

LXIII.

Ueber die krystallisirten Bestandtheile der Rosskastanie (*Aesculus Hippocastanum* L.).

Von

Friedrich Rochleder.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLVIII.)

Ausser einer Gerbsäure, welche in vielen anderen Theilen der Rosskastanie vorkommt, und deren Zusammensetzung durch die Formel  $C_{26}H_{12}O_{12}$  ausgedrückt wird, enthält die Rinde der Rosskastanie mehrere amorphe und krystallisirte Bestandtheile, von denen die letzteren hier besprochen werden sollen.

Die Beschreibung der Darstellung derselben wird der Verf. später geben.

I. Paviin oder Fraxin.

Das Paviin oder Fraxin ist in dem Niederschlage enthalten, den Bleizuckerlösung in einem wässrigen Decocte der Rinde hervorbringt, und zwar in dem in essigsäurehaltigem Wasser löslichen Theile dieses Niederschlages. Der Verf. hat der Beschreibung dieses vom Fürsten Salm-Horstmar in der Rinde von *Fraxinus excelsior* entdeckten Stoffes nichts hinzuzufügen.

Die Zusammensetzung des Fraxin oder Paviin entspricht nach des Verf. und Kavalier's Analysen folgender Formel, die ihre weitere Begründung erhalten wird:

	Berechnet. Mittel d. Analysen.	
$C_{64} = 384$	51,27	51,22
$H_{37} = 37$	4,94	5,13
$O_{11} = 328$	43,79	43,65
749	100,00	100,00



Die letzte Menge Wasser verliert das Fraxin sehr schwer. Lange Zeit bei  $150^{\circ}$  C. im Kohlensäurestrome erhitzt, geht diese Wassermenge hinweg.

484 Rochleder: Krystallisirte Bestandtheile der Rosskastanie.

Das Fraxin lässt sich beträchtlich über 200° C. erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Eine Portion wurde im Platinschiffchen über 200° C. erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten.

Die Zusammensetzung des vollständig getrockneten Fraxin oder Paviin ist folgende:

	Berechnet.	I.	II.
C <sub>32</sub> = 192	51,89	51,68	51,89
H <sub>18</sub> = 18	4,87	4,97	4,92
O <sub>20</sub> = 160	43,24	43,35	43,19
	370	100,00	100,00

Der Schmelzpunkt des bei 117° C. getrockneten Fraxin oder Paviin liegt bei 190° C. Das geschmolzene Paviin ist blass gelblich und bleibt nach dem Erkalten amorph, leicht zu einem weissen Pulver zerreiblich. Bei diesem Schmelzen entweicht das Wasser nicht. Bis 199° C. kurze Zeit erhitztes Paviin gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel 2(C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>20</sub>) + HO entsprechen, wie die folgenden Daten zeigen.

0,1256 Grm. gaben 0,2359 Grm. Kohlensäure und 0,0567 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

$$\begin{array}{r}
 \text{C} = 51,22 \\
 \text{H} = 5,02 \\
 \text{O} = 43,76 \\
 \hline
 100,00
 \end{array}$$

Die Analysen von Kavalier, sowie die von mir hier mitgetheilten, waren mit Substanz ausgeführt worden, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wurde. Das aus siedendem Weingeiste umkrystallisirte Fraxin oder Paviin hat ein etwas verschiedenes Aussehen. Es ist rein weiss, ohne den Stich ins Gelbe, welchen das aus Wasser krystallisirte Präparat zeigt, es sintert bei 115 bis 117° C. erhitzt nicht zusammen und verliert sein Wasser in kürzerer Zeit und bereits bei 110—113° C. vollständig.

Das Spaltungsproduct, welches aus dem Fraxin von Fraxinusrinde neben Zucker durch die Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme des Wasserbades entsteht, kommt in allen Eigenschaften und Reactionen, wie sie vom Fürsten Salm-Horstmar beschrieben wurden, überein mit dem Spaltungsproducte des Fraxin

oder Paviin aus Kastanienrinde, nur die Farbe dieser beiden Körper ist verschieden. Das Fraxetin aus Fraxin oder Fraxinusrinde ist rein weiss, das Fraxetin oder Paviëtin aus dem Fraxin der Kastanienrinde schön citrongelb gefärbt. Diese gelbe Farbe geht bei Erhitzen auf 120° C. in einer Kohlensäureatmosphäre in ein blasses Strohgelb über. Wird die Temperatur endlich so weit gesteigert, dass das Fraxetin sublimirt, so ist das Sublinat farblos und von dem Fraxetin aus Fraxinusrinde in nichts mehr verschieden. Der Unterschied scheint somit ein ähnlicher zu sein, wie bei farblosem und gelbem Santonin.

Nach den Analysen berechnet sich für das Fraxetin folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
C <sub>20</sub> = 120	57,69	57,70	57,72	57,50	57,44
H <sub>8</sub> = 8	3,85	4,04	4,04	3,92	3,95
O <sub>10</sub> = 80	38,46	38,26	38,24	38,58	38,56
	208	100,00	100,00	100,00	100,00

0,1431 Grm. Fraxetin aus Rosskastanien-Fraxin im Kohlensäurestrom auf 200° C. erhitzt, wobei die Substanz in farblosen Krystallen als wollige Masse zu sublimiren begann, gaben 0,3034 Grm. Kohlensäure und 0,0528 Grm. Wasser, oder C 57,82 p.C., H 4,10 p.C., O 38,08 p.C.

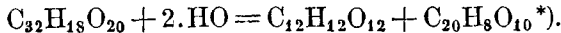
2,0087 Grm. Fraxin aus Fraxinus mit Säure zerlegt, gaben 1,1091 Grm. Fraxetin oder 55,2148 p.C. Fraxetin. Die Formeln, welche für Fraxin und Fraxetin hier gegeben wurden, verlangen 55,54 p.C. Fraxetin. Der Zucker, welcher bei der Spaltung des Fraxin oder Paviin neben dem Fraxetin oder Paviëtin gebildet wird, unterscheidet sich in nichts von dem Traubenzucker. Er wurde sowohl durch Spaltung mittelst Schwefelsäure und Entfernung der Schwefelsäure mit kohlenurem Baryt, als auch durch Spaltung mit Salzsäure, Versetzen des Filtrates mit überschüssigem, kohlenurem Bleioxyd, Abfiltriren, Eindampfen im Wasserbade, Auskochen des Rückstandes mit Alkohol und Verdampfen der alkoholischen Lösung im Wasserbade dargestellt. Der Zucker bleibt als fast farblosener Syrup zurück, welcher nach längerer Zeit zu Krystallen erstarrt.

0,2046 Grm. des noch gelblich gefärbten Zuckers gaben 0,2986 Grm. Kohlensäure und 0,1241 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>12</sub> = 72	40,00	39,79
H <sub>12</sub> = 12	6,67	6,74
O <sub>12</sub> = 96	53,33	53,47
180	100,00	100,00

Durch Umkrystallisiren aus siedendem, wasserfreien Weingeiste erhält man ihn rein weiss und wasserfrei.

Die Spaltung des Fraxin oder Paviin geht somit nach folgendem Schema vor sich:



Der Name Fraxetin oder Paviötin wäre zweckmässig in *Fraxetinsäure* umzuändern, da die Fähigkeit des Fraxetin sich mit Basen zu verbinden, sowie seine saure Reaction entschieden dafür sprechen, dass das Fraxetin eine Säure ist. Denken wir uns diesen Körper als das Glied einer homologen Reihe, so würde das nächst niedere Glied C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>10</sub> sein, und dieser bis jetzt noch unbekanntes Säure würde ein Aldehyd C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>, d. h. ein Körper von der Zusammensetzung des Aesculetin entsprechen. Das Aesculetin ist kein Aldehyd, wenn auch manche Eigenschaften dafür zu sprechen scheinen, es lässt sich aber mit Leichtigkeit in einen Aldehyd überführen, ohne dabei seine Zusammensetzung zu ändern, worüber weiter unten das Nähere sich angegeben findet.

## II. Aesculetin.

Die Mengen von Aesculetin, die sich fertig gebildet in der Kastanienrinde vorfinden, sind äusserst gering, und 0,5 Grm. war die Ausbeute von 150 Pfund Rinde.

Aus Wasser umkrystallisirt und bei 118° C. im Kohlen säurestrom getrocknet, gab es folgende analytische Daten:

0,2081 Grm. lieferten 0,4614 Grm. Kohlensäure und 0,0647 Grm. Wasser.

\*) Die Fraxetinsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Melansäure und unterscheidet sich um 4 Sauerstoffäquivalente, die sie mehr enthält, von der Chrysophansäure = C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, durch ein Plus von sechs Sauerstoffäquivalenten von dem Oxydationsproduct C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> des Naphthalin, durch ein Minus von zwei Wasserstoffäquivalenten von der Opiansäure = C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>, durch ein Minus von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von der Hemipiansäure = C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>18</sub> = 108	60,67	60,47
H <sub>6</sub> = 6	3,37	3,45
O <sub>8</sub> = 64	35,96	36,08
178	100,00	100,00

Alle Eigenschaften und Reactionen sind dieselben, wie sie dem Aesculetin zukommen, welches aus Aesculin durch Einwirkung von Säuren gebildet wird.

Wir haben durch die Versuche von A. W. Hofmann an dem Allylalkohol eine Substanz kennen gelernt, welche mit der grössten Leichtigkeit in den Aldehyd der Propionsäure ohne Veränderung der Zusammensetzung übergeht. Eine ähnliche Umwandlung findet bei dem Aesculetin statt, wenn dasselbe mit den wässrigen Lösungen saurer schweflig-saurer Alkalien einige Minuten gekocht wird. Das Aesculetin löst sich dabei mit gelblicher Farbe auf, die bald verschwindet. Aus einer solchen Lösung lässt sich kein unverändertes Aesculetin mehr darstellen. Die Lösung färbt sich nach Zusatz einer Kali- oder Natronlösung unter Absorption von Sauerstoff roth, ähnlich der Quercetinsäure von Hlasiwetz. Mit Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, entsteht eine vorübergehende rothe Färbung, die bald in ein reines Azurblau übergeht. Bei längerem Stehen an der Luft wird die blaue Farbe in Blutroth verändert und die Flüssigkeit zeigt die prachtvollste Fluorescenz. Aus dieser blauen und rothen Flüssigkeit können verschiedene Farbstoffe von rother und grüner Farbe dargestellt werden, so wie durch Reduction farblose Körper. Ich gehe hier nicht auf die Producte näher ein, bemerke aber, dass sie alle auf 1 Aeq. Stickstoff, 18 Aeq. Kohlenstoff (N = 14; C = 6) enthalten. Ihre Entstehung erinnert an die Bildung von blauen und rothen Farbstoffen aus Flechten, die Orcin entweder fertig gebildet enthalten, oder Stoffe, die Orcin zu liefern im Stande sind, und wollte man die Formel des Orcins = C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> verdoppeln zu C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, so wären in der That Orcin und der aus dem Aesculetin entstehende Aldehyd = C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> homologe Substanzen, die sich durch C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> von einander unterscheiden.

Dass das Aesculetin bei dieser Umwandlung durch schwefligsaure Alkalien keine Veränderung der Zusammen-

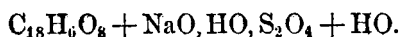
setzung erleidet, ergibt sich aus der Analyse der Doppelverbindung. Aesculetin mit doppeltschwefligsaurem Natron gekocht, wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um den Ueberschuss des schwefligsauren Salzes zu zerstören. Durch Zusatz von Alkohol gelingt es, wiewohl nur mit Verlust an Substanz, das schwefelsaure Salz zuerst wegzuschaffen. Zuletzt fällt die Verbindung des Aldehyds mit saurem schwefligsaurem Natron als weisse Krystallmasse nieder. Bei 110° C. gab diese Verbindung folgende Zahlen bei der Analyse:

0,2017 Grm. gaben 0,2743 Grm. Kohlensäure und 0,0512 Grm. Wasser.

0,1846 Grm. gaben 0,0456 Grm. schwefelsaures Natron.

Auf 100 Theile berechnet sich folgende Zusammensetzung für diese Verbindung:

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>18</sub>	= 108	37,11	37,09
H <sub>8</sub>	= 8	2,75	2,82
O <sub>14</sub>	= 80	27,49	27,04
Na <sub>2</sub> O, S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	= 95	32,65	33,05
	291	100,00	100,00



Durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorantimon geht das Aesculetin in eine schöne, krystallisirte chlorhaltige Substanz über, die zur Entstehung mannigfacher Derivate Veranlassung giebt. Wird Aesculetin mit Wasser übergossen und Natriumamalgam eingetragen, so löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und sich dabei intensiv roth färbt.

Mit dem Aesculetin gleich zusammengesetzt ist das Daphnetin von Zwenger. Der dem Aesculetinaldehyd entsprechende Alkohol würde der Formel C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> entsprechen und mit dem Aescigenin C<sub>48</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> homolog sein.

### III. Aesculetinhydrat.

Diese Substanz ist in bedeutend grösserer Menge als das Aesculetin in der Rosskastanienrinde enthalten. Es zeigt in seinen Reactionen eine so grosse Uebereinstimmung mit dem Daphnetin (dessen procentische Zusammensetzung es besitzt, wenn das Daphnetin bei 100° getrocknet zur

Analyse verwendet wird), dass ich es für identisch mit Daphnetin hielt, was nicht der Fall ist. Daphnetin und Aesculetinhydrat unterscheiden sich durch die Reaction mit schwefligsauren Alkalien leicht von einander, das Daphnetin giebt bei der Behandlung mit diesen nach Zusatz von Ammoniak unter Absorption von Sauerstoff keine blaue Flüssigkeit.

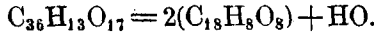
Das Aesculetinhydrat scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung in kleinen körnigen Krystallen ab, es bedarf zu seiner Lösung eine grössere Menge von Wasser als das Aesculetin. Es löst sich wie das Daphnetin in concentrirter Schwefelsäure und siedender Salzsäure und fällt aus der ersten Lösung durch Zusatz von Wasser, aus der zweiten durch Abkühlung in Nadeln heraus, die gewöhnliches Aesculetin sind. Es löst sich wie Daphnetin in alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe, giebt mit Bleizuckerlösung und Barytwasser gelbe Niederschläge wie Aesculetin und Daphnetin. Es reducirt die salpetersaure Silberlösung beim Erwärmen, färbt sich mit Salpetersäure intensiv roth und giebt eine rothe Lösung wie Aesculetin und Daphnetin, färbt sich durch Eisenchlorid wie diese beiden Körper grün, die grüne Lösung wird durch Salzsäure entfärbt. Der Schmelzpunkt liegt über 250° C., die Substanz sublimirt aber schon bei einer Temperatur von 203° C. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Fehling'sche Flüssigkeit wird durch diese Substanz reducirt, wie es beim Daphnetin der Fall ist. Die Aehnlichkeit beider Körper ist daher sehr gross. Die alkalischen Lösungen des Aesculetinhydrates fluoresciren aber deutlich, während beim Daphnetin eine Fluorescenz nicht wahrnehmbar ist.

Zwenger fand das Daphnetin, bei 100° C. getrocknet, zusammengesetzt wie folgt:

C =	58,95	59,23	59,34
H =	3,74	3,72	3,97
O =	37,31	37,05	36,69
	160,00	100,00	100,00

Ich erhielt bei der Analyse des Aesculetinhydrates dieselben Zahlen.

	Berechnet.	I.	II.
C <sub>36</sub> = 216	59,18	59,20	59,30
H <sub>13</sub> = 13	3,56	3,72	3,78
O <sub>17</sub> = 136	37,26	37,08	36,92
	365	100,00	100,00



Das Wasser des Aesculetinhydrates geht weg, wenn die Substanz in einem Strome von Kohlensäure auf 200° C. erhitzt wird. Bei 203° C. beginnt die Sublimation. So erhitztes Aesculetinhydrat ist in Aesculetin umgewandelt. Eine Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

0,1716 Grm. gaben 0,3792 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,0542 Grm. HO oder C 60,27 p.C., H 3,51 p.C., O 26,22 p.C.

Aesculetinhydrat in wasserfreiem Weingeiste gelöst, mit concentrirter Salzsäure versetzt und einige Zeit im Wasserbade erhitzt, gab beim Erkalten Krystalle von Aesculetin. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

0,1682 Grm. bei 117° C. im Kohlensäurestrome getrocknet gaben 0,3738 Grm. Kohlensäure und 0,0527 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>18</sub> = 60,67		60,61
H <sub>8</sub> = 3,37		3,48
O <sub>8</sub> = 35,96		35,91
	100,00	100,00

Ich hatte mich zuvor durch einen Versuch überzeugt, dass das Aesculetin bei der Behandlung mit Salzsäure und Alkohol in der Siedhitze keine Veränderung erleidet. Eine Analyse des so behandelten Aesculetin gab folgende Zahlen:

0,1925 Grm. gaben bei 117° C. im Kohlensäurestrome getrocknet 0,4268 Grm. Kohlensäure und 0,0611 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

C = 60,46
H = 3,53
O = 36,01
100,00

Durch Lösen des Aesculetinhydrates in Ammoniak und Ausfällen durch Essigsäure wird es in Aesculetin umgewandelt.

#### IV. Aesculin.

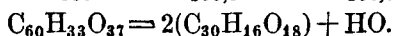
Das Aesculin kommt bekanntlich in der Rinde in ziemlich bedeutender Menge vor und ist der Hauptmasse nach



in dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlage enthalten, der in dem Filtrate entsteht, welches man durch Fällen eines wässerigen Decoctes der Rinde mit Bleizuckerlösung erhält. Aber kleine Mengen sind auch in diesem durch Bleizucker entstehenden Niederschlage enthalten. Man erhält es mit dem Fraxin oder Paviin zugleich, von dem es leicht zu trennen ist. Löst man ein Gemenge beider Körper in der kleinsten dazu erforderlichen Menge siedenden Wassers und lässt die Lösung erkalten, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Diesen erwärmt man vorsichtig, bis die langen, dünnen Fraxinkrystalle verschwunden sind und trennt das noch nicht gelöste Aesculin durch ein Leinwandfilter von der Lösung. Durch Wiederholung dieses Verfahrens reinigt man das Fraxin vom Aesculin und das Aesculin vom Fraxin.

0,2349 Grm. bei 117° C. im Kohlensäurestrome getrocknetes, so gewonnenes Aesculin gaben 0,4498 Grm. Kohlensäure und 0,1036 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>60</sub> = 360	52,25	52,22
H <sub>33</sub> = 33	4,79	4,90
O <sub>37</sub> = 296	42,96	42,88
689	100,00	100,00



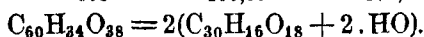
Ich bemerke hier, dass Zwenger für das bei 100° C. getrocknete Daphnin folgende Zusammensetzung fand:

C = 52,50	52,60	52,17
H = 5,07	4,95	4,83
O = 42,43	42,45	43,00
• 100,00	100,00	100,00

Wird Aesculin nur ganz kurze Zeit bis auf 115° C. erhitzt in einem Strome von Kohlensäure, so enthält es um ein Aequivalent Wasser mehr. So getrocknetes Aesculin gab bei der Analyse:

0,2050 Grm. lieferten 0,3881 Grm. Kohlensäure und 0,0919 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>60</sub> = 360	51,58	51,63
H <sub>34</sub> = 34	4,87	4,98
O <sub>38</sub> = 304	43,55	43,39
698	100,00	100,00



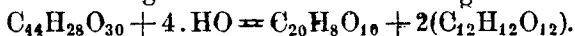
## V.

Ausser dem Aesculin, Aesculetin, Aesculetinhydrat und Fraxin oder Paviin ist in der Rinde noch eine Substanz in unendlich kleiner Menge enthalten, die in Form von citrongelben mikroskopischen Krystallen erscheint, dem Maclurin täuschend ähnlich. Dieser Körper mit Salzsäure in der Siedhitze behandelt, liefert als Spaltungsproduct Fraxetin oder Pavietin. Da man aus circa 150 Pfund Rinde kaum 0,5 Grm. in reinem Zustande erhält, lässt sich mit dieser Substanz keine nähere Untersuchung anstellen, ehe nicht eine reichlichere Quelle zur Darstellung sich gefunden haben wird.

0,2164 Grm. Substanz bei 147° C. im Kohlensäureströme getrocknet, gaben 0,3941 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser, was folgender procentischer Zusammensetzung entspricht:

	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>44</sub> = 264	49,63	49,67
H <sub>28</sub> = 28	5,26	5,42
O <sub>80</sub> = 240	45,11	44,91
532	100,00	100,00

Die Entstehung des Fraxetin oder Pavietin könnte demnach nach folgendem Schema vor sich gehen:



Bei 115—117° C. getrocknet hält diese Substanz noch ein Aequivalent Wasser zurück.

Ehe ich diese Abhandlung schliesse, finde ich es für nöthig, noch einige Worte über das Daphnin und Daphnetin hier beizufügen.

Die Formeln, welche Zwenger für diese beiden Substanzen aufstellt, sind C<sub>62</sub>H<sub>34</sub>O<sub>38</sub> und C<sub>34</sub>H<sub>14</sub>O<sub>18</sub>. Ich habe weiter oben darauf aufmerksam gemacht, dass die Zusammensetzung des Daphnins dieselbe ist, wie die des Aesculin und dass Daphnetin und das Hydrat des Aesculetin procentisch gleich zusammengesetzt sind.

Die Formeln des Daphnin und Daphnetin, wie sie Zwenger aufgestellt hat, als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung dieser Körper genommen, würden es wahrscheinlich machen, dass das Daphnetin eine der Mandelsäure in gewisser Beziehung analoge Verbindung einer

Säure und eines Aldehyds wäre. Das Daphnetin  $\equiv C_{38}H_{14}O_{18}$  wäre  $C_{18}H_6O_8$  oder Aesculetin  $+ C_{20}H_8O_{10}$ , d. h. Fraxetinsäure, ohne Austritt der Elemente des Wassers mit einander verbunden, wie in der Mandelsäure die Elemente des Bittermandelöls oder Benzoësäurealdehydes mit den Elementen der Ameisensäure verbunden sind. Diese Anschauung ist jedoch nur dann zulässig und der Versuch ihrer experimentellen Begründung angezeigt, wenn die Richtigkeit der von Zwenger gegebenen Formeln begründet ist. Die Aufstellung der Formeln von Seite Zwenger's ist aber, was wohl zu beachten ist, eine rein willkürliche und für die Richtigkeit spricht nichts, als die ziemlich nahe Uebereinstimmung der gefundenen procentischen Zusammensetzung mit den Zahlen, welche diese Formeln verlangen.

Zwenger hat weder die Menge des Daphnetin noch die des Zuckers bestimmt, welche bei der Spaltung des Daphnin entstehen. Von Verbindungen ist nur die des Daphnetin mit Bleioxyd dargestellt, auf welche Zwenger die Formel  $C_{38}H_{10}Pb_4O_{18}$  berechnet, welche 28,61 p.C. C und 1,25 p.C. H verlangt. Ich habe mit Dr. Schwarz eine Verbindung des Aesculetin mit Bleioxyd analysirt\*), welche 28,71 p.C. C und 1,19 p.C. H enthielt. Zwenger fand in dem mit heissem Wasser gut gewaschenen Bleisalze 57,6 p.C. Bleioxyd, während ich und Schwarz (l. c.) 57,66 p.C. PbO fanden.

Da nun das Daphnin die Zusammensetzung des Aesculin, das Daphnetinbleioxyd die Zusammensetzung des Aesculetinbleioxydes und das bei  $100^\circ$  C. getrocknete Daphnetin die Zusammensetzung des Aesculethinhydrates hat, so versuchte ich, ob das Daphnetin bei  $100^\circ$  C. vollkommen trocken sei oder noch Wasser enthalte, mit einem Worte, ob ein bei einer höheren Temperatur getrocknetes Daphnetin 59,2 oder 60,6 p.C. Kohlenstoff enthalte.

0,1655 Daphnetin im Kohlensäurestrome bei  $220^\circ$  C. getrocknet, bei welcher Temperatur es zu sublimiren beginnt,

\*) Decemberheft 1852 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie der Wissenschaften. Band IX, pag. 70 u. s. f.

gaben 0,3686 Kohlensäure, d. i. 60,7 p.C. Kohlenstoff. Das bei 100° C. getrocknete, mit dem Aesculetinhydrat gleich zusammengesetzte Daphnetin verliert somit vollständig getrocknet noch ein Atom Wasser und hat dann dieselbe Zusammensetzung wie das Aesculetin.

Demnach sind Daphnin und Aesculin, Daphnetin und Aesculetin isomere oder polymere Körper und die Formeln, welche Zwenger aufgestellt hat, nicht der Ausdruck der Zusammensetzung dieser Körper.

Was die Darstellungsmethode des Daphnin aus Seidelbast anbelangt, so halte ich es nicht für überflüssig, eine Abänderung des von Zwenger beschriebenen Verfahrens hier mitzutheilen, die mich schneller zum Ziele geführt hat.

Wenn Seidelbast mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist durch Destillation entfernt ist (man setzt zuletzt etwas Wasser zu), der Rückstand mit Wasser ausgekocht und das wässrige Decoct durch 24 Stunden an einem kühlen Orte sich selbst überlassen wurde, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und mit Bleizuckerlösung gefällt ist, wird durch basisch essigsäures Bleioxyd das Daphnin schon in der Kälte beinahe gänzlich ausgefällt, was durch Kochen an Niederschlag noch entsteht, ist nur wenig und liefert ein schwer zu reinigendes Daphnin. Der durch Bleiessig in der Kälte entstandene Niederschlag, in wenig Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, giebt nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter eine Flüssigkeit, die zur Honigconsistenz eingedampft wird. Nach dem Erkalten des Rückstandes fällt auf Zusatz von Wasser Harz nieder, welches abfiltrirt wird. Das Filtrat wird abermals zur Honigconsistenz des Rückstandes verdunstet und wieder mit Wasser nach dem Erkalten versetzt, wodurch eine neue Menge von Harz sich ausscheidet. Das Filtrat wird zum dritten Male zur Syrupdicke eingeengt und in einem Gefässe dieser Rückstand mit dem fünf- bis sechsfachen Volum von Aether geschüttelt, der sich intensiv goldgelb färbt und beim freiwilligen Verdunsten ein schön goldgelbes, durchsichtiges, amorphes Harz zurücklässt. Der Aether wird mehrere Male durch neuen Aether ersetzt, die durch Abgiessen von Aether getrennte, wässrige Flüssigkeit

ruhig hingestellt. Nach einer oder zwei Stunden erstarrt sie zu einem Brei von Daphnin-Krystallen, die man auf ein Filter von Leinwand bringt, mit wenig Wasser wäscht, auspresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Im Verlaufe von zwei Tagen lässt sich in dieser Weise das Daphnin aus dem Seidelbast gewinnen, wenn nicht mehr als 20 Pfund davon in Arbeit genommen werden. Die zu diesen Versuchen benützte Rinde war im Monate Juni gesammelt worden.

---

## LXIV.

### Ueber das Morin und die Moringersäure.

Von

H. Hlasiwetz und L. Pfaundler.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien.  
Bd. XLVIII.)

Die Präparate, welche zur Untersuchung dienten, haben wir nach folgendem Verfahren gewonnen:

Das geraspelte Gelbholz wird 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht, die abgeseihten Flüssigkeiten auf die Hälfte des Gewichtes des angewandten Holzes eingedampft, und mehrere Tage stehen gelassen. Man findet dann am Boden des Gefässes einen krystallinischen gelben Absatz, den man auf Leinen sammelt, mit kaltem Wasser abspült, und trocken presst. Aus den Mutterlaugen setzt sich nach längerem Stehen noch mehr ab.

Die abgepresste Masse wird zerrieben, mit Wasser ausgekocht und siedend filtrirt.

Was nach zweimaligem Auskochen auf dem Filter bleibt, ist rohes Morin und etwas Morinkalk.

Man bringt diesen Rückstand in eine Schale, erhitzt mit Wasser, und setzt Salzsäure zu, um die Kalkverbindung zu zersetzen. Dann wirft man den Brei neuerdings auf ein