

ist schmelzbar; sie brennt mit grünesäumter Flamme; sie giebt bei langsamem Verdunsten ihrer Lösung grofse Krystalle wie der Erythrit, von welchem sie sich durch ihre Löslichkeit in Aether unterscheidet.

Diese Versuche sind im Untersuchungs-Laboratorium der Facultät der Wissenschaften zu Paris ausgeführt worden.

Ueber Chinasäure, Ericinon und Arbutin;

von C. Zwenger und C. Himmelmann.

Wöhler *) hat bekanntlich unter den Destillationsproducten der Chinasäure neben Benzoësäure, Phenylsäure, Benzol vorzugsweise Hydrochinon nachgewiesen. Auch soll nach ihm hierbei eine kleine Menge salicyliger Säure sich bilden, deren Anwesenheit wir aber bei Wiederholung dieses Versuchs nicht zu entdecken im Stande waren. Die Benzoësäure, die wir aus der wässerigen Abkochung der gewonnenen Destillationsproducte in verhältnismäfsig grofser Menge ausgeschieden erhielten, schmolz bei 121° C. und zeigte alle Eigenschaften der normalen Benzoësäure. In der von der Benzoësäure abfiltrirten Flüssigkeit fand sich neben Hydrochinon auch Brenzcatechin, dessen Auftreten schon früher bei der Destillation von chinasäuren Salzen **) beobachtet wurde. Die Darstellung des Brenzcatechins gelang ohne Schwierigkeit, obgleich die Quantität desselben nur gering war, durch Fällen der Flüssigkeit mit neutralem essigsäurem Bleioxyd, Zerlegen des entstandenen

*) Diese Annalen LI, 146.

**) Zwenger, daselbst CXV, 108.

Niederschlags durch Schwefelwasserstoff und Sublimiren des eingedampften Filtrats. Die Eigenschaften und Reactionen der erhaltenen Krystalle stimmten vollkommen mit denen des Brenzcatechins überein, deren Identität außerdem noch durch die Ermittlung des Schmelzpunktes und durch eine Blei-bestimmung festgestellt wurde. Das Brenzcatechin ist demnach neben dem isomeren Hydrochinon ein ständiges Product der trockenen Destillation der freien, wie der gebundenen Chinasäure.

Bei der Darstellung des Brenzcatechins aus der Chinasäure ist auf dessen Flüchtigkeit besondere Rücksicht zu nehmen. Wir haben deshalb, um jedem Verlust vorzubeugen, die aus der Vorlage entweichenden, nicht condensirten Dämpfe durch eine Lösung von neutralem essigsäurem Bleioxyd streichen lassen, wodurch die letzten Reste des Brenzcatechins in Verbindung mit Bleioxyd vollständig niedergeschlagen wurden.

Das Ericinon, das Uloth *) aus den eingedampften wässrigen Auszügen von verschiedenen Pflanzen aus der Familie der Ericineen gewöhnlich neben Brenzcatechin erhalten hatte und das auch unter den Destillationsproducten der Chinasäure auftreten sollte, gehört, wie schon früher **) als wahrscheinlich ausgesprochen wurde, der Chinongruppe an und gab zunächst die Veranlassung, die Chinasäure im Heidelbeerkraut aufzusuchen und nachzuweisen. Hesse ***) glaubte die Identität des Ericinons mit dem Hydrochinon, dessen Formel sich nur durch $\frac{1}{2}$ Aeq. Sauerstoff, das dieses weniger enthält, unterscheidet, annehmen zu dürfen, eine Annahme, die wir nunmehr vollkommen bestätigen können. Bei der

*) Diese Annalen CXI, 222.

**) Zwenger, daselbst CXV, 108.

***) Daselbst CXIV, 301

trockenen Destillation von Pflanzenauszügen, die durch Zersetzung Hydrochinon liefern, erhält man nämlich dasselbe, wenn es auch durch öftere Sublimation vollkommen weifs erhalten wurde, stets mit fremden Stoffen verunreinigt, so dafs es nicht nur eine abweichende procentische Zusammensetzung, sondern selbst andere Eigenschaften zeigt. Und es scheint überhaupt aufserordentlich schwer zu sein, das auf diese Weise dargestellte Hydrochinon chemisch rein zu gewinnen. Nach den Beobachtungen von Uloth färbte sich das Ericinon mit der Zeit immer dunkler, schmolz bei etwas niedriger Temperatur wie Hydrochinon und wurde durch Eisenchlorid nicht verändert. Da wir aber gefunden haben, dafs das Ericinon, welches von Uloth selbst dargestellt war, beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kochhitze, je nach der Menge der Silberlösung, entweder grünes Hydrochinon oder Chinon lieferte, so geht aus dieser Reaction in Verbindung mit den anderen Eigenschaften dieses Körpers unzweifelhaft hervor, dafs das sogenannte Ericinon nur unreines Hydrochinon gewesen ist.

Nachdem diese Thatsache festgestellt war, entstand die Frage, ob die anderen Pflanzen aus der Familie der Ericineen, deren wässerige Auszüge bei der Destillation gleichfalls Ericinon, d. h. Hydrochinon geliefert hatten, Chinasäure wie das Heidelbeerkraut oder Arbutin wie die Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) oder vielleicht auch einen anderen Körper, der unter diesen Verhältnissen Hydrochinon frei werden läfst, enthalten. Wir haben zunächst in dieser Richtung das Wintergrün (*Pyrola umbellata*) einer näheren Untersuchung unterworfen und geben in Folgendem die gewonnenen Resultate.

Die zerschnittenen aus dem Handel bezogenen Blätter wurden wiederholt mit Wasser ausgekocht, die abgessene Lösung durch Abdampfen concentrirt, und die Flüssigkeit erst durch neutrales und nach dem Filtriren durch basisch-

essigsäures Bleioxyd gefällt. Der letztere Niederschlag mußte die Chinasäure enthalten, wenn solche überhaupt vorhanden war. Nach der schon früher beim Heidelbeerkraut und beim Kaffee angewandten Methode suchten wir daraus die Chinasäure darzustellen, von deren Abwesenheit wir uns aber auf das Bestimmteste überzeugten. Das Filtrat von dem durch basisch-essigsäures Bleioxyd hervorgerufenen Niederschlag, das möglicherweise Arbutin enthalten konnte, wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und dann auf dem Wasserbad eingedampft. Die rückständige Flüssigkeit, die sowohl bei der trockenen Destillation Hydrochinon, als beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon lieferte, schied jedoch bei keiner Concentration selbst nach wochenlangem Stehen Krystalle ab, während gewöhnlich das Arbutin aus der Bärentraube unter ähnlichen Verhältnissen sich leicht auszuschcheiden pflegt. Nur einmal erhielten wir nach sehr langer Zeit Krystalle, die sich aber bei näherer Untersuchung als Hydrochinon erwiesen. Dieses Hydrochinon war hier offenbar durch freiwillige Spaltung entstanden, eine Beobachtung, die auch schon Kawalier *) bei dem wässerigen Auszug der Blätter der Bärentraube zu machen Gelegenheit hatte. Erst durch Schütteln der eingedampften Masse mit einem Gemenge von acht Theilen Aether und einem Theil Weingeist gelang es uns, das Arbutin in Lösung zu erhalten und die, die Krystallisation hindernde, eine alkalische Kupferoxydlösung leicht reducirende syrupartige Substanz zu entfernen. Der erste ätherische Auszug, der gewöhnlich noch viel freie Essigsäure enthielt, lieferte nach Entfernung des Aethers einen Rückstand, der nur zögernd und langsam Krystalle ausschied, während die Rückstände aus den folgenden Auszügen nach kurzer Zeit vollkommen krystallinisch erstarrten.

*) Diese Annalen LXXXIV, 359.

Die gewonnenen Krystalle, die durch Pressen zwischen Papier, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kohle in farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten wurden, zeigten die bekannten Eigenschaften des Arbutins. Sie lösten sich in kochendem Wasser leicht, schwerer in kaltem, etwas leichter in Alkohol, aber kaum in Aether. Von einem Gemenge von Alkohol und Aether wurden sie um so leichter gelöst, je mehr Weingeist vorhanden war. Sie reagirten neutral, schmeckten bitter, schmolzen bei 170° C. und reducirten weder eine alkalische Kupferoxydlösung, noch fällten sie Metallsalze. Beim Spalten mit Säuren lieferten sie Zucker und Hydrochinon.

0,3396 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6536 Grm. Kohlensäure und 0,1954 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100^o Theilen :

	berechnet nach der Formel		gefunden
	$C_{24}H_{16}O_{14}$		
Kohlenstoff	144	52,9	52,5
Wasserstoff	16	5,9	6,3
Sauerstoff	112	41,2	41,2
	272	100,0	100,0.

0,1991 Grm. des aus Arbutin dargestellten Hydrochinons gaben 0,4818 Grm. Kohlensäure und 0,1039 Grm. Wasser.

	Berechnet nach der Formel		gefunden
	$C_{12}H_8O_4$		
Kohlenstoff	72	65,45	65,94
Wasserstoff	6	5,45	5,79
Sauerstoff	32	29,20	28,27
	110	100,00	100,00.

Das lufttrockene Arbutin enthält nach Strecker *)
1 Aeq. Wasser, das bei 100° C. entweicht.

0,4504 Grm. lufttrockenes Arbutin verloren bei 100° C. 0,0136 Grm. Wasser = 2,99 pC. Nach der Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$ + aq. berechnet, beträgt der Wasserverlust 3,2 pC.

*) Diese Annalen CVII, 229.

Dagegen zeigten Krystalle von einer zweiten Darstellung einen viel höheren Wasserverlust.

0,951 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0,1076 Grm. Wasser = 11,31 pC.

0,9845 Grm. Substanz von einer dritten Darstellung verloren bei 100° C. 0,114 Grm. Wasser = 11,58 pC.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{24}H_{16}O_{14} + 4 aq.$, welche 11,7 pC. Wasserverlust verlangt.

Obgleich nicht zu bezweifeln ist, dafs auch das aus der Bärentraube dargestellte Arbutin die Eigenschaft besitzen wird, sich mit 4 Aeq. Krystallwasser zu verbinden, so müssen wir doch bemerken, dafs es uns bei wiederholten in dieser Richtung angestellten Versuchen nicht gelungen ist, diese Verbindung zu erzielen.

Man hat schon längst vermuthet, dafs das Brenzcatechin mit dem isomeren Hydrochinon in einem directen Zusammenhang stehe und dafs es wahrscheinlich gelingen werde, das eine in das andere umzuwandeln, aber erst in neuerer Zeit hat diese Vermuthung durch das Zusammenauftreten dieser beiden Körper bei der trockenen Destillation von verschiedenen organischen Säuren scheinbar einen factischen Anhaltspunkt erhalten. Eine directe Umwandlung des einen in den anderen Körper ist bis jetzt noch nicht gelungen. Wir haben defswegen Arbutin der trockenen Destillation ausgesetzt, in der Hoffnung, unter den Destillationsproducten Brenzcatechin zu finden, wodurch wenigstens die Umwandlung des Hydrochinons in Brenzcatechin bestimmt erwiesen wäre. Im Destillat fand sich aber kein Brenzcatechin, sondern nur Hydrochinon.

Die Ausbeute von Arbutin aus dem Wintergrün (*Pyrola umbellata*) ist so bedeutend, dafs sich diese Pflanze zur Gewinnung des Arbutins, das man seither nur aus der Bärentraube darstellen konnte, recht vortheilhaft benutzen läfst.