¹⁾ Perkin, Pharm. Soc. 63, 967; 67, 230.