

# Ueber das Peucedanin und das Oroselon; von H. Hlasiwetz und H. Weidel.

(Eingelaufen am 26. Juni 1874.)

Man kennt seit geraumer Zeit unter den Namen „*Athamantin*“ aus *Athamanta Oreoselinum* und „*Peucedanin*“ oder „*Imperatorin*“ aus *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium* zwei krystallisirte Pflanzenstoffe, welche mit Säuren oder Alkalien behandelt, ein beiden gemeinsames Spaltungsproduct, das Oroselon, liefern.

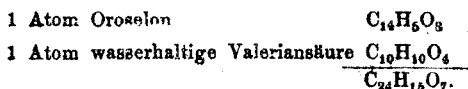
Daneben aber entsteht aus *Athamantin* Valeriansäure (Schnedermann und Winkler, *Annalen der Chemie* **51**, 320), aus *Peucedanin* Angelicasäure (R. Wagner, *Journ. f. pract. Chemie* **62**, 281).

Die Valeriansäure aus dem Athamantin wurde durch die Analyse identificirt, für die Angelicasäure aus dem Peucedanin fehlen analytische Belege. — Wagner schloß seine Abhandlung, in welcher er die Identität des Peucedanins und Imperatorins darthut, mit einem Hinweis auf eine Fortsetzung der Arbeit, welche die Constitution des Peucedanins betreffen sollte, und machte nur die vorläufige Angabe, das Peucedanin zerfalle beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung nach dem Schema :



Für Athamantin hatten Schnedermann und Winkler die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_7$  ( $\text{C} = 6$ ) aufgestellt. Dasselbe giebt, wie sie fanden, eine sehr unbeständige Salzsäureverbindung, deren alkoholische Lösung schon beim Verdunsten in Valeriansäureäther, Oroselon und Salzsäure zerfällt. Auch heißes Wasser zerlegt diese Verbindung unter Ausscheidung eines in Nadeln krystallisirenden Körpers, für welchen Schneder-

mann und Winkler die Formel  $C_{14}H_6O_4$  fanden. Das durch die Einwirkung des salzsauren Gases auf schmelzendes Athamantin erhaltene Oroselon entsprach der Formel  $C_{14}H_5O_3$ , und Schnedermann und Winkler drücken den Vorgang aus durch (a. a. O. 325)

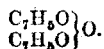


Nach diesem Verhalten nahm Limpricht an, daß das Oroselon ein Alkohol sei, der durch Wasserverlust in seinen Aether übergeht und führte in seinem Lehrbuch dasselbe unter dem Namen Oroselonalkohol

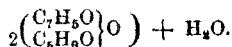


auf.

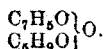
Die wasserärmere Verbindung bezeichnete er als Aether dieses Alkohols



Das Athamantin wird dann zu



Das Peucedanin zu



Nach der Formel  $C_7H_6O_2$  wäre das Oroselon isomer mit der Benzoësäure und dem Aldehyd der Salicylsäure.

Es fehlen indess sichere Anhaltspunkte über die Gröfse des Moleculs dieser Verbindung, die eben so gut auch  $C_{14}H_{12}O_4$  sein könnte, worauf wenigstens eine Bleiverbindung hinzu-deuten scheint, die Schnedermann und Winkler dargestellt haben.

Daß das Oroselon in die Kategorie der aromatischen Verbindungen gehört, liefs sich schon daraus schliessen, daß das Peucedanin mit Salpetersäure behandelt Styphninsäure liefert (Bothe, Journ. f. pract. Chem. 46, 371).

Und in dieser Reaction schien uns ein Fingerzeig gegeben, dafs man es hier mit Abkömmlingen des Resorcins zu thun hat, denn die Styphninsäure ist Trinitroresorcin \*). Wir haben nach dieser Richtung hin neue Versuche angestellt, zu denen uns Peucedanin diente, welches von Herrn H. Trommsdorff in Erfurt dargestellt worden war.

Die erste Partie, die wir erhielten, schon dem Ansehen nach sehr rein, entsprach nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig den Angaben, welche schon von andern Beobachtern vorliegen.

Es bestand aus fast ganz farblosen kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln, war geruch- und geschmacklos. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte sich eine Eigenthümlichkeit, die wir nicht angegeben fanden. Es schmolz nämlich in sehr dünnen Röhrchen, gepulvert eingefüllt und dann an einem Thermometer befestigt im Oelbade erhitzt bei 81 bis 82° C.

Das geschmolzene Peucedanin erstarrt äufserst langsam, und hierauf wieder erhitzt zeigte es den Schmelzpunkt 74 bis 75° C., der von nun an sich nach dem Erstarren immer wieder einstellte. Diefs ist derselbe, den auch Bothe beobachtet hat. — Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Präparats gaben:

	I.	II.	Bothe		Wagner
C	70,4	70,6	70,4	70,6	70,6
H	5,9	5,9	6,0	6,0	5,9.

Ein später von Herrn Trommsdorff bezogenes Präparat war weniger deutlich krystallisirt und besafs einen schwach ranzigen Geruch. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es mehr in verfilzten Nadeln als in ausgebildeten Krystallen wieder erhalten.

---

\*) Schreder, diese Annalen 159, 244.

Sein Schmelzpunkt, schwer bestimmbar, da dem Schmelzen ein Sintern und Erweichen vorausging, lag viel höher als der des Peucedanins und konnte auf 135 bis 140° C. geschätzt werden.

Die Analyse dieser Substanz lieferte ziemlich die Zahlen, welche von Bothe für das *Oxypeucedanin* gefunden wurden und für welches er den Schmelzpunkt 140° angiebt. Wir erhielten nämlich :

		Bothe	
		<hr/>	
		68,2	67,8
C	68,3		
H	5,9	5,2	5,1.

Bei der gleich zu beschreibenden Umsetzung dieses Präparates in Oroselon verhielt es sich genau so wie das frühere, und wir glauben annehmen zu dürfen, daß das sogenannte Oxypeucedanin nichts anderes ist als ein Gemenge von Peucedanin und seinem Zersetzungsproducte, dem Oroselon. Wahrscheinlich hat auch Erdmann, der für das Peucedanin  $C = 69,7$ ,  $H = 5,9$  fand, nur ein solches Gemisch in Händen gehabt. (Das Oroselon schmilzt bei 177°).

*Oroselon.* — Die Darstellung des Oroselons aus Peucedanin ist bisher nur von Wagner ausgeführt und beschrieben worden. Wagner bediente sich zur Abscheidung einer weingeistigen Lösung von Aetzkali. Wir durften jedoch voraussetzen, daß das Peucedanin analog dem Athamantin auch durch Salzsäure zerlegt wird, und in der That ist die Leichtigkeit, mit der dieß geschieht, geradezu bemerkenswerth. Es genügt eine heisse, in einem Becherglase bereitete concentrirte Lösung des Peucedanins mit etwa dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure zu versetzen, um in kürzester Zeit eine fast quantitative Abscheidung zu erzielen.

Die Flüssigkeit beginnt nach wenigen Augenblicken sich zu trüben, und dieser Trübung folgt alsbald die Bildung von Krystallen, welche zuletzt alle Flüssigkeit so aufgesaugt haben,

dafs das Ganze als ein steifer Krystallbrei erscheint. Es ist unnöthig bei dem Processe weiteres Erhitzen anzuwenden.

Man befreit die Krystalle von der sauren Flüssigkeit, indem man sie durch Leinwand abpresst. löst sie hierauf in siedendem Alkohol, filtrirt rasch und erhält aus dieser Lösung die Substanz, welche erheblich schwerer löslich ist als das Peucedanin und darum leichter krystallisirt, sehr bald in völlig weissen, wollig zusammenhängenden äufserst feinen Nadeln, die getrocknet eine leichte verfilzte schwach atlasglänzende Krystallmasse bilden.

In kaltem Wasser ist das Oroselon fast unlöslich, beim andauernden Sieden mit grofsen Wassermengen dagegen löst es sich langsam auf und fällt aus der erkalteten Flüssigkeit bald wieder krystallinisch heraus. In Aether und Benzol löst es sich schon in der Kälte leicht auf, in Schwefelkohlenstoff erst beim Erwärmen. Kalte, sehr verdünnte Aetzlauge löst es nur spurenweise, beim Erhitzen geht es mit ganz schwach gelber Farbe völlig in Lösung. Aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure in feinen krystallinischen Flocken wieder gefällt.

Die alkalische Lösung reducirt eine Trommer'sche Kupferlösung beim Kochen. Von Ammoniak wird die Substanz auch erst beim Erhitzen langsam mit lichtgelber Farbe gelöst. Eine alkoholische Lösung des Oroselons wird von Eisenchlorid nicht verändert, von Bleizuckerlösung nicht gefällt. In concentrirter Schwefelsäure zergeht das Oroselon mit gelber Farbe. Beim auffallenden Lichte nimmt man hierbei eine charakteristische blaugrüne Fluorescenzerscheinung wahr. Beim Verdünnen mit Wasser fallen farblose Flocken der Substanz wieder heraus. Die alkalischen Lösungen des Oroselons fluoresciren nicht.

Der Schmelzpunkt des Oroselons liegt bei  $177^{\circ}$ , es erstarrt wieder krystallinisch bei  $140$  bis  $130^{\circ}$  C. Es ist nur

zum kleinsten Theile ohne Zersetzung destillirbar. Erhitzt man es dagegen vorsichtig in einer Röhre im Wasserstoffstrome, so kann man es mit Hinterlassung eines unbedeutenden kohligen Rückstandes in schönen, kaffeinartigen Nadeln sublimirt erhalten.

Wir haben das Oroselon von mehreren Bereitungen analysirt und fanden es stets nach der Formel  $C_{14}H_{12}O_4$  zusammengesetzt.

Die Analysen der im Wasserbade getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	$C_{14}H_{12}O_4$
C	68,6	68,8	68,6	68,8
H	4,9	5,1	4,9	4,9.

Wir haben unser Oroselon leider nicht mit demjenigen vergleichen können, welches nach Schnedermann und Winkler aus *Athamantin* entsteht. Dieser Vergleich wäre um so wünschenswerther gewesen, als die Beschreibung des Präparates von Schnedermann und Winkler nicht ganz vollkommen auf das unserige paßt.

Diese Chemiker stellten das Oroselon aus dem Athamantin so dar, dafs sie über dasselbe einen Strom von trockenem salzsauren Gase leiteten. Dadurch, so geben sie an, backt, indem das Gas absorbirt wird, das Athamantin zusammen und schmilzt nach und nach, ohne sich dabei merklich zu erwärmen, zu einem klaren gelbbraunen öligen Liquidum. Die Masse, kaum flüssig geworden, fängt alsbald an wieder zu erstarren, indem sich darin feine weisse, strahlig gruppirte Nadeln bilden.

Um aber die Einwirkung der Salzsäure möglichst vollständig zu machen, mufs man das Gas rasch zuströmen lassen und die Masse, sobald sie zu schmelzen beginnt, möglichst über die Gefäfswände auszubreiten suchen. Bei 100° wird sie dann dünnflüssig, geräth in ein förmliches Kochen und es

destillirt die Valeriansaure davon ab. Zuletzt wird die Masse wieder starr und trocken, und man behält das rohe Oroselon als eine poröse amorphe Masse von grauweißer Farbe zurück. Es wurde durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren gereinigt, welches indeß nur unvollkommen gelang. Die Lösung hatte eine gelbe Farbe und gab beim Verdunsten warzenförmige Massen. Schnedermann und Winkler beschreiben das reine Oroselon als lockere blumenkohlartige Masse, die man durch die Loupe als ein Aggregat kugelig gruppirter feiner biegsamer Nadeln erkennt.

Sie erhielten es jedoch meistens von schwachgelber Farbe, die ihnen davon herzurühren schien, daß es beim Verdunsten seiner Lösung verändert wird, wodurch es eine grünlich-braune, nach und nach rothbraun werdende Farbe annahme, eine Erscheinung, die wir bei unserem Präparate niemals beobachten konnten.

Mit verdünntem Aetzkali oder Ammoniak übergossen färbte es sich gelb und löste sich in größerer Menge mit rein und lebhaft gelber Farbe darin auf; dieselbe Farbe habe auch die alkoholische und ätherische Lösung. Den Schmelzpunkt fanden sie bei  $190^{\circ}$  C.; durch das Schmelzen verliere es seine Krystallisirbarkeit und scheide sich dann beim Verdunsten seiner Lösung in amorphen gelben Tröpfchen wieder aus.

Seine Zusammensetzung drücken sie durch  $C_{14}H_2O_3$  ( $C=6$ ) aus, bemerken jedoch, daß die gefundenen Zahlen im Kohlenstoffgehalte stets größer sind als die Formel verlangt, und sie wählen dieselbe vornehmlich, weil sich durch sie auch die Zusammensetzung des Athamantins am besten erklärt. „Das Athamantin wurde in reinem Zustande zur Analyse angewandt, während das Oroselon offenbar nicht vollkommen rein war und es ist aus diesem Grunde auf die Analyse des ersteren mehr Gewicht zu legen, als auf die des Oroselons.“

Nach alledem kann das von uns aus Peucedanin erhaltene Oroselon nicht ohne weiteres als identisch mit dem aus Athamantin erklärt werden, denn wenn wir auch annehmen wollten, daß die Verschiedenheit der Farbe der Lösungen und des Schmelzpunktes von einer nicht völligen Reinheit des Präparates von Schnedermann und Winkler herrühre, so ist doch die Differenz in der Zusammensetzung viel zu groß und die Analysen von Schnedermann und Winkler stimmen untereinander zu gut, als daß man sie als den alleinigen Grund dieser Verschiedenheit betrachten dürfte.

Schnedermann und Winkler fanden \*):

	I.	II.	III.	$C_{14}H_{10}O_3$
C	74,58	74,79	74,69	74,3
H	4,57	4,56	4,63	4,4

Unser Oroselon dagegen war:

	Gefunden im Mittel	$C_{14}H_{12}O_4$
C	68,66	68,8
H	4,96	4,9

Nun war es allerdings noch möglich, daß das schmelzende Oroselon in einer Atmosphäre von salzsaurem Gase Wasser verliert und das Oroselon von Schnedermann und Winkler war durch eine solche Behandlung dargestellt worden, während wir das Oroselon aus einer alkoholischen Peucedaninlösung mit wässriger Salzsäure abgeschieden hatten. Es war daher zu untersuchen, wie sich auch schmelzendes Peucedanin in einem Salzsäurestrom verhält.

Diesen Versuch haben wir mit aller Sorgfalt dreimal angestellt und zwar zweimal mit ganz reinem Peucedanin, das dritte Mal mit jenem Präparate, welches uns die Zahlen des sogenannten Oxypeucedanins gegeben hatte.

---

\*) Nach C = 12 umgerechnet.



Das Peucedanin wurde in einem Kölbchen geschmolzen und gut getrocknetes salzsaures Gas darübergeleitet; das Kölbchen war überdies mit U-förmigen Röhren versehen, die tief erkältet werden konnten. Mittels eines Gasleitungsrohres konnten ferner gasige Zersetzungsproducte gesammelt werden, die allenfalls mit der überschüssigen Salzsäure entweichen. Nachdem das Peucedanin mit der Weingeistlampe über seinen Schmelzpunkt erhitzt war, wurde anfangs Salzsäure reichlich verschluckt, beim noch weiteren Erhitzen stellte sich in der Masse eine träge Gasentwicklung ein, die geraume Zeit andauerte. Der Inhalt des Kolbens wurde stets in einer Temperatur erhalten, die den Schmelzpunkt des Peucedanins weit überstieg und die Reaction durch Schwenken und Bewegen des Kolbeninhaltes unterstützt. Bei Anwendung von 4 Grm. Peucedanin trat nun nach etwa 2 Stunden ein Punkt ein, wo die inzwischen bräunlich gewordene ölig geschmolzene Masse trotz der mehr als 140° C betragenden Temperatur krystallinisch erstarrte. Um diese Zeit wurde die Operation unterbrochen. In den mit Eis und Chlorcalcium erkalteten Röhren hatte sich nichts verdichtet, dagegen war mit der Salzsäure ein Gas entwichen, welches durch Auffangen über verdünnter Kalilauge von dieser getrennt erhalten wurde.

Dieses Gas brannte mit weißlicher, grün gesäumter Flamme und besaß einen chloroformartigen Geruch.

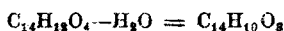
Der krystallinisch erstarrte Inhalt des Kolbens liefs sich in einer größeren Menge Alkohol auflösen und die, wenngleich noch bräunliche Lösung krystallisirte sehr bald mit allen Erscheinungen, wie wir sie immer bei der Krystallisation des Oroselons wahrgenommen hatten. Die erste, noch etwas gefärbte Krystallisation konnten wir durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Thierkohle leicht entfärben und der so gereinigten Substanz fehlte keine der Eigenschaften unseres

früheren Oroselons, sie schmolz bei 177° C. und erstarrte wieder zwischen 140 bis 130° C. krystallinisch.

Die Analyse ergab :

	Gefunden	$C_{14}H_{12}O_4$
C	68,7	68,8
H	5,0	4,9.

Es war somit bewiesen, daß aus Peucedanin Oroselon von der Formel  $C_{14}H_{12}O_4$  entsteht, gleichviel ob man dasselbe schmelzend mit gasförmiger Salzsäure zersetzt oder aus der alkoholischen Lösung durch die wässerige Lösung jener ausscheidet. Es war ferner bewiesen, daß das Oroselon nicht nach dem Schema



sich in die von Schnedermann und Winkler als Oroselon bezeichnete Verbindung verwandelt und daß also die Oroselone aus Peucedanin und Athamantin nach *dieser* Reaction wenigstens nicht nothwendig identisch sein mußten.

Nichtsdestoweniger dürfen wir annehmen, daß diese Chemiker auch das nach unserem Verfahren aus Peucedanin so leicht entstehende Oroselon erhalten hatten, als sie die salzsäure Verbindung des Athamantins mit kochendem Wasser zersetzten, wonach beim Erkalten sich ein krystallisirter Körper ausschied, dessen von ihnen angegebene Eigenschaften alle genau mit denjenigen übereinstimmen, die wir vorhin vom Oroselon angegeben haben. Für diesen Körper fanden auch sie die der Formel  $C_{14}H_{12}O_4$  entsprechenden Zahlen (a. a. O. 328).

Sie führen übrigens an, daß sie diesen Körper (sie bezeichnen ihn mit A) in zu geringer Menge erhielten, um ihn genauer untersuchen zu können, denn in Bezug auf seine Bildung „fanden die größten Anomalien statt.“ Zuweilen erhielten sie ihn durch Auskochen der rohen, mit Salzsäure behandelten Athamantinmasse mit Wasser, in andern Fällen, wo sie gleich die ganze Masse mit Wasser kochten, erhielten sie

gar nichts davon, sondern statt seiner bildete sich Oroselon und aus der kochend filtrirten Flüssigkeit schieden sich weisse, anscheinend amorphe Flocken in höchst geringer Menge ab, welche beim Destilliren der Flüssigkeit zum Theil mit übergingen.

Wenn nun das Athamantin und Peucedanin Verbindungen von analoger Zusammensetzung waren, deren Differenz nur in der Verschiedenheit der vorhandenen Säureradicale bedingt war, wenn ferner schmelzendes Athamantin bei der Behandlung mit salzsaurem Gase Valeriansäure lieferte (Schneidermann und Winkler haben die abdestillirende Säure analysirt), so war zu erwarten, daß dieses Verfahren auch die Angelicasäure frei macht, die sich sonst auch bei der Zersetzung durch Aetzkali bildet (Wagner), und wir hätten diese Säure oder doch deren Chlorid in den tief genug erkälteten Vorlagen zu erhalten erwarten dürfen.

Der Versuch lieferte kein festes oder flüssiges, flüchtiges Product, sondern nur jenes schon erwähnte Gas. Um diese unserer Voraussetzung widersprechende Erscheinung aufzuklären, war es vor Allem nöthig, den Versuch, Angelicasäure aus Peucedanin darzustellen, nach Wagner's Verfahren zu wiederholen, sowie diese Säure in der salzsauren, alkoholischen Flüssigkeit zu suchen, aus welcher wir, wie wir anfangs mittheilten, das Oroselon so leicht gewonnen hatten.

Was zunächst diese letzteren Flüssigkeiten betrifft, so wurden sie nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende, äußerst geringe, etwas schmierige saure Rückstand gab weder beim Destilliren mit Wasser allein die flüchtige Angelicasäure, noch konnte aus demselben, da möglicher Weise diese Säure sich ätherificirt hatte, durch Verseifen in gewöhnlicher Weise Angelicasäure gewonnen werden.

Als wir zum andern einen Theil Peucedanin mit fünf Theilen Kalihydrat in wenig Alkohol gelöst vier Stunden lang an einem Rückflusskühler kochen ließen, dann den Weingeist verjagten, die braune Masse in Wasser aufnahmen, mit Schwefelsäure versetzten und wieder destillirten, erhielten wir ein trübes, kaum riechendes Destillat, welches zwar schwach säuerlich reagirte, welches aber bestimmt keine Spur Angelicasäure enthielt.

Die schwach saure Reaction durften wir auf die Bildung einer kleinen Menge Essigsäure schieben, die leicht durch die Einwirkung des Actzkalis auf den Alkohol entstanden sein konnte.

In einer, über diesen zweifelhaften Punkt mit Herrn Prof. Wagner gepflogenen Correspondenz hatte derselbe die Güte, dem Einen von uns folgendes mitzutheilen :

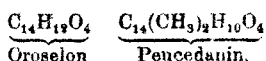
„Das von Osann dargestellte Imperatorin gab beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung, die man so lange einwirken liefs, dafs eine combinirte Wirkung von Kalilösung und schmelzendem Kalihydrate vielleicht angenommen werden konnte, und Aufnehmen mit Salzsäure eine ölige Flüssigkeit, die dem Geruche nach zu urtheilen für Angelicasäure gehalten werden konnte. Gerhardt (dem Herr Wagner die Untersuchung zur Fortsetzung übergeben hatte) theilte mir mit, dafs er neben dem Oroselon keine Angelicasäure, sondern eine andere flüchtige Säure, die er für unreine Essigsäure halte, aber auch ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure (möglicherweise durch Zersetzung der Angelicasäure entstanden) sein könne.“

Kommt nach alledem bei der Constitution des Peucedanins die Angelicasäure aufser Betracht, so kann dasselbe natürlich auch nicht nach der bisher angenommenen Formel  $C_{15}H_{12}O_8$  oder dem Doppelten derselben zusammengesetzt sein.

Aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung läßt sich aber als, wie wir glauben, wahrscheinlichste Formel  $C_{16}H_{16}O_4$  berechnen.

	Berechnet	Bothe		Wagner	Hlasiwetz u. Weidel	
C	70,5	70,4	70,6	70,6	70,4	70,6
H	5,8	6,0	6,0	5,9	5,9	5,9.

Diese Formel steht zu der des Oroselons in der einfachen Beziehung eines Methylderivates :

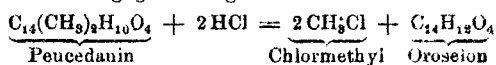


Von diesem Gesichtspunkte aus ist das Auftreten jenes gasförmigen Zersetzungsproductes, welches sich bei der Behandlung mit salzsaurem Gase bildet, leicht verständlich.

Es könnte nicht leicht etwas anderes sein als Chlormethyl, und damit stimmen auch die Eigenschaften desselben ganz überein.

Chloräthyl (wenn  $C_{16}H_{16}O_4 = C_{14}(C_2H_5)H_{11}O_4$  wäre) hätte sich in den bis auf  $-20^\circ$  C. erkalteten Vorlagen condensiren müssen.

Die Zersetzungsgleichung



entspricht auch ziemlich nahe der Ausbeute an Oroselon, wenn man das Peucedanin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zersetzt. Wir erhielten aus 5 Grm. Peucedanin 4,3 Grm. Oroselon, berechnet wäre 4,48 Grm.

*Oroselon und Kalihydrat.* — Es wurde ein Theil Oroselon mit drei Theilen Kalihydrat in wenig Wasser aufgenommen und in einer Silberschale eingedampft.

Beim fortgesetzten Erhitzen der braungelben Masse kommt ein Punkt, wo eine Probe derselben in Wasser gelöst und mit einer Säure abgesättigt, keine Flocken von unzersetztem Oroselon mehr abscheidet.

Die ganze Schmelze wurde dann gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nahm die Zersetzungsproducte völlig auf und hinterliefs nach dem Abdunsten einen syrupösen, stark sauer riechenden Rückstand, in welchem sich nach einiger Zeit Krystalle zu bilden begannen, die schon durch ihr Aussehen und ihren süßen Geschmack auf *Resorcin* hinwiesen.

Die Trennung der Säure vom Resorcin gelang leicht durch Destillation des ganzen Rückstandes aus einem Retörtchen. Anfangs ging ein saures Wasser über, in welchem leicht Essigsäure nachgewiesen werden konnte. (Ein aus diesem Vorlauf dargestelltes Silbersalz gab 64,8 pC. Ag, für essigsaures Silber berechnet sich 64,6 pC. Ag.) Weiterhin wurde das Destillat ölig und erstarrte, auf einer Glasschale aufgefangen, völlig in der für Resorcin so charakteristischen Weise.

Es bedurfte bei der uns so wohl bekannten Verbindung keiner Analyse, um ihrer Identität gewiß zu sein.

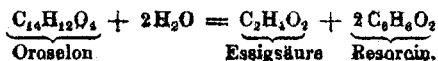
Es sei indeß bei dieser Gelegenheit mitgetheilt, daß man in der Bildung der, von *Weselsky* \*) beschriebenen, Azoverbindungen des Resorcins, die sich durch so brillante Farbenreactionen auszeichnen, ein Mittel hat, fast Spuren von Resorcin noch mit völliger Schärfe zu erkennen.

Man versetzt zu dem Ende eine verdünnte ätherische Lösung der fraglichen Substanz mit ganz wenig salpetriger Säure und läßt stehen. Nach etwa 24 Stunden sammelt man die ausgeschiedenen dunklen Körnchen des Diazo-resorcins, von denen ein minimaler Theil hinreicht, um mit Ammoniak noch die intensiv prächtig veilchenblaue Lösung zu zeigen.

Die Zersetzung des Oroselons durch Kalihydrat läßt sich von der Formel  $C_{14}H_{12}O_4$  ausgehend leicht erklären. Man hat dann :

---

\*) Diese Annalen **162**, 273.



Unterwirft man dieser Behandlung mit Kalihydrat das Peucedanin, so bedarf es eines langen, bis zur Wasserstoffentwicklung gehenden Schmelzens, um eine Zersetzung herbeizuführen, von deren Producten nur eine ganz geringe Menge Resorcin leicht zu erkennen ist.

Der größte Theil ist unter Bildung brauner humöser Producte tiefer gehend verändert worden.

*Oroselon und Acetylchlorid.* — Unter gewöhnlichem Luftdrucke wirkt das Chlorid auch in der Siedehitze nur sehr mäßig ein. Erhitzt man das Gemisch aber in einer verschlossenen Röhre im Wasserbade, so erhält man bald eine klare Lösung, und beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Salzsäure.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorides hinterbleibt ein dicklicher Rückstand, der auf Zusatz von wenig Alkohol beim Rühren sofort krystallinisch wird. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man feine, farblose, verfilzte Nadelchen. Deren Schmelzpunkt liegt bei 123° C.

Die geschmolzene Substanz enthielt :

	$C_{14}\left(\begin{smallmatrix} C_2H_5O \\ C_2H_3O \\ H_{10} \end{smallmatrix}\right)O_4$	$C_{14}\left(\begin{smallmatrix} C_2H_5O \\ H_{11} \end{smallmatrix}\right)O_4$	Gefunden		
			I.	II.	III.
C	65,8	67,1	67,3	66,8	66,9
H	4,9	4,8	4,7	4,9	4,9.

*Oroselon und Valerylchlorid.* — Dieses Chlorid wirkt, wahrscheinlich wegen seines höheren Siedepunktes, beim Kochen unter gewöhnlichem Luftdrucke kräftiger auf Oroselon ein als das Acetylchlorid. Die Operation wurde in einer kleinen Retorte mit Rückflusskühler vorgenommen und das Gemisch bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung im Sieden erhalten. Dann wurde von der etwas bräunlich gefärbten Flüssigkeit ein Theil des überschüssigen Chlorids abdestillirt und der Rest in eine Schale ausgegossen.

Nach kurzer Zeit begann die Bildung hübscher glasheller, ziemlich voluminöser rhombischer Krystalle, die in der Lauge farblos erschienen, beim Herausnehmen aber eine licht rosenrothe Färbung zeigten, die sie auch beim Umkrystallisiren aus Weingeist behielten.

Die Substanz krystallisirt aus diesem Lösungsmittel ganz leicht und in oft sehr gut ausgebildeten Krystallen, die selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen schwach ranzigen Geruch behalten. Sie schmolzen bei 95 bis 97°.

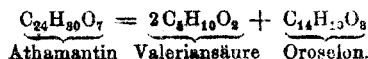
Die geschmolzene Masse bleibt eine Zeit lang zähe und erstarrt von einigen Krystallisationspunkten aus ganz allmählig wieder völlig.

Die alkoholische Lösung zeigt die einer sehr verdünnten Chromalaunlösung ähnliche Farbe und die geschmolzene Masse erscheint im durchfallenden Lichte glasartig durchsichtig, im auffallenden roth.

Die Analyse führte zu den Zahlen eines *Monovaleryl-oroselons*.

	I.	II.	$C_{14}\left(\begin{smallmatrix} C_5H_9O \\ H_{11} \end{smallmatrix}\right)O_4$	$C_{14}\left(\begin{smallmatrix} C_5H_9O \\ H_{10} \end{smallmatrix}\right)O_4$
C	69,1	69,5	69,5	69,9
H	6,1	6,2	6,1	6,8

Wir haben den Versuch, Valerylchlorid auf Oroselon wirken zu lassen vornehmlich angestellt, um zu erfahren, ob aus dieser Reaction *Athamantin* hervorgeht oder nicht. Das Valeryloroselon ist nun bestimmt nicht identisch mit dem Athamantin, welches bei seiner Zersetzung auf ein Molecül Oroselon zwei Molecüle Valeriansäure liefern soll. Ueberdies wäre das gebildete Oroselon  $C_{14}H_{10}O_8$  und nicht  $C_{14}H_{12}O_8$ .



Das Athamantin soll nach Schnedermann und Winkler in zweierlei Formen auftreten: in atlasglänzenden feinen



asbestartigen Krystallen sowohl, wie in großen soliden Krystallen (fast zolllange, vollkommen farblose, vierseitige Prismen, die manchmal als Octaëder erscheinen, deren vier in einer Ebene liegende Ecken stark abgestumpft sind).

„Diese Krystalle bilden das Athamantin im reinsten Zustande. Sie haben nicht bloß eine etwas andere Zusammensetzung, wie die fein krystallisirte Masse, sondern sie erfordern eine viel höhere Temperatur, um zu schmelzen, woraus es sehr wahrscheinlich wird, daß letztere trotz ihres reinen homogenen Ansehens noch eine fette Substanz beigemischt enthält — — — — Der Schmelzpunkt des Athamantins ist nicht leicht mit Genauigkeit zu bestimmen, weil es nicht auf einmal ganz flüssig wird, indefs liegt er für das reine Athamantin in den großen Krystallen sehr nahe bei 79° C. während das fein krystallisirte schon bei 59 bis 60° C., schmilzt. Das geschmolzene Athamantin bildet nach dem Erkalten eine klare Masse von weicher, terpentinartiger Consistenz, die erst nach langer Zeit wieder erstarrt, indem sich darin wawellit-ähnliche Krystallsterne bilden, in welche nach und nach die ganze Masse sich verwandelt.“

Schnedermann und Winkler fanden ferner für

Athamantin in soliden Krystallen.		Athamantin, asbest- artig krystallisirt.	
Mittel aus vier Analysen .		Mittel mehrerer Analysen :	
C	66,1		68,8
H	6,9		7,5.

Diese Angaben sind so wenig präzise, daß es außerordentlich schwer hält, einen klaren Einblick in die Verhältnisse des Athamantins zu gewinnen.

Mit Alkalien haben Schnedermann und Winkler das Athamantin zwar auch verseift, sie erhielten dabei wieder Valeriansäure und ein zweites Product, welches sie nicht genug reinigen konnten, welches aber doch krystallisationsfähig war und von dem sie angeben, daß die Analyse auszuweisen

scheine, es sei eine Verbindung von Oroselon ( $C_{14}H_{10}O_3$ ) mit Wasser, welches letztere indeß weniger als ein Atom beträgt. Die Verbindung dürfte darum wohl nur unreines Oroselon von jener Formel gewesen sein, nach welcher wir es stets zusammengesetzt gefunden haben.

Sie erhalten aber ferner bei der Spaltung mit wasserfreier Salzsäure ein wasserärmeres Product, von dem sie wieder angeben müssen, daß es wahrscheinlich nicht rein war und daneben das *Hydrat der Valeriansäure*. Das letztere aber konnten sie auch nicht reinigen und was sie analysirten war chlorhaltig. Sie hielten es zwar für Valeriansäurehydrat, das nur mit etwas Salzsäure verunreinigt war, allein nichts bürgt dafür, daß es nicht auch Chlorvaleryl enthalten habe.

Wir haben das Verhalten unseres Valeryloroselons mit Rücksicht auf das angebliche Zerfallen des Athamantins in Valeriansäure und Oroselon noch besonders der Zersetzung durch trockenes Salzsäuregas unterworfen und uns auf das Genaueste versichert, daß hierbei nicht *Valeriansäure*, sondern, wie vorausgesehen war, *Valerylchlorid* sich bildet.

Der Proceß vollendet sich ziemlich leicht, wenn das Gas über die über ihren Schmelzpunkt erhitzte Verbindung geleitet wird, und in einer gut gekühlten Vorlage condensirt sich das flüchtige Chlorid, dem keine der ihm eigenen äußeren Eigenschaften fehlte und dessen Chlorgehalt, den wir bestimmten, genügend der Rechnung entsprach.

Nach der Reduction desselben mit Natriumamalgam fanden wir

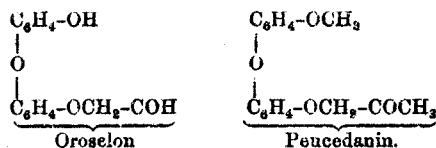
31,1 pC: Chlor, die Formel  $C_6H_5OCl$  verlangt 29,6 pC. Cl.

Das rückständige Oroselon war zwar sehr braun und unrein, liefs sich aber doch soweit reinigen, um an seinen Eigenschaften als unsere frühere Verbindung erkannt werden zu können.

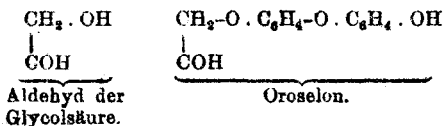
Dafs übrigens Schnedermann und Winkler ihr flüchtiges Product für Valeriansäure hielten, kann leicht damit entschuldigt werden, dafs das Valerylchlorid (1844) noch gar nicht bekannt war. Es wurde zum ersten Male von Moldenhauer 1855 dargestellt und beschrieben (diese Annalen **94**, 102).

Wir überlassen es daher ferneren Versuchen mit Athamanthin, diese Verhältnisse völlig aufzuklären und wollen bei unseren Resultaten stehen bleibend, eine Constitutionsformel entwickeln, die, wie wir glauben, durch dieselben gerechtfertigt ist.

Wir erklären uns das Verhältnifs des Peucedanins und Oroselons durch folgende Formeln :



Nach diesen Formeln kann das Oroselon auch betrachtet werden als ein Derivat des Aldehyds der Glycolsäure :



Das Peucedanin wäre dann gewissermaßen das dem aldehydartigen Oroselon entsprechende Keton.

Nach dieser Formel ist erklärlich :

- 1) dafs das Oroselon nur Monoacetyl- und Monovaleryl-derivate geben kann ;
- 2) dafs das Peucedanin der Einwirkung von Säurechloriden widersteht ;
- 3) dafs das Peucedanin mit Salzsäure unter Abspaltung von Chlormethyl in Oroselon übergeht ;

- 4) dafs salzsaures Gas nicht auch auf schmelzendes Oroselon weiter einwirkt;
- 5) dafs das Oroselon mit Kali geschmolzen unter Wasseraufnahme Essigsäure und Resorcin giebt \*);
- 6) dafs das Peucedanin mit Aetzkali diese glatte Spaltung nicht erleidet, sondern erst beim andauernden Schmelzen unbedeutende Mengen von Resorcin liefert, während der grösste Theil secundär zersetzt wird;
- 7) dafs das Oroselon auf alkalische Kupferlösung reducirend wirken mufs. Beim Peucedanin kommt dieselbe Wirkung auf Rechnung einer vorausgehenden Oroselonbildung.

Zum Schlufs drücken wir Herrn Posewitz für seine Mitwirkung bei dieser Untersuchung unsern besten Dank aus.

Wien, im Juli 1874.

