

## Zur Geschichte des Proteacins;

von O. Hesse.

(Eingelaufen am 8. Februar 1896.)

Mit dem Namen Proteacin wurde von capländischen Chemikern eine Substanz bezeichnet, welche Meiring Beck in Rondebosch, Capland, aus einer Proteacea dargestellt hatte; in der Indian and Colonial Exhibition zu South Kensington<sup>1)</sup>, 1886, war dieselbe ausgestellt. Nach Beck dienten zur Darstellung dieses Körpers die Blätter von *Leucodendron concinnum*; er nannte ihn „*Protexine*“, welcher Name von seinen Landsleuten jedoch in *Proteacin* abgeändert wurde. Das Beck'sche Präparat bildete ein graues krystallinisches Pulver, das bitter schmeckte ähnlich wie das Salicin und gegen Fieber angeblich mit Erfolg Verwendung fand. Schuchardt stellte dann aus dem Protexine zuerst diesen Bitterstoff durch Umkrystallisiren rein dar und gab davon eine Probe an das Museum der Pharmaceutical Society of Great-Britain<sup>2)</sup>. Schuchardt gab auch mir eine grössere Menge Blätter, aus welchen der fragliche Stoff dargestellt sein sollte; diese stammen jedoch vom Zuckerbusch und enthalten das fragliche Proteacin nicht, wie in der folgenden Mittheilung nachgewiesen werden soll.

Das Rohmaterial für fraglichen Körper sind nach den bisherigen Beobachtungen nur die Blätter von *Leucodendron concinnum*; aus diesen hat E. Merck<sup>3)</sup> ihn neulich von neuem dargestellt und *Leucodrin* genannt. Da die Bezeichnung Protexine nicht correct ist und Proteacin, wie in der folgenden Mittheilung gezeigt werden wird, noch eine andere Bedeutung hat, so schliesse ich mich der Bezeichnung Merck's an und nenne diesen Körper ebenfalls Leucodrin.

---

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. and Trans. [3] **17**, 327, 408.

<sup>2)</sup> Pharm. Journ. and Trans. [3] **17**, 755.

<sup>3)</sup> E. Merck, Bericht über das Jahr 1895, 3.

Eine kurze Beschreibung des Leucodrins habe ich vor längerer Zeit im Neuen Handwörterbuch der Chemie 5, 862, in dem Artikel „Proteacin“ gegeben; derselbe wird durch die neuliche Mittheilung von Merck im wesentlichen bestätigt. Ich selbst habe mich vor etwa drei Jahren noch weiter mit dem Körper beschäftigt, soweit die kleine Menge des disponiblen Materials mir gestattete.

Die Darstellung des Leucodrins geschieht in der Art, dass man die zerkleinerten Blätter mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand wird dann mit heissem Wasser behandelt und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die von dem Niederschlag getrennte Lösung wird mit Schwefelsäure entbleit, concentrirt und mit Aether extrahirt. Das bei dem Verdunsten der Lösung hinterbliebene Leucodrin wird dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Eisessig oder Wasser gereinigt.

Das Leucodrin bildet farblose, anscheinend rhombische Prismen, welche bei  $212^{\circ}$  schmelzen. In höherer Temperatur zersetzt es sich, es zieht sich als bräunliche Flüssigkeit an den Gefässwänden empor, ohne jedoch ein Sublimat zu geben. Es schmeckt intensiv bitter, löst sich gut in Aether und Alkohol, sehr wenig in Chloroform, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser. Seine wässrige Lösung reagirt neutral und färbt sich nicht mit Eisenchlorid, ebenso die alkoholische Lösung. Die frühere Beobachtung, dass es mit wenig Eisenchlorid eine (schwache) blaviolette Färbung gebe, beruht daher auf einem Irrthum.

Die wässrige Lösung giebt weder mit Gold- oder Platinchlorid, noch mit Silbersalpeter oder Bleizucker respective Bleiessig einen Niederschlag, jedoch einen dichten weissen flockigen Niederschlag, wenn zu der mit etwas Bleiessig versetzten Lösung etwas Ammoniak gebracht wird. In Natronlauge löst sich die Substanz leicht und mit gelber Farbe; Salzsäure scheidet aber daraus die unveränderte Substanz in Krystallen wieder ab. Die wässrige Lösung reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, selbst wenn sie mit etwas Schwefelsäure gekocht

wird. Kocht man aber die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit, so reducirt dann diese Lösung Fehling'sche Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos.

Wird die Substanz mit Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. gekocht, so entwickeln sich rothe Dämpfe und die Lösung färbt sich gelb; beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme wird ein krystallinischer Rückstand erhalten, welcher sich in Wasser mit gelber Farbe löst. In heissem Eisessig löst sich das Leucodrin leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten. Es enthält kein Krystallwasser.

0,210 g, bei 130° getrocknet, gaben 0,4355 CO<sub>2</sub> und 0,099 H<sub>2</sub>O.

Aus diesen Resultaten habe ich die Formel C<sub>2n</sub>H<sub>2n+2</sub>O<sub>n</sub> abgeleitet, worin n 9 bis 11 sein kann. Aus den von Merck vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen ergibt sich jedoch n = 9 und mithin ist die Formel des Leucodrins C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>. Diese Formel ergibt für M 380, während Merck 352 bis 366 fand.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>	Gefunden von			
		Hesse	Merck		
C	56,89	56,55	55,47	55,82	55,72
H	5,26	5,21	5,35	5,18	5,16

Dass Merck den Kohlenstoffgehalt dieses Körpers etwas niedriger fand, beruht wohl darauf, dass er diese Substanz bei etwas niedrigerer Temperatur als 130° trocknete. Uebrigens erhielt Merck bei dem Acetylderivat sehr gut zu obiger Formel stimmende Werthe.

*Acetylleucodrin.* Wird das Leucodrin mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 85° erwärmt, so verwandelt es sich in ein Acetylderivat, das aus heissem Alkohol gut krystallisirt. Wegen Mangel an Material musste ich mir jedoch weitere Beobachtungen über diesen Körper versagen.

Merck stellte offenbar das gleiche Derivat durch Erhitzen des Leucodrins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160° dar, wobei derselbe aus 1 g Substanz 1,3 g Acetylleucodrin erhielt. Dieses Resultat ist ein Anhalt für die

Formel dieses Körpers, da die procentische Zusammensetzung desselben nahezu die gleiche bleibt, wenn in dem Leucodrin Wasserstoff durch Acetyl vertreten wird. Aus Merck's Bestimmung ergibt sich nun, dass hier *Triacetylleucodrin* vorliegt; er erhielt aus 1 g Leucodrin 1,3 g Acetylderivat, während sich 1,33 g Triacetat berechnen. Zu dieser Formel  $C_{18}H_{17}(C_2H_3O)_3O_9$  stimmen auch die Analysen.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}(C_2H_3O)_3O_9$	Gefunden von Merck	
		I.	II.
C	56,91	56,77	56,92
H	5,13	5,13	5,22

Das Leucodrin ist ein Alkohol und enthält nach den bisherigen Versuchen drei Hydroxyle; in welcher Form die übrigen Sauerstoffatome im Leucodrin enthalten sind, dies zu ermitteln muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Indess beabsichtige ich nicht, mich mit der Lösung dieser Frage zu beschäftigen.

---

### Ueber den Zuckerbusch; von *Demselben*.

---

Der Zuckerbusch, holländisch *Zuikerbosch*, *Protea mellifera*, ist ein in Südafrika weit verbreiteter Strauch, der namentlich in tiefer gelegenen Gegenden insbesondere in der Nähe des Meeres üppig wächst. In den höher gelegenen Theilen des Landes kommt dieser Strauch weniger vor, jedoch bildet er mit einem anderen strauchartigen Gewächs das mässig vorhandene Gebüsch in dem durch seine Gold- und Diamantminen bekannten Witwatersrand. Der Zuckerbusch blüht im Capland im Januar und Februar; seine Blüten enthalten einen süßschmeckenden Saft, wonach dieser Strauch seinen Namen erhalten hat. Dieser Saft wird aus den abgebrochenen Blüten durch Ausschleudern in Eimern gesammelt und durch Eindampfen, unter Zusatz von etwas Ingwer, zu der Consistenz