

Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist sie jedoch minder anwendbar, weil sich bei Weingeistzusatz, namentlich bei grösserem Gehalte an Alkohol, Kupfervitriol ausscheidet.

Die Löslichkeit des Kieselfluorkupfers in schwächerem Weingeiste macht es möglich, die Alkalien, Kali, Natron, Rubidion (Caesion?) und Baryt von dem Kupferoxyde mittelst Kieselflusssäure genau zu scheiden.

Hierbei ist nur Folgendes zu beachten. Um bei Gegenwart von Schwefelsäure die lästige Abscheidung von Kupfervitriol zu verhindern, füge man eine entsprechende Menge von Salzsäure zu, wodurch in Weingeist lösliches Chlorkupfer entsteht. Bei diesem Zusatze muss man jedoch nachher das 2—3fache Volum Weingeist zufügen, namentlich wenn Natronsalze zugegen sind, und den Niederschlag sich gut absetzen lassen.

Sollte ferner der Umstand eintreten, dass das Filter durch Kupfersalz blau gefärbt bleibt, so benetze man das Filter mit starkem Weingeist, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden und süsse hernach gut aus.

Soll auch das Kupfer gleichzeitig bestimmt werden, so ist es am besten, man theilt die Probe in 2 Theile, bestimmt in einer gesondert das Kupfer, in der anderen das Alkali.

Probe-Analysen mit Kali- und Natron-Salzen lieferten mir recht befriedigende Resultate.

Prag, den 4. August 1867.

---

### III.

## Ueber Aescigenin und einige damit verwandte Stoffe, Caëncin und Chinovin.

Von

**Dr. Friedrich Rochleder.**

(A. d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 55. 1867.)

Die Bildung des Argyraescin findet nicht in jedem Jahre in den Samen der Rosskastanie statt. Bisweilen wird statt dessen eine damit homologe Substanz erzeugt, die um  $C_2H_2$

in der Reihe niedriger steht und in allen Eigenschaften die täuschendste Aehnlichkeit mit dem Argyraescin zeigt. Wird dieser Körper zuerst mit Alkali, dann mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung behandelt, so liefert er statt des Aescigenin als letztes Spaltungsproduct den zweiatomigen Alkohol  $C_{22}H_{18}O_4$ .

I. 0,2329 bei  $115^{\circ}$  C. getrocknet gaben 0,6175 Kohlensäure und 0,2113 Wasser.

II. 0,2169 bei  $117^{\circ}$  C. getrocknet gaben 0,5742 Kohlensäure und 0,1986 Wasser.

		Ber.	I.	II.
$C_{22}$	132	72,53	72,31	72,19
$H_{18}$	18	9,89	10,08	10,17
$O_4$	32	17,58	17,61	17,64
	182	100,00	100,00	100,00

Wahrscheinlich kommt dieser Körper, den ich in den Samen vom Jahre 1861 fand, oft neben Argyraescin vor und dürfte dann von diesem nur schwierig zu trennen sein.

Ich habe mit Chinovin, Caïnoin und Saponin eine Reihe von Versuchen begonnen, von denen ich mir hier einige mitzuthellen erlaube.

Das Chinovin wird durch Säuren nur schwierig angegriffen, wenn diese mit Wasser verdünnt darauf in der Wärme einwirken. Hlasiwetz hat durch Salzsäure das Chinovin in alkoholischer Lösung in einen dem Mannitan ähnlichen Körper und Chinovasäure zerlegt. Mit ausserordentlicher Leichtigkeit ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur wird die Spaltung durch Natriumamalgam bewerkstelligt.

Bringt man Chinovin in ein Gefäss, übergiesst es mit sehr wasserhaltigem Weingeist und wirft Stücke von Natriumamalgam hinein, so färbt sich die Flüssigkeit bald schwach bräunlich gelb, das Chinovin löst sich auf und es schwimmen einige graue Flocken einer wachsartigen Substanz in der Flüssigkeit. Giesst man nach zwölf Stunden die Flüssigkeit vom Quecksilber und Natriumamalgam ab, filtrirt sie und dampft sie auf dem Wasserbade ein, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Masse von kleinen Krystallen. Bringt man diese auf eine Platte von unglasirtem Porcellan, so wird die bräunliche

Mutterlauge vollständig aufgesogen und es bleibt ein blendend weisses, krystallinisches Natronsalz zurück.

0,2969 dieses Salzes gaben 0,0517 schwefelsaures Natron entsprechend 0,02257 Natron.

Die weingeistige Lösung des Salzes mit Salzsäure zer-  
setzt, giebt reine Chinovasäure, welche bei der Analyse fol-  
gende Zahlen gab :

0,1823 bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben  
0,4928 Kohlensäure und 0,1633 Wasser.

	Ber.	Gef.
C <sub>48</sub>	73,84	73,72
H <sub>38</sub>	9,74	9,95
O <sub>8</sub>	16,42	16,33
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

	Ber.	Gef.
C <sub>48</sub>	92,48	92,40
H <sub>37</sub>		
O <sub>7</sub>		
NaO	7,52	7,60
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Bis jetzt waren nur Salze von der Zusammensetzung  
C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>M<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dargestellt worden. Das Natronsalz ist das  
einzige, bis jetzt dargestellte Salz, welches der Formel  
C<sub>48</sub>H<sub>37</sub>MO<sub>8</sub> entspricht.

Weitere Versuche über Chinovasäure werde ich dem-  
nächst beschreiben.

Ganz anders verläuft der Process, wenn Natriumamalgam  
auf Caïncasäure oder Caïncin einwirkt.

Im Jahre 1850 habe ich in Gemeinschaft mit Hlasiwetz  
der k. Akademie eine Abhandlung über die Caïncasäure oder  
das Caïncin vorzulegen die Ehre gehabt. Ich habe später  
diese Versuche mit Herrn Kawalier (1856) fortgesetzt und  
in den Jahren 1861 und 1862 dieselbe Substanz nochmals in  
Arbeit genommen; die Resultate dieser Arbeit wurden in der  
Sitzung vom 3. Januar 1862 der math.-naturw. Klasse der k.  
Akademie vorgelegt. Die in diesen verschiedenen Abhand-  
lungen gegebenen Daten über Caïncin zusammengehalten mit  
den Resultaten der Versuche, die ich eben mitzutheilen im  
Begriffe bin, lassen nicht nur die Aufstellung einer einfacheren

Formel für das Cañcin zu, sondern zeigen auch den Zusammenhang dieser Substanz mit dem Aescigenin der Rosskastanien und erlauben einen Schluss auf die Bildung dieser Substanz in der Chiococca.

Die Formel, welche ich hier (anstatt der früher aufgestellten  $= C_{120}H_{91}O_{53}$ ) für die Cañcasäure oder das Cañcin gebe, ist:  $C_{30}H_{84}O_{36}$  für die nahe bei  $100^{\circ}$  C. im Vacuo getrocknete Substanz. In diesem Zustande der Trockenheit wurde sie von Herrn Kawalier analysirt.

		Ber.	Gef.
C <sub>30</sub>	480	57,69	57,41
H <sub>84</sub>	64	7,69	7,86
O <sub>36</sub>	288	34,62	34,73
	832	100,00	100,00

Bei lange fortgesetztem Trocknen verliert das Cañcin noch etwas Wasser, so dass seine Zusammensetzung dann der Formel  $C_{60}H_{64}O_{36} + C_{30}H_{62}O_{34}$  entspricht. Mit dieser Formel stimmen die Analysen von Hlasiwetz und mir.

	Ber.	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58,32	58,40	58,08	58,34	58,18	58,13
H	7,66	7,60	7,77	7,93	7,87	7,72
O	34,02	34,00	34,15	33,73	33,95	34,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Durch Salzsäure in alkoholischer Lösung wird bei höherer Temperatur das Cañcin zerlegt in Zucker und Cañcetin, für welches ich die Formel  $C_{60}H_{46}O_8$  aufgestellt habe. Die Zusammensetzung des Cañcetin wird durch die Formel  $C_{44}H_{34}O_6$  ausgedrückt.

		Ber.	Gef.
C <sub>44</sub>	264	76,30	76,35
H <sub>34</sub>	34	9,83	9,82
O <sub>6</sub>	48	13,87	13,83
	346	100,00	100,00

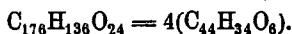
Die Spaltung geht nach dem Schema vor sich  $C_{30}H_{64}O_{36} + 6H_2O = C_{44}H_{34}O_6 + 3(C_{12}H_{12}O_{12})$ .

Die Menge des dabei entstehenden Cañcetin berechnet sich zu 41,59 p.C. Ich habe mit Kawalier 40,09 p.C. Cañcetin erhalten.

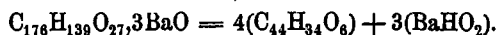
Die Verbindungen des Cañcetin mit Kali und Baryt,

denen die Formeln  $C_{80}H_{46}O_8, KO$  und  $C_{80}H_{47}O_9, BaO$  beigelegt wurden, sind Gemische, deren Zusammensetzung auf die Formel des Caïncetin =  $C_{44}H_{34}O_8$  berechnet, sich folgendermaassen herausstellt.

	Ber.	I.	II.
$C_{176}$	69,23	69,33	69,58
$H_{138}$	8,92	8,91	9,08
$O_{24}$	12,59	12,67	12,42
$3KO$	9,26	9,09	8,92
	100,00	100,00	100,00



	Ber.	Gef.
$C_{176}$	64,36	64,59
$H_{139}$	8,47	8,51
$O_{27}$	13,16	13,38
$3BaO$	14,01	13,52
	100,00	100,00



Eigentliche Salze von dem Caïncetin zu erhalten, ist wohl keine Aussicht vorhanden nach der Natur dieses Körpers, die sogleich besprochen werden soll.

Das Caïncetin zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in buttersaures Kali und Caïncigenin, nach folgendem Schema



Das Barytsalz der Buttersäure gab 49,26 p.C. Baryt. (Berechnet 49,21 p.C.) Das in wässriger Kalilösung unlösliche Product, eine Kaliverbindung des Caïncigenin, gab nach Entfernung des Kali mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen folgende Zusammensetzung: 0,183 gaben 0,5046 Kohlensäure und 0,1779 Wasser. Die Substanz war bei 130° C. im Kohlensäurestrom getrocknet worden.

		Ber.	Gef.
$C_{28}$	168	75,00	75,18
$H_{24}$	24	10,71	10,80
$O_4$	32	14,29	14,02
	224	100,00	100,00

Das Caïncigenin ist dem Aescigenin in seinen Eigenschaften und Verhalten gegen Lösungsmittel täuschend ähn-

lich, es giebt beim Erhitzen einen ähnlichen weihrauchartigen Geruch. Caïncigenin und Aescigenin sind homolog. Wir kennen somit drei Glieder dieser Reihe.

$C_{22}H_{18}O_4$  = bisweilen in den Samen der Rosskastanien enthalten.

$C_{24}H_{20}O_4$  = Aescigenin.

$C_{28}H_{24}O_4$  = Caïncigenin.

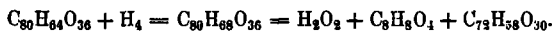
Das Caïncetin kann nicht als normales buttersaures Caïncigenin angesehen werden, dazu fehlen  $H_2O_2$  in seiner Zusammensetzung. Die sogleich zu beschreibenden Versuche beweisen, dass unter geeigneten Verhältnissen aus der Zusammensetzung des Caïncin ein Aequivalent Buttersäure abgetrennt werden kann, während kein zweites Aequivalent dieser Säure gebildet wird.

Caïncin wurde in Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt war, geworfen und Natriumamalgam zugefügt. Die Lösung der Säure ging schnell vor sich, die Flüssigkeit war bräunlich gefärbt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung abgessogen, von einigen grauen Flocken abfiltrirt und mit Schwefelsäure versetzt, die mit sehr viel Wasser verdünnt war. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und zwischen Leinwand und Löschpapier gepresst wurde. Es blieb eine blendend weisse, seidenglänzende Masse zurück, die bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigte.

I. 0,1926 bei  $100^\circ C$ . im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,4168 Kohlensäure und 0,1397 Wasser.

II. 0,2225 bei  $130^\circ C$ . im Kohlensäurestrom getrocknet gaben 0,4832 Kohlensäure und 0,162 Wasser.

		Ber.	I.	II.
$C_{73}$	432	59,18	59,02	59,23
$H_{58}$	58	7,95	8,06	8,09
$O_{30}$	240	32,87	32,92	32,68
	730	100,00	100,00	100,00



Caïncin

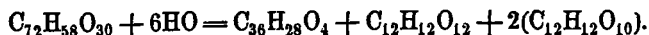
Durch Lösen dieser Substanz in Alkohol, Versetzen mit rauchender Salzsäure und sechsstündiges Erhitzen im Wasser-

bade unter zeitweiligem Ersatze des verdampfenden Alkohols, wurde der Inhalt des Gefässes zu einer durchsichtigen, glasartigen Gallerte von bräunlicher Farbe. In das Gefäss wurde Wasser gebracht, die Gallerte durch Schütteln darin vertheilt und auf ein Filter gebracht. Es floss eine hellweingelbe Flüssigkeit ab, auf dem Filter blieb eine gelatinöse, braune Substanz. Sie löste sich, als sie nass vom Filter genommen, mit wenig Alkohol und wenig concentrirter Kalilauge vermischt wurde. Dieser braunen Lösung wurde viel Wasser zugesetzt und in einer dem Siedepunkt nahen Temperatur der Weingeist verjagt. Aus der braunen, alkalischen Flüssigkeit setzte sich eine weisse Substanz ab, die auf einem Filter gesammelt, mit Kalilösung gewaschen und noch nass vom Filter genommen und in verdünnte Salzsäure eingetragen wurde. Während das Kali durch die Salzsäure ausgezogen wurde, schied sich die organische Substanz in weissen, käsigen Flocken aus. Sie wurden auf einem Filter mit Wasser gewaschen, noch feucht vom Filter in ein Gefäss gebracht und mit Aether geschüttelt, worin sich unter Abscheidung einiger bräunlicher Flocken alles löste. Die farblose Lösung wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Es bleibt ein rein weisser Rückstand, der sich in Alkohol viel weniger löst, als in Aether. Durch Behandeln mit einer unzureichenden Menge Alkohol wurde ein Theil der Substanz gelöst, während ein anderer Theil ungelöst blieb. Durch Abfiltriren der Lösung und Verdunsten im Wasserbade wurde der gelöste Theil gewonnen. Beide Theile wurden analysirt.

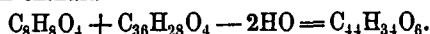
I. 0,1976 von dem ungelösten Antheil gaben bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet 0,568 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

II. 0,1899 von dem gelösten Antheil gaben bei 120° C. getrocknet 0,5455 Kohlensäure und 0,1794 Wasser.

		Ber.	I.	II.
C <sub>36</sub>	216	78,26	78,39	78,34
H <sub>28</sub>	28	10,15	10,18	10,49
O <sub>4</sub>	32	11,59	11,43	11,17
	276	100,00	100,00	100,00



Die Substanz  $C_{36}H_{28}O_4$  unterscheidet sich von dem Caïncetin =  $C_{44}H_{34}O_6$  durch ein Aequivalent des Buttersäureradicals, das Letzteres an der Stelle von einem Aequivalent Wasserstoff enthält.



Das nascirende Alkali hat aus dem Caïncetin ein Aequivalent Butyryl herausgenommen und ein Aequivalent Wasserstoff ist dafür eingetreten. Aus dem Caïncetin wird somit unter diesen Verhältnissen kein wasserstoffreicherer oder sauerstoffärmerer Körper gebildet. Wie der Vergleich der Zusammensetzung des Caïncin und des durch Natriumamalgam daraus gebildeten Products zeigt, hat eine Entziehung von Sauerstoff durch den nascirenden Wasserstoff stattgefunden. Dieser Sauerstoff muss also dem Kohlehydrat entzogen worden sein, mit dem das Caïncetin in dem Caïncin verbunden ist. Die Untersuchung dieses Products werde ich später nachtragen, es muss dem Mannitan gleich zusammengesetzt sein. Es sind in dem Caïncin offenbar zwei verschiedene Kohlehydrate an das Caïncetin gebunden, wovon das Eine durch den nascirenden Wasserstoff angegriffen wird, das Andere nicht.

Was die Producte unvollkommener Spaltung anbelangt, die früher beschrieben wurden, so lassen sie sich als Gemische von Caïncetin mit der Verbindung von Caïncetin mit einem Aequivalent Zucker ansehen. Sie entsprechen der Formel  $C_{100}H_{78}O_{22} = C_{44}H_{34}O_6 + C_{56}H_{44}O_{16}$ . Es ist aber  $C_{56}H_{44}O_{16} + 2HO = C_{44}H_{34}O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}$ .

		Ber.	Gef.
$C_{100}$	600	70,26	70,16
$H_{78}$	78	9,13	8,95
$O_{22}$	176	20,61	20,87
	854	100,00	100,00

Was die Entstehung des Caïncin in der Chiococca anbelangt, so erinnere ich daran, dass wie ich und Hlasiwetz gefunden haben, das Caïncin neben Kaffeegerbsäure in der Pflanze vorkommt. Die Kaffeegerbsäure ist nach Hlasiwetz die Verbindung der Kaffeesäure =  $C_{16}H_8O_8$  mit einer Zuckerart die dem Mannitan gleich zusammengesetzt ist. Wie in



der Rosskastanie aus  $C_{18}H_6O_8$  (Aesculetin) das Aescigenin  $C_{24}H_{20}O_4$  entsteht, so muss auch die Kaffeesäure  $C_{18}H_8O_8$  als das Material zur Bildung des Caïneigenin  $C_{28}H_{24}O_4$  bestimmt werden.

Ich hoffe bald auch über das Saponin Näheres mittheilen zu können.

---

#### IV.

#### Ueber Neurin und Sinkalin.

Von

Prof. A. Claus und Dr. C. Keesé.

Das Sinkalin, das von von Babo und Hirschbrunn\*) als ein Zersetzungsproduct des Sinapins entdeckt worden ist, stimmt seiner chemischen Zusammensetzung nach mit dem Neurin, dessen Identität mit dem Cholin von Dybkowski\*\*) nachgewiesen wurde und über dessen Constitution die interessanten Untersuchungen Baeyer's\*\*\*) neuerdings Aufschluss gegeben haben, ziemlich nahe überein. Auf Veranlassung von Babo's haben wir vorläufige Versuche angestellt, um die Beziehungen dieser beiden Basen zu einander näher zu studiren.

Bei der Darstellung des Neurins haben wir zunächst gefunden, dass die von Dybkowski a. a. O. beschriebene Methode keine besonders günstigen Resultate liefert: einmal weil die Trennung des ätherischen Auszugs von der zerkleinerten, mit Wasser angerührten Hirnmasse nur sehr langsam und unvollständig erfolgt, dann aber namentlich, weil bei längerer Berührung der Gehirnsubstanz mit Wasser und Aether eine Verminderung in der Ausbeute an Neurin bewirkt wird. Wir haben es bei weitem vortheilhafter gefunden, ein Gemisch von etwa gleichen Volumina Alkohol und Aether zur Extraction anzuwenden, wobei es möglich ist, schon nach einigen Stunden die klare Lösung von der coagulirten Masse

---

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 84, 10.

\*\*) Dies. Journ. 100, 151.

\*\*\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 142, 322.