

unterschieden werden kann, gelingen, so muß mit Vorsicht verfahren werden, da bei unvorsichtigem Zusatz der Salpetersäure statt des charakteristischen Farbenwechsels sofort Gelbfärbung eintritt.

Sowie zu Tyrosin scheint sich auch zu Ratanhin Brom zu addiren und ein krystallisirtes Product zu entstehen; leider aber vermochte Dr. Kreitmair die Reaction wegen Mangels an Material nicht zu verfolgen.

Durch die Kreitmair'schen Versuche ist jedenfalls aber die Identität seines Körpers mit dem Ratanhin Ruge's und dem Angelin Gintl's genügend festgestellt.

Ueber Peucedanin und seine Zersetzungsproducte; von Dr. Gottlieb Heut.

Der von Prof. von Gorup geführte Nachweis*), daß jüngere Imperatoriawurzeln an Stelle des Peucedanins (Imperatorins) einen andern schön krystallisirten Körper: Ostruthin, enthalten, sowie einige mit Peucedanin aus Peucedanumwurzel angestellte Versuche, welche die in alle Lehrbücher übergegangene Angabe R. Wagner's, daß sich dieser Körper bei der Behandlung mit weingeistigem Kali in Oroselon und Angelicasäure spalte, als sehr fraglich erscheinen ließen, gaben zu nachstehenden Versuchen Anlaß, welche ich im hiesigen Universitätslaboratorium mit Material anstellte, welches mir Herr Prof. von Gorup freundlichst überließ. Noch bemerke ich, daß mir die seither erschienene Arbeit von Hlasiwetz und Weidel zur Zeit meiner Beobachtungen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 564.

noch nicht bekannt sein konnte. Ich habe sie daher nur in einem Nachtrage berücksichtigt.

1. Darstellung und Eigenschaften des Peucedanins.

Fünf Kilogramme zerkleinerte Wurzeln von *Peucedanum officinale* L. (bezogen von Gehe und Comp. in Dresden) wurden mit 15 Kilogrammen 90procentigen Alkohols 6 Tage lang bei gelinder Wärme digerirt; hierauf wurde von der durch Auspressen erhaltenen Flüssigkeit durch Destillation der Wein-geist entfernt.

Die zurückgebliebene syrupdicke Masse schied nach längerem Stehen reichliche Mengen von Krystallen aus, welche durch ein Bunsen'sches Saugfilter von der anhaftenden braunen schmierigen Mutterlauge thunlichst befreit wurden. Den Krystallen hing mit grofser Hartnäckigkeit ein gelber harziger Farbstoff an, welcher denselben einen scharfen kratzenden Geschmack verleiht. Durch ein zehnmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist war es nicht möglich, ihn vollständig zu entfernen. Es wurde nun der Versuch gemacht, aus der weingeistigen Lösung das Peucedanin durch Wasser zu fällen; aber auch in dieser Weise konnte kein völlig geschmack- und farbloser Körper erhalten werden. Endlich wurde die ätherische Lösung desselben mit Ligroïn versetzt und der Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Der Erfolg war günstig. Durch noch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist wurden Krystalle erhalten, welche in ihren Eigenschaften mit den Angaben Bothe's*) und Erdmann's**) übereinstimmten. Als Schmelzpunkt fand ich in mehrfachen Versuchen $+ 76^{\circ}$. Bothe 75° , Schlät-

*) Journal für praktische Chemie **46**, 371 und **50**, 381.

) Dasselbst **10, 42.

ter 60° *). Letzterer hatte es jedenfalls mit einem nicht ganz reinen Körper zu thun.

Das Peucedanin löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol, so daß beim Erkalten der größte Theil sich krystallinisch wieder abscheidet. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Ferner löst sich dasselbe in Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl, leicht in erwärmtem Olivenöl, auch in heißer concentrirter Essigsäure ist dasselbe, obwohl schwierig, löslich.

Durch die vielfachen Manipulationen zum Zwecke der Reindarstellung wurde die Ausbeute sehr verringert, sie betrug 1 pC.

Die Elementaranalysen lieferten Zahlen, welche mit den von Erdmann, Bothe und Wagner**) erhaltenen gut übereinstimmen. Die Verbrennungen geschahen mit chromsaurem Blei, da mehrere derselben, welche mit Kupferoxyd und Sauerstoff gemacht wurden, zwar für den Wasserstoff ziemlich richtige, für den Kohlenstoff aber zu niedrige Werthe ergaben.

I. 0,367 Grm. unter der Luftpumpe getrocknetes Peucedanin lieferten 0,9450 Kohlensäure = 0,2518 Kohlenstoff = 70,24 pC. 0,199 Grm. Wasser = 0,02211 Wasserstoff = 6,02 pC.

II. 0,1425 Grm. Peucedanin gaben 0,368 Kohlensäure = 0,1004 Kohlenstoff = 70,45 pC. 0,077 Grm. Wasser = 0,00855 Wasserstoff = 6,00 pC.

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	Bothe		Wagner
12 C	70,59	70,24	70,45	70,44	70,62	70,06
12 H	5,89	6,02	6,00	6,05	5,99	6,19
8 O	23,52	23,74	23,65	23,51	23,49	23,75.

*) Diese Annalen 5, 201.

**) Journal für praktische Chemie 61, 505 und 62, 275.

II. *Einwirkung von Kali auf Peucedanin.*

1. 10 Grm. Peucedanin wurden mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Weingeist in einem Kolben, welcher mit einem aufrecht stehenden Kühlrohre verbunden war, sechs Stunden lang gekocht. Die weingelb gefärbte Flüssigkeit wurde mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Es erfolgte die Ausscheidung eines Körpers, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die Eigenschaften und Zusammensetzung des Oroselons zeigte, wie solches von Schnedermann und Winkler*) aus der Salzsäureverbindung des Athamantins beim Kochen mit Wasser erhalten wurde.

Mein Oroselon löste sich sehr wenig in kaltem Wasser, reichlicher in kochendem, woraus es sich beim Erkalten wieder in feinen krystallinischen Flocken ausschied.

Ferner löste sich dasselbe in Alkohol und Aether, in verdünnter Kalilauge (besonders beim Erwärmen) mit gelber Farbe, woraus es durch Säuren in feinen, farblosen Nadeln wieder gefällt wurde. Auch wurde aus der ammoniakalischen Lösung mit essigsauerm Blei ein schwach gelb gefärbter Niederschlag erhalten **).

Als Schmelzpunkt des Oroselons fand ich als Mittelzahl aus mehreren Versuchen $+ 156^{\circ}$.

0,288 Grm. Oroselon lieferten 0,7265 Kohlensäure = 0,19813 Kohlenstoff = 68,90 pC. 0,1315 Grm. Wasser = 0,01461 Wasserstoff = 5,07 pC.

	Berechnet	Gefunden	Schnedermann u. Winkler
7 C	68,85	68,90	69,05
6 H	4,91	5,07	5,02
2 O	26,23	26,13	25,93.

*) Diese Annalen 51, 360.

**) Je reiner die angewandte Substanz war, desto weniger war die kalische Lösung und der Bleiniederschlag gelb gefärbt.

Die von dem *Oroselon* abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockene gebracht und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat besaß stark saure Reaction und den Geruch nach Ameisensäure. Dasselbe wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit Phosphorsäure destillirt. Das auch nach längerem Stehen völlig klar bleibende Destillat wurde mit Barytwasser neutralisirt, der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Filtration beseitigt und der durch Eindampfen erhaltene Rückstand mit Alkohol behandelt; derselbe war in Alkohol unlöslich.

Die wässrige Lösung des Barytsalzes mit Silbernitrat versetzt schied beim Erwärmen reichlich Silber, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul in Reaction gebracht sogleich Quecksilber ab.

Als Zersetzungsproducte des *Peucedanins* unter der Einwirkung von Kali traten also *Oroselon* und *Ameisensäure* auf. *Angelicasäure* dagegen vermochte ich unter denselben nicht aufzufinden.

2. 8 Grm. *Peucedanin* wurden mit 24 Grm. Kalihydrat in einer silbernen Schale zusammengeschmolzen. Es trat Aufblähen und Gelbfärbung ein, unter Entwicklung eines widerlichen, wassermintzenähnlichen Geruchs.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure neutralisirt. Es erfolgte gleichfalls die Abscheidung von *Oroselon*. Das Filtrat wurde mit Aether geschüttelt. Die abgehobene Flüssigkeit lieferte geringe Mengen von Kryställchen, deren wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid dunkelviolet färbte und wohl als *Resorcin* anzusprechen waren. Die Krystalle besaßen einen süßlichen Geschmack; zur Vornahme einer Analyse war die Menge zu gering.

Die Flüssigkeit, von welcher der Aether abgehoben war, wurde nun im Wasserbade eingedampft und mit Schwefel-

säure destillirt. Das Destillat wurde in der bereits erwähnten Weise mit Barytwasser neutralisirt und zur Trennung der Barytsalze nach dem Eindampfen mit Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich deutlich monokline Kryställchen von *essigsauerm Baryt* aus. Zur Bestätigung wurde das Silbersalz dargestellt und analysirt.

0,140 Grm. des Silbersalzes lieferten nach dem Glühen 0,090 Silber
= 64,28 pC.

Die Formel $C_8H_8AgO_2$ verlangt 64,68 pC.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand zeigte in Wasser gelöst Silber- und Quecksilbersalzen gegenüber das Verhalten der *Ameisensäure*. In Rücksicht auf die Beobachtung Hlasiwetz's *), daß das Oroselon sich bei der Einwirkung von Kali in der Hitze in Resorcin und Essigsäure spalte, erklärt sich hier das Auftreten dieser Körper neben Oroselon und Ameisensäure einfach durch eine weitere Zersetzung des entstandenen Oroselons.

III. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Peucedanin.

Kocht man Peucedanin mit verdünnter Schwefelsäure in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler mehrere Stunden lang, so entwickelt sich nach einiger Zeit derselbe widerliche Geruch, der sich beim Zusammenschmelzen mit Kali bemerkbar macht; das anfangs geschmolzene Peucedanin verwandelt sich wieder in einen in dichten Flocken in der Flüssigkeit herumschwimmenden und sich theilweise darin lösenden Körper. Derselbe wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit, wobei noch eine krystallinische Abscheidung erfolgte, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus heißem Alkohol zur Krystallisation gebracht.

Auch dieser Körper war Oroselon.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 652.

Das Filtrat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, eingedampft und mit Phosphorsäure destillirt lieferte ein neutrales Destillat.

IV. Einwirkung der Halogene auf Peucedanin.

Nach Schlatter giebt Peucedanin mit Jod eine dunkle, dickflüssige Masse.

Ebenso entsteht eine braune, bei gewöhnlicher Temperatur teigartige Masse, wenn man auf Peucedanin Bromdampf einwirken läßt. Zu diesem Zwecke wurden in eine Glasdose mit übergreifendem Deckel beide Körper in zwei Porcellanschälchen gebracht. Beim Lüften des Deckels war ein Ausströmen von Bromwasserstoff nicht wahrzunehmen; dagegen hatte sich Wasser gebildet. Es war weder ein gebromtes Substitutions- noch Additionsproduct entstanden, wie eine zuvor in Alkohol gelöste und mit Wasser gefällte Probe nach dem Glühen mit Aetzkalk lehrte. Der gebildete Körper war in keiner Weise in eine krystallinische, für die Analyse geeignete Form zu bringen und wurde nicht weiter verfolgt.

Ein eben so ungünstiges Resultat lieferte der Versuch, Brom auf Peucedanin in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen. Auch bei der Einwirkung von Chlorgas auf Peucedanin in einer Kugelhöhre war diese eine tiefer gehende, unter Austritt von Wasser.

V. Einwirkung von Salpetersäure auf Peucedanin.

Bothe trägt Peucedanin allmähig in auf 60° erwärmte Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. ein, wobei die Auflösung desselben sehr langsam erfolgt und die Darstellung auch nur einigermaßen größerer Mengen des Nitroproducts sehr erschwert.

Ich fand es nach mehreren Versuchen für zweckmäßig, das Peucedanin mit wenig Salpetersäure von 1,30 spec. Gew.

12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen und hierauf kleine Portionen des Gemenges in erwärmte Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. einzutragen, bis jedesmal vollständige Lösung erfolgt war. Man kann hierbei die Temperatur auf 80° steigern, ohne die Ausbeute zu schädigen. Im Uebrigen verfuhr ich nach den Angaben Bothe's. Das beim Erkalten der gelb gefärbten Flüssigkeit auskrystallisirte Nitropeucedanin wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol mit allen von dem genannten Autor beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab für 0,334 Grm. Nitropeucedanin 17 CC. Stickstoff bei 22° C. und 736 MM. Barometerstand, entsprechend nach Abzug der Tension des Wasserdampfes 15,033 CC. bei 0° und 760 M. Barometerstand.

15,033 CC. Stickstoff wiegen 0,01886 Grm. = 5,65 pC.

I. 0,368 Grm. Nitropeucedanin mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt lieferten 0,8525 Kohlensäure = 0,2315 Kohlenstoff = 58,66 pC. 0,170 Grm. Wasser = 0,01888 Wasserstoff = 4,74 pC.

II. 0,310 Grm. Nitropeucedanin gaben 0,662 Kohlensäure = 0,1805 Kohlenstoff = 58,22 pC. 0,122 Grm. Wasser = 0,01355 Wasserstoff = 4,37 pC.

Es fordern die Formeln*) :

C ₂₄	60,00	C ₂₄	57,83
H ₁₀	4,16	H ₁₁	4,41
N	5,83	N	5,62
O ₉	30,01	O ₁₀	32,14.
Gefunden von Bothe		Gefunden von mir	
	I. II.		I. II.
C	59,22 59,71	58,66	58,22
H	4,23 4,00	4,74	4,37
N	5,25 —	5,65	—

*) Ich behalte hier zum Zwecke des Vergleiches die alten Formeln (C = 5) bei.

Vergleicht man meine gefundenen Zahlen mit den durch die Formeln geforderten, so finden dieselben besser durch die zweite der hier angeführten Formeln ihren Ausdruck, während sich Bothe für die erstere entschied. Demgemäß glaube ich, daß für das Nitropeucedanin zu schreiben sei: $C_{12}H_{11}(NO_2)O_3$, eine Formel, welche auch Limpricht in seinem Lehrbuche der org. Chemie S. 694 acceptirte.

Ferner gelang es auch mir eben so wie Bothe, aus der vom Nitropeucedanin abfiltrirten Flüssigkeit *Trinitroresorcin* und *Oxalsäure* als weitere Zersetzungsproducte des Peucedanins aufzufinden.

Nachdem durch Eindampfen im Wasserbade die freie Salpetersäure entfernt war, wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit überschüssigem Kali versetzt. Anfangs scheidet sich ziemlich reines styphninsaures Kali in gelben Nadeln aus, bei weiterer Concentration erfolgt Ausscheidung desselben neben der von oxalsaurem Kali in großen monoklinischen Säulen, welche zum Theil mechanisch getrennt werden konnten.

Zum Zwecke der Analyse wurde styphninsaures Silber dargestellt.

0,1965 Grm. des bei 100° getrockneten Silbersalzes wurden in reiner, sehr verdünnter Salpetersäure gelöst; mit Salzsäure versetzt wurden 0,190 Grm. Chlorsilber erhalten.

0,190 Grm. Chlorsilber = 0,0888 Silber = 45,24 pC.

Styphninsaures Silber erfordert 46,15 pC. Silber.

Pikrinsaures Silber erfordert 32,14 pC. Silber.

Das styphninsaure Silber krystallisirt in gelben platten Nadeln, welche in höherer Temperatur mit großer Heftigkeit explodiren.

VI. *Oxypeucedanin*.

Bei der Darstellung des Ostruthins aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* erhielt Herr Prof. von Gorup einmal als Nebenproduct einen weissen körnigen Körper, der

in kaltem Aether sehr schwierig löslich und als Erdmann's Oxypeucedanin auszusprechen war.

Derselbe hatte die Güte, mir diese Substanz zur Untersuchung zu übergeben, welche genannte Voraussetzung vollkommen bestätigte.

Nachdem ich diesen Körper nach längerem Behandeln mit kaltem Aether für rein erachtete, nahm ich eine Schmelzpunktbestimmung vor, welche $+ 134^{\circ}$ ergab. Durch fortgesetztes Auswaschen mit kaltem Aether auf einem Filter brachte ich es schliesslich dahin, denselben in Uebereinstimmung mit Bothe's Angabe auf $+ 140^{\circ}$ (aber nicht höher) gesteigert zu erhalten.

Auch die Elementaranalyse lieferte ein damit übereinstimmendes Resultat :

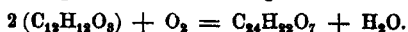
0,364 Grm. Oxypeucedanin gaben 0,916 Kohlensäure = 0,249 Kohlenstoff = 68,41 pC. 0,1665 Grm. Wasser = 0,0185 Wasserstoff = 5,08 pC.

	Berechnet	Gefunden	Bothe
24 C	68,25	68,41	68,13
22 H	5,21	5,08	5,35
7 O	26,55	26,21	26,51.

Ein Versuch, Oxypeucedanin in Wasser vertheilt durch nascenten Wasserstoff mittelst Natriumamalgam in Peucedanin überzuführen, war resultatlos.

Auffallend ist das Vorkommen von Oxypeucedanin in einer Imperatoriawurzel, welche kein Peucedanin, sondern statt dessen Ostruthin ($C_{14}H_{17}O_2$) enthielt.

Die Annahme, Oxypeucedanin sei das Oxydationsproduct des Peucedanins innerhalb des Pflanzenkörpers, kann durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden :



VII. Nachtrag.

Wie schon erwähnt kam mir leider zu spät, um noch als leitender Fingerzeig dienen zu können, die höchst interes-

sante Abhandlung von Hlasiwetz und Weidel*) über Peucedanin und Oroselon zu Gesicht, so dafs ich mich darauf beschränken mufs, einige vergleichende Bemerkungen anzuknüpfen.

Hlasiwetz und Weidel erhielten durch Einwirkung von rauchender concentrirter Salzsäure auf eine heifse concentrirte Lösung von Peucedanin Oroselon. Ein Oroselon von gleichen Eigenschaften entstand neben Methylchlorür, als dieselben über geschmolzenes Peucedanin getrocknetes salzsaures Gas leiteten. Auch das von mir sowohl bei der Einwirkung von Kali, als bei der von Schwefelsäure auf Peucedanin erhaltene Oroselon besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung und dieselbe äufsere Beschaffenheit, wie das Oroselon genannter Chemiker. Mit verdünnter Kalilauge übergossen wird es nicht gelb gefärbt; jedoch besitzt die Lösung desselben in Kalilauge eine schwach gelbe Färbung. Bezüglich des Schmelzpunktes jedoch zeigt es eine erhebliche Differenz. Hlasiwetz und Weidel geben als solchen $+ 177^{\circ}$ an; ich fand denselben bei 156° in mehreren, sorgfältigst angestellten Versuchen.

Hlasiwetz und Weidel erhielten, als sie Peucedanin mit weingeistiger Kalilösung an einem Rückflufskühler kochten und nach dem Verjagen des Weingeistes die Masse mit Wasser und Schwefelsäure destillirten, nur eine geringe Menge von Essigsäure, welche dieselben auf Rechnung der Einwirkung von Aetzkali auf den Alkohol setzten.

Ich erhielt bei dieser Operation ein stark saures Destillat und so starke Reaction der Ameisensäure, dafs ich eben doch Bedenken trage, mich der angedeuteten Ansicht anzuschließen, zumal ich auch Ameisensäure unter den Zersetzungsproducten

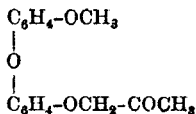
*) Diese Annalen 174, 67.

des Peucedanins beim Zusammenschmelzen desselben mit Kali fand.

Auch mir gelang es nicht, in dem Destillate Angelicasäure aufzufinden, demnach dürfte Angelicasäure als Spaltungsproduct des Peucedanins zu streichen sein.

Hlasiwetz und Weidel betrachten das Oxypeucedanin als ein Gemenge von Peucedanin und Oroselon. Auch ich erhielt für diese Substanz dieselbe procentische Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt (140°) und konnte der Schmelzpunkt durch fortgesetzte Behandlung dieses Körpers durch Aether nicht erhöht werden. Zwei Erscheinungen, welche für ein Gemenge immerhin auffällig sind.

Hlasiwetz und Weidel stellen auf Grund ihrer Resultate für das Peucedanin die Constitutionsformel auf :



indem sie das Peucedanin als das Keton des aldehydartigen Oroselons betrachten. Von dieser Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ausgehend würde für das Nitropeucedanin $\text{C}_{16}\text{H}_{15}(\text{NO}_2)\text{O}_4$ zu schreiben sein. Diese Formel verlangt 4,41 pC. Stickstoff, eine Zahl, die sich ziemlich weit von den Ergebnissen der Analysen entfernt. Von mir wurde Stickstoff erhalten 5,65 pC., von Bothe 5,25 pC.

Es scheint, daß Bothe's Nitropeucedanin überhaupt kein Nitrokörper des Peucedanins, sondern der eines Zersetzungsproductes desselben ist.