

28. Beiträge zur Kenntnis des Ostruthins.

Von Dr. August Jassoy-Frankfurt a. M.

(Eingegangen den 15. VII. 1890.)

Schon im Jahre 1831 wurde ein Bitterstoff der Meisterwurz, höchst wahrscheinlich das heutige Ostruthin, von Apotheker Osann in Jena in krystallisiertem Zustand erhalten, und zwar durch Extraktion des zerkleinerten Wurzelstockes mit Äther.

Die so gewonnenen Krystalle sandte der Entdecker an Wackenroder, welcher seine Untersuchung im Archiv XXXVII 341—359 niederlegte.

Ein Auszug aus dieser Arbeit ist auch in Buchner's¹ Repertorium für die Pharmacie, Band 41, enthalten und in demselben Werk, Band 56, gelegentlich einer Arbeit von Keller² über das Imperatoriarrhizom, noch einmal abgedruckt. Wackenroder bezeichnet die erhaltenen Krystalle als spitze Rhomboëder, deren Seitenkantenwinkel dem Augenmaße nach etwa 120° und 60° betragen.

Diese Beschreibung paßt auf das später von Gorup-Besanez erhaltene Ostruthin, wenn auch genauere Messungen dieses Bitterstoffes die scheinbar rhombischen Krystalle als dem triklinen Krystallsystem zugehörig erwiesen und stumpfe Kantenwinkel von 105, 107 und 108° ergaben. Ferner konstatierte Wackenroder, daß der von Osann gewonnene Körper, welchen er Imperatorin nannte, stickstofffrei sei. Die weitere Untersuchung Wackenroder's, welche sich hauptsächlich auf das Verhalten des Bitterstoffes gegen Lösungsmittel, gegen Alkalien und Säuren, beschränkte, läßt sich ebensowohl auf Ostruthin als auf Peucedanin beziehen.

Franz Döbereiner³ war der Erste, welcher den neuen Bitterstoff der Elementaranalyse unterwarf und auf Grund derselben ihm die Formel $C_{24}H_{24}O_5$ zuerteilte. Wagner⁴ in Nürnberg, dessen Arbeit in Erdmann's Journal abgedruckt ist, glaubte aus den bisherigen Angaben über Imperatorin und Peucedanin folgern zu dürfen, daß beide Bitterstoffe identisch seien, obwohl die bei den Elementaranalysen

¹ Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. 41, p. 216 bis 230.

² Buchner's Repert. f. Pharm. Bd. 56, p. 318.

³ Annalen d. Chemie u. Pharm. XXVIII, p. 288.

⁴ Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie 1854, Bd. 62, p. 275 bis 282.

des Peucedanins erhaltenen prozentischen Werte sich sehr beträchtlich von denen des Imperatorins unterscheiden. Wagner will ferner, wie früher Wackenroder, nur aus alter Imperatoriawurzel einen Bitterstoff erhalten haben, während kräftig riechende, frische Wurzeln stets nur klebrige Massen ohne Spuren von Krystallisation geliefert hätten. Er schließt hieraus, daß das in den frischen Wurzeln in großer Menge enthaltene ätherische und fette Öl bei der Bildung des Imperatorins mitwirkt. Diese Beobachtung könnte jedoch auch damit erklärt werden, daß das schwer zu beseitigende Öl, welches ein gutes Lösungsmittel des Bitterstoffs ist, das Auskrystallisieren desselben verhindert, zumal Gorup-Besanez zwanzig Jahre später gerade aus jungen Wurzeln reichliche Mengen eines krystallisierten Bitterstoffes erhalten hat. Die beiden von Wagner ausgeführten Elementaranalysen seines Imperatorins lassen dasselbe allerdings als ein unreines Peucedanin erkennen.

Auffallend bleibt, daß weder Gorup-Besanez, noch ich Peucedanin aus dem Imperatoriarrhizom erhielten, sondern daß statt desselben stets nur der von Gorup-Besanez Ostruthin genannte Bitterstoff auskrystallisierte. Nur in einem einzigen Falle¹ wurde von Heut neben dem Ostruthin noch ein anderer Bitterstoff, aber nicht Peucedanin, sondern das sog. Oxypeucedanin Erdmann's nachgewiesen.

Im Jahre 1874 hatte Gorup-Besanez² mit der Wiederaufnahme der Untersuchung des Bitterstoffes der Imperatoria Ostruthium begonnen. Nach einer vorläufigen Mittheilung, welche in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft abgedruckt ist, erschien bald eine umfangreiche Arbeit des genannten Autors über das Ostruthin³.

Ich habe das Ostruthin auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. E. Schmidt einer erneuten Untersuchung unterworfen, um im Anschluß an die von mir über das Peucedanin ausgeführten Versuche⁴ einestheils die Frage zu entscheiden, ob in dem Imperatoriarrhizom Peucedanin enthalten ist oder nicht, andernteils um die in der Litteratur vorhandenen Angaben über das Ostruthin zu ergänzen, bezüglich zu berichtigen.

¹ Heut, Annalen d. Chemie u. Pharm. 176, 70 bis 81.

² Gorup-Besanez, Ber. d. d. chem. Ges. 7, 564.

³ Gorup-Besanez, Annalen d. Chemie u. Pharm. (1876) 183, 321 bis 343.

⁴ Inaug.-Dissert. Marburg 1890.

Die Hauptresultate der Arbeit von Gorup-Besanez werde ich den von mir erhaltenen Werten in den betreffenden Abschnitten entgegenstellen. Auch habe ich den von Gorup-Besanez gewählten Namen beibehalten, um so eine Verwechslung mit dem Peucedanin, welchem das Ostruthin in seinem Verhalten und in seiner Zusammensetzung völlig unähnlich ist, welche aber durch die für beide Bitterstoffe gebrauchte Bezeichnung Imperatorin herbeigeführt werden könnte, unmöglich zu machen.

a) Darstellung und Eigenschaften des Ostruthins.

Das Ostruthin bezog ich teils als solches von der Firma Trommsdorff in Erfurt, teils stellte ich es nach dem von Gorup-Besanez genau beschriebenen Verfahren aus Imperatoriarrhizomen selbst dar. Zur Gewinnung des Ostruthins hatte Gorup-Besanez junge Rhizome verwendet. Ich selbst benutzte ältere Wurzelstücke, um zu sehen, ob der gleiche Bitterstoff sich auch in diesen fände.

Durch ein Mißverständniß erhielt ich zunächst an Stelle alter, mehrjähriger, alte, d. h. lange gelagerte Rhizome. Auch letztere wurden auf Bitterstoff verarbeitet. Einen Teil des Ausgangsmaterials, von welchem die eine Sendung von F. A. Büdingen in Frankfurt a. M., die zweite von Wilhelm Kathe in Halle bezogen war, behandelte ich übrigens nicht nach dem Verfahren von Gorup-Besanez, sondern kochte die zerkleinerten Rhizome direkt mit einem Gemische von drei Teilen Äther und einem Teil Petroläther unter Anwendung eines Rückflußkühlers aus. Die Auszüge wurden nach dem Abdestillieren des Äthers und Petroläthers zur Honigkonsistenz eingedickt und zur Krystallisation in flachen Schalen bei Seite gestellt. Erst nach Monaten schied sich eine, dann allerdings sehr reichliche Menge von Krystallen aus. Im allgemeinen scheint aber die vorherige Digestion der Rhizome mit Alkohol, welche Gorup-Besanez vorschreibt, zweckmäßiger zu sein.

Die nach dem Verfahren von Gorup-Besanez erzielten weingeistigen Auszüge wurden gesammelt, durch Destillation möglichst vom Alkohol befreit und das restierende, dünne Extrakt mit Äther und Petroläther so lange ausgekocht, bis die Masse pflasterartig zähe wurde. Die Auszüge, von einem harzartigen Bodensatze, welcher sich auf Zusatz von weiterem Petroläther ausgeschieden hatte, abgessen,

zeigten sich, in flachen Schalen der Krystallisation überlassen, alsbald von reichlichen Krystallmengen durchsetzt, welche durch Aufstreichen auf ungebrannte Thonteller von dem größten Teile der sie umschließenden Harz- und Fettmasse getrennt werden konnten. Den so erhaltenen Rohbitterstoff durch Umkrystallisieren aus Äther zu reinigen, wollte nicht gelingen. Auch durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung konnte derselbe nicht völlig rein erhalten werden. Zwar fielen haarfeine, sehr rein aussehende Krystalle aus, aber in größerer Menge zeigten dieselben eine deutlich gelbe Farbe, und beim Umkrystallisieren aus Äther bildeten sich gelblich gefärbte, derbe Krystalle. Sehr rasch gelang dagegen die völlige Reinigung, als der Bitterstoff in Alkohol, dem Kalihydrat zugesetzt worden war, gelöst und durch Übersäuern mit Essigsäure, oder noch besser durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, wieder gefällt wurde.

Durch Kombination dieses Verfahrens mit dem Umkrystallisieren aus Äther unter Verwerfung der Mutterlauge konnten rasch absolut farblose Krystalle erhalten werden. Alle Krystallisationen aus Äther zeigten den von Gorup-Besanez genau beschriebenen, scheinbar rhombischen Habitus. Auch die nur zweimal an jedem Krystall auftretende schmale Fläche, sowie die selten vorkommende Eckabstumpfung wurde wiederholt beobachtet. Die gleiche, vom Peucedanin scharf unterschiedene, charakteristische Krystallform hatte auch das Ostruthin der Sammlung des chemisch-pharmaceutischen Instituts zu Marburg, sowie der von Trommsdorff in der Menge von 100 g bezogene, als Imperatorin bezeichnete Bitterstoff sowie endlich diejenigen Krystalle, welche ich aus alten, lang gelagerten Imperatoriarrhizomen durch direkte Extraktion mit Äther und Petroläther erhalten hatte.

Die verschiedenartigen, von mir verarbeiteten Imperatoriarrhizome lieferten sämtlich nur ein und denselben Bitterstoff, nämlich die von Gorup-Besanez als Ostruthin bezeichnete Verbindung. Peucedanin konnte aus den von mir untersuchten Imperatoriarrhizomen nicht isoliert werden.

Den Schmelzpunkt des Ostruthins giebt Gorup-Besanez zu 115° C., den Erstarrungspunkt zu 91° C. an. Ich selbst fand einen, ein wenig höheren Schmelzpunkt, nämlich 119° C. Den Erstarrungspunkt konnte ich überhaupt nicht bestimmen, da das Erstarren äußerst unregelmäßig eintrat. Gewöhnlich fiel dasselbe zwischen die Temperaturgrenzen 95—80° C., oft aber erstarrte der geschmolzene Bitterstoff erst

nach Tagen. Wurde dann der Schmelzpunkt aufs neue bestimmt, so zeigte sich derselbe wieder bei 118—119° C.

Über die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform etc. und die hierbei auftretenden Fluoreszenzerscheinungen hat bereits Gorup-Besanez berichtet. Namentlich in Äther ist das Ostruthin sehr leicht und reichlich löslich. Von Kalilauge, Natronlauge, schwieriger von Ammoniak wird das Ostruthin mit prächtiger Fluorescenz gelöst. Verdünnte Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden aus diesen Lösungen, wie erwähnt, Ostruthin unverändert wieder aus. Reines Ostruthin ist farb-, geruch- und geschmacklos. Zerrieben stellt dasselbe ein weißes, sehr elektrisches Pulver dar. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt das Ostruthin unter Aufblähen mit leuchtender Flamme; die zurückbleibende Kohle ist leicht verbrennlich. Im Reagenzglas erhitzt, verkohlt der Bitterstoff unter Entwicklung balsamisch riechender Dämpfe.

Schmelzendes Ätzkali verwandelt das Ostruthin in Resorcin, unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure und Buttersäure, doch bemerkt Gorup-Besanez, daß die Ausbeute an Resorcin eine sehr geringe sei. Weingeistige Auflösungen von Bleizucker, Eisenchlorid, Sublimat und Silbernitrat fällen alkoholische Lösungen von Ostruthin nicht.

Ein Versuch, nach der Zeisel'schen Methode¹ durch Jodwasserstoff wie bei dem Peucedanin Oxmethylgruppen abzuspalten, fiel negativ aus; das Ostruthin enthält demnach keine derartige Gruppe.

Ostruthin von verschiedenster Abstammung, unter Anwendung von Kupferoxyd und Sauerstoff der Elementaranalyse unterworfen, ergab Zahlen, welche mit den von Gorup-Besanez erhaltenen nicht übereinstimmen. Selbst von denjenigen Analysen meines Vorgängers, welche die niedrigsten Kohlenstoffwerte ergeben hatten, differieren meine Zahlen noch um fast ein halbes Prozent, meist sogar um mehr.

1. 0,3187 g Ostruthin gaben 0,2111 g H₂O und 0,8884 g CO₂.
2. 0,2488 g gaben 0,1655 g H₂O und 0,6939 g CO₂.
3. 0,2191 g gaben 0,1410 g H₂O und 0,6082 g CO₂.
4. 0,2166 g gaben 0,1380 g H₂O und 0,6019 g CO₂.
5. 0,3618 g gaben 0,2406 g H₂O und 1,0120 g CO₂.
6. 0,2826 g gaben 0,1832 g H₂O und 0,7871 g CO₂.
7. 0,4377 g gaben 0,2882 g H₂O und 1,2210 g CO₂.
8. 0,3797 g gaben 0,2458 g H₂O und 1,0598 g CO₂.

¹ Zeisel, Monatsber. f. Chemie 1885, 989.

Gefunden von									
Döbereiner					Wagner				
Imperatorin: $C_{24}H_{24}O_5$					Imperatorin: $C_{12}H_{12}O_8$				
I.					I.		II.		
C	73,82				C	70,06		70,21	
H	6,15				H	6,19		6,48	
Gorup-Besanez									
Ostruthin: $C_{14}H_{17}O_2$									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Berechnet:
C	77,52	76,60	76,65	77,05	77,30	76,99	77,18	77,29	77,42
H	7,95	7,85	7,75	8,28	7,97	8,09	7,92	7,81	7,83
Gefunden von mir:									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel:
C	76,02	76,06	75,71	75,79	76,28	75,96	76,08	76,12	76,01
H	7,36	7,39	7,15	7,08	7,39	7,20	7,32	7,19	7,25
Berechnet:									
C_{18}	76,06				$C_{18} = C_{12}$	75,79			
H_{20}	7,04				$H_{21} = H_{14}$	7,36			
O_3	16,90				$O_3 = O_2$	16,85			

Gorup-Besanez nimmt als einfachsten Ausdruck der von ihm erhaltenen Verbrennungsergebnisse für das Ostruthin die empirische Formel $C_{14}H_{17}O_2$ an, eine Formel, welche aber mindestens verdoppelt zu schreiben ist, da sie sonst dem Gesetze der paaren Atomzahlen nicht entspricht.

Teilweise lassen sich übrigens auch die von ihm gefundenen Zahlen auf die empirischen Formeln $C_{19}H_{22}O_3$ (Verbr. II und III) und $C_{20}H_{24}O_3$ (Verbr. IV, VI und VII) beziehen; ebenso können, wie ich hier vorausschicken will, auch die bei der Elementaranalyse des Acetylostruthins von Gorup-Besanez gewonnenen Werte durch die Formeln

$C_{19}H_{21}(C_2H_3O)O_3$ und $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)O_3$ erklärt werden.

Ich selbst bezog meine Verbrennungsergebnisse auf eine empirische Formel $C_{18}H_{20}O_3$, obgleich einige derselben auch auf eine um ein Wasserstoffatom reichere Formel berechnet werden konnten, da die Elementaranalysen des acidilierten Bitterstoffs sehr wohl mit ersterer Formel, nicht aber mit der Formel $C_{12}H_{14}O_2$ in Einklang zu bringen waren.

b) Darstellung und Eigenschaften von acidiliertem Ostruthin.

Da die Verbrennungswerte des reinen Ostruthins einen völlig genügenden Anhalt zur Bestimmung der empirischen Formel desselben

nicht boten, so war ich zunächst bestrebt, durch Einführung von Säureresten für die theoretische Berechnung günstigere Verbindungen zu erhalten.

Dargestellt wurde:

Acetyl-
Propionyl-
Isobutyryl-
und Benzoyl-Ostruthin.

1. Acetylostruthin.

Die erstere dieser Verbindungen, das Acetylostruthin, ist bereits von Gorup-Besanez dargestellt und analysiert worden. Der Versuch, Benzoylostruthin zu erhalten, war Gorup-Besanez dagegen mißglückt.

Um Acetylostruthin zu erhalten, wurden 3 g Ostruthin mit einem großen Überschufs (10 g) Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 120 bis 130° C erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine fast farblose, klare Flüssigkeit. Beim Öffnen war nicht der geringste Druck vorhanden. In Wasser ausgegossen, sank der flüssige Rohrinhalt in Gestalt ölartiger Tropfen unter, verwandelte sich aber alsbald in weisse, harte Massen, welche mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen wurden.

Nach dem Auspressen und Trocknen zwischen Fließpapier wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert.

Auf diese Weise erhielt ich sehr rasch ein reines Acetylostruthin in Gestalt rein weißer, fettig glänzender Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 81° C bestimmt wurde. Gorup-Besanez giebt 78° C an.

Der Erstarrungspunkt war nicht genau zu ermitteln, da das Erstarren meist erst nach längerer Zeit eintrat. Auf's neue geschmolzen, zeigte sich der Schmelzpunkt unverändert. Die Elementaranalyse ergab die Substanz als Monoacetylostruthin, trotzdem ein großer Überschufs von Acetanhydrid angewendet worden war.

Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt.

1. 0,2892 g Acetylostruthin gaben 0,7802 g CO₂ und 0,1727 g H₂O.
2. 0,3411 g gaben 0,9209 g CO₂ und 0,2155 g H₂O.

Gefunden von Gorup-Besanez:

	I.	II.	III.
C	73,76	74,06	74,42
H	7,40	7,30	7,48

Berechnet für:

C ₁₄ H ₁₆ (C ₂ H ₃ O) ₂
C 74,13
H 7,33

Gefunden von mir:			Berechnet für:	
	I.	II.	$C_{18}H_{19}(C_2H_3O)_3$	
C	73,58	73,63	C	73,61
H	6,63	7,02	H	6,74

Gegen Lösungsmittel verhält sich das Acetylostruthin analog dem Ostruthin selbst. Alkalien spalten beim Kochen Essigsäure ab. Durch Einwirkung von Acetylchlorid kann Acetylostruthin nicht erhalten werden, da die bei der Umsetzung frei werdende Salzsäure das Acetylostruthin in harzartige, schmierige Massen überführt. Ebenso ungünstig wirken natürlich die Chloride anderer Säuren, wie Group-Besanez bei der Darstellung von Benzoylostruthin erfahren mußte.

2. Propionylostruthin.

Um Propionylostruthin zu erhalten, genügte schon ein zweistündiges Erhitzen von Ostruthin mit überschüssigem Propionsäureanhydrid auf $100^{\circ} C$. in der Druckflasche. Bei der gleichen Behandlung des Ostruthins mit Acetanhydrid war der größte Teil des Bitterstoffes wieder unverändert auskrystallisiert, so daß ich bei dem Ostruthin die von Hlasiwetz-Weidel bei dem Oreoselon beobachtete Regel befolgt sah, daß die höheren Homologen der Fettsäuren proportional dem steigenden Kohlenstoffgehalt leichter in das Molekül des Bitterstoffes eintreten. Reinigung und Umkrystallisation des Rohproduktes wurde genau wie bei dem Acetylostruthin vorgenommen. Aus Alkohol resultierten, je nach Konzentration, weiße, glänzende Blättchen oder zu Büscheln gestellte, oft über Centimeter lange Nadeln; aus Äther Täfelchen, die durch Abstumpfung zweier gegenüberliegender Ecken die Gestalt unregelmäßiger, sechseckiger Blättchen annahmen. Der Schmelzpunkt lag bei $99-100^{\circ} C$.

0,2152 g Propionylostruthin gaben 0,5831 CO_2 und 0,1366 H_2O .

Berechnet:		Gefunden:	
$C_{18}H_{19}O_8(C_3H_5O)$			
C	74,12 Proz.	C	73,90 Proz.
H	7,06 „	H	7,05 „

3. Isobutyrylostruthin.

Drei Gramm Ostruthin wurden mit zehn Gramm Isobuttersäureanhydrid zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf $150^{\circ} C$. erhitzt.

Die goldgelbe Lösung erstarrte beim Schütteln zu einer weißen Krystallmasse, welche die ganze Mutterlauge in sich aufzog. Ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten perlmutterglänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 81° C. bestimmt wurde.

0,3322 g Isobutyrylostruthin gaben 0,9071 g CO_2 und 0,2187 g H_2O .

Berechnet:		Gefunden:	
$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3 (\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$			
C	74,57 Proz.	C	74,47 Proz.
H	7,34 „	H	7,31 „

4. Benzoylostruthin.

4 g Ostruthin, gemischt mit 4 g Benzoesäureanhydrid, wurden im zugeschmolzenen Rohre vier bis sechs Stunden lang auf $150\text{--}180^{\circ}$ C. erhitzt. Beim Erkalten des Rohres erstarrte der Inhalt desselben zu einer weißen, krystallinischen Masse, welche in einem geräumigen Becherglase mit Wasser ausgekocht wurde. Das Waschwasser wurde heiß abfiltriert und das Verfahren mehrmals wiederholt, um die entstandene Benzoesäure gänzlich zu entfernen. Die zurückbleibende Masse wurde zwischen Fliesspapier getrocknet und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Je nach der Konzentration des Alkohols bildeten sich weiße Krystallblättchen oder verfilzte, atlasglänzende Nadeln.

Der Schmelzpunkt wurde zu 93° C. bestimmt.

0,2142 g Benzoylostruthin gaben 0,6049 g CO_2 und 0,1222 g H_2O .

Berechnet:		Gefunden:	
$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3 (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$			
C	77,32 Proz.	C	77,02 Proz.
H	6,19 „	H	6,34 „

Die höheren Homologen des Acetylostruthins auf die Weise herzustellen, daß zu einem Gemisch aus fein gepulvertem Bitterstoff mit dem betreffenden Säureanhydrid einige Tropfen konzentrierter H_2SO_4 oder Säurechlorid zugebracht wurden, gelang nur unvollständig, während diese einfache Methode¹ bei anderen Bitterstoffen, z. B. dem Aloin, sehr gute Resultate giebt.

¹ Eme Groenewold, Inaug.-Dissert. Beiträge zur Kenntnis des Aloins. Marburg 1889.

c) Salzsaures Ostruthin.

Hatten die Verbrennungen des Ostruthins und des acidilierten Ostruthins Prozentzahlen ergeben, welche von den von Gorup-Besanez erhaltenen mehr oder weniger stark abweichen und mich daher zur Aufstellung einer neuen, empirischen Ostruthinformel veranlaßt hatten, so mussten diese Abweichungen besonders große Dimensionen bei dem Salzsäureadditionsprodukt annehmen, welches Gorup-Besanez zuerst dargestellt und auf die Formel $C_{14}H_{17}O_2 \cdot HCl$ bezogen hatte. Nach dieser Formel nämlich mußte der Ostruthinchlorwasserstoff theoretisch 14 Proz. Chlor enthalten; war dagegen das Ostruthin der von mir aufgestellten Formel $C_{18}H_{20}O_3$ gemäß zusammengesetzt, so mußte die Chlorbestimmung des Chlorwasserstoffadditionsproduktes, falls auf ein Molekül Ostruthin ein Molekül Salzsäure kam, nur 11,07 Proz., falls auf 1 Molekül Ostruthin aber 2 Moleküle Salzsäure kamen, 19,88 Proz. Chlor ergeben.

Bei der Darstellung des Ostruthinchlorwasserstoffes verfuhr ich zunächst genau nach den Angaben von Gorup-Besanez. In eine ziemlich konzentrierte, alkoholische Lösung von Ostruthin wurde trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung geleitet; die Lösung färbte sich hierbei unter Erwärmung bräunlich und verlor ihre Fluoreszenz. Sobald die Flüssigkeit völlig gesättigt war, das eingeleitete Salzsäuregas also in dichten Nebeln entwich, unterbrach ich die weitere Zuführung desselben und ließ die saure Lösung einige Stunden bedeckt in der Kälte stehen. Nach dieser Zeit hatte sich ein dicker, weißer Krystallbrei gebildet; die braune Mutterlauge wurde von diesen Krystallen durch die Wasserstrahlpumpe möglichst vollständig abgesaugt, die Krystallmasse mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier gepreßt, in Äther gelöst, filtriert und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zurück blieb eine warzige, schneeweiße, an der Glaswand strahlig krystallinische Masse, welche aber selbst durch oft wiederholtes Umkrystallisieren nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden konnte.

Die alkoholische Lösung zeigte, besonders wenn dieselbe stark verdünnt war, blaue Fluoreszenz. Der Schmelzpunkt der im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle lag bei $112^{\circ} C.$, doch trat schon bei $70^{\circ} C.$ starkes Sintern und deutlich wahrnehmbare Salzsäureentwicklung ein. Ein Teil des erhaltenen Präparates, im Trocken-

schränke auf 40—50° C. erhitzt, entwickelte freie Salzsäure, wie durch den Geruch sowie durch einen darüber gehaltenen, mit Ammoniak befeuchteten Glasstab leicht erkannt werden konnte.

Da Gorup-Besanez nicht erwähnt, nach welcher Methode er die Chlorbestimmungen im Ostruthinchlorwasserstoff gemacht, so glaubte ich zunächst der sicheren Carius'schen Methode den Vorzug geben zu müssen; direkte Chlorbestimmungen, welche ich aber nebenbei ausführte, stimmten mit den nach Carius erhaltenen völlig überein, ein weiteres Zeichen, wie leicht zersetzlich der Ostruthinchlorwasserstoff ist.

1. 0,1838 g Ostruthinchlorwasserstoff nach Carius Methode gaben 0,1170 g AgCl.

2. 0,2136 g gaben 0,1345 g AgCl.

3. 0,1994 g, direkt bestimmt, gaben 0,1265 g AgCl.

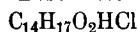
4. 0,3041 g Substanz, mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, gaben: 0,7073 g CO₂ und 0,1726 g H₂O.

Diese Resultate waren weder mit den von Gorup-Besanez, noch auch mit den von mir bei den Verbrennungen des reinen und des acidilierten Bitterstoffs erhaltenen Werten in Einklang zu bringen.

Gefunden von Gorup-Besanez:

	I.	II.	III.	IV.
C	66,94	66,27	—	—
H	7,69	7,47	—	—
Cl	—	—	13,68	14,23

Berechnet:



C 66,27

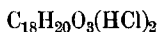
H 7,10

Cl 14,00

Gefunden von mir:

	I.	II.	III.	IV.
C	63,4	—	—	—
H	6,3	—	—	—
Cl	—	15,7	15,5	15,7

Berechnet:



C 60,50

H 6,16

Cl 19,88

Da der Chlorgehalt trotz genauer Einhaltung der Vorschrift von Gorup-Besanez, um etwa 1,5 Proz. höher gefunden worden war, als die höchste der von Gorup-Besanez erhaltenen zwei Analysen angab, letztere Analysen aber wieder um mehr als 0,5 Proz. unter einander differierten, da ferner schon Temperaturen von 40—50° C. stark zersetzend auf das Präparat eingewirkt hatten und da endlich Gorup-Besanez die dem Ostruthinchlorwasserstoff entsprechenden Brom- und Jodwasserstoffadditionsprodukte nicht hatte darstellen können, weil dieselben sich schon beim Auswaschen und Abpressen der Mutterlaugen

zersetzten, so lag die Vermutung nahe, daß auch die Chlorwasserstoffverbindung des Ostruthins eine sehr lockere sein müsse.

Bei einem zweiten Versuch wurde deshalb das Salzsäuregas in auf Null Grad abgekühlte alkoholische Ostruthinlösung geleitet, um so der Selbsterwärmung bei der chemischen Umsetzung vorzubeugen; sonst wurde wie oben verfahren. Wieder wurden nur krystallinisch strahlige Massen, nicht dagegen gut ausgebildete, grössere Krystalle erhalten.

1. 0,3301 g Substanz nach Carius gaben 0,2391 g AgCl = 17,91 Proz. Chlor.

2. 0,1684 g direkt bestimmt, gaben 0,1213 g AgCl = 17,81 Proz. Chlor.

3. 0,3924 g, mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,8804 g CO₂ = 61,18 Proz. C und 0,2163 g H₂O = 6,12 Proz. H.

Auch diese Resultate wichen noch weit von den für ein Dichloradditionsprodukt der Formel C₁₈H₂₀O₃ · 2HCl berechneten Werten ab, bestätigen aber durch den steigenden Chlorgehalt die Vermutung, daß die Verbindung des Ostruthins mit der Salzsäure eine sehr labile sei.

Um daher spaltende Einflüsse, zu welchen namentlich selbst sehr geringe Erwärmung offenbar gerechnet werden mußte, so weit als möglich fern zu halten, wurde bei einem dritten Darstellungsversuch wie folgt verfahren:

Ostruthin wurde in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und durch Einstellen des Gefäßes in schmelzenden Schnee zunächst auf Null Grad abgekühlt. In diese Lösung leitete ich zur Vermeidung jeder Erwärmung trocknes, gleichfalls auf den Gefrierpunkt des Wassers abgekühltes, Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein.

Da die Ostruthinlösung einigermaßen konzentriert war, so fiel der in Alkohol schwerer lösliche Ostruthinchlorwasserstoff alsbald in krystallinischen Massen aus.

Die Umsetzung schien diesmal nahezu quantitativ zu verlaufen, wenigstens färbte sich die alkoholische Lösung nicht dunkel wie sonst. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt und die Mutterlauge abgesaugt, dann wurde mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Zuletzt verdrängte ich das Wasser durch Alkohol, den Alkohol aber durch Äther, Operationen, welche sehr gut gelangen, da der Ostruthinchlorwasserstoff in diesen beiden Lösungsmitteln in der Kälte nur wenig löslich ist. Einige der so erhaltenen,

fast trocknen Krystalle setzte ich im Exsiccator einer sehr starken Luftverdünnung aus, um dieselben möglichst rasch trocken zu erhalten. Trotz dieser Vorsicht konnte beim Öffnen des Exsiccators freie Salzsäure nachgewiesen werden, auch hatte das Gewicht der Substanz abgenommen. Dennoch wurde mit dieser Substanz eine Chlorbestimmung und eine Verbrennung ausgeführt.

0,3732 g gaben 0,2796 g AgCl = 18,5 Proz. Chlor.

0,1397 g gaben 0,3118 g CO₂ = 60,87 Proz. C und 0,0825 g H₂O = 6,56 Proz. H.

Der Rückstand, in einem nicht evakuierten Exsiccator mehrere Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt, zeigte auffallenderweise nach dieser Zeit keine weitere Gewichtsabnahme.

Ein anderer Teil des Ostruthinchlorwasserstoffes, nachdem derselbe gleichfalls ausgewaschen, das Wasser durch Alkohol und der Alkohol durch Äther verdrängt worden war, wurde, in Filtrierpapier eingeschlagen, zwischen porösen Thonplatten stark gepresst und der Pressrückstand nur noch eine Nacht in den Exsiccator gebracht. Auch mit dieser Substanz wurden einige Bestimmungen ausgeführt.

1. 0,2976 g gaben 0,6573 g CO₂ = 60,23 Proz. C und 0,1656 g H₂O = 6,18 Proz. H.

2. 0,3655 g lieferten 0,2787 g AgCl = 18,8 Proz. Chlor.

3. 0,2046 g lieferten 0,1548 g AgCl = 18,7 Proz. Chlor.

Ein dritter Teil endlich wurde aus Äther und Chloroform umkrystallisiert. Ich erhielt hierbei gut ausgebildete, wavellit-ähnliche Krystallsterne von der Größe eines halben Markstückes.

Die Krystalle entwickelten Chlorwasserstoff und färbten sich allmählich gelblich.

Fasst man die erhaltenen Resultate zusammen, so zeigt sich eine entschiedene Annäherung an die durch theoretische Berechnung zum voraus bestimmten Werte des Ostruthindichlorwasserstoffes meiner Formel, wenn auch eine völlige Übereinstimmung leider nicht erlangt werden konnte.

	Gefunden:					Berechnet:
	I.	II.	III.	IV.	V.	C ₁₈ H ₂₀ O ₃ (HCl) ₂
C	60,87	—	60,23	—	—	C 60,50
H	6,56	—	6,18	—	—	H 6,16
Cl	—	18,5	—	18,8	18,7	Cl 19,88

War durch diese Resultate die Existenz eines Dichlorwasserstoffostruthins bewiesen, so lag die Vermutung nahe, daß außer dem leicht zersetzlichen $C_{18}H_{20}O_3 \cdot 2HCl$ möglicherweise ein beständigerer Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3 \cdot HCl$ dargestellt werden könnte.

Um eine derartig zusammengesetzte Substanz zu erhalten, wurde ein Teil des Diadditionsproduktes längere Zeit auf $100^{\circ}C$. erhitzt. Unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung entstand eine harzartige Masse, welche nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Ähnliche klebrige Zersetzungsprodukte resultierten, wenn Ostruthinchlorwasserstoff mit Wasser gekocht oder die weingeistige Lösung desselben zum Kochen erhitzt wurde. Eine Probe endlich, die im Trockenschranke auf $60^{\circ}C$. erhitzt worden war, so lange eine Gewichtsabnahme erfolgte, löste sich zwar teilweise, unter Hinterlassung lockerer, amorpher Massen, in Äther, aber die ätherische Lösung schied kein krystallisiertes Präparat aus und die Halogenbestimmung desselben ergab nur noch 8,6 Proz. Chlor.

0,3729 g Substanz gaben 0,1298 g $AgCl$.

d) Bromierung von Ostruthin.

Zur Bromierung von Ostruthin liefs Gorup-Besanez Bromdämpfe mittelst einer Aspiratorvorrichtung so lange durch eine weingeistige Ostruthinlösung streichen, als die beim Eintreten der Dämpfe vorübergehend auftretende Bromfärbung noch rasch wieder verschwand.

Hierbei entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffgas und fiel ein ölig Körper aus, welcher durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Eisessig nicht in Krystallen, sondern nur in kleinen, stark lichtbrechenden Körnern erhalten wurde. Bei der Analyse zeigte dieser amorphe Körper einen Gehalt von 60,02 Proz., bei einem zweiten Versuche von 60,24 Proz. Brom. Die von dem ölig abgeschiedenen, bromierten Ostruthin getrennte, alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdunsten gleichfalls einen amorphen, bromhaltigen Rückstand, welcher 54,79 Proz. Brom enthielt.

Gorup-Besanez hält den öligen Körper für Tetrabromostruthin der Formel $C_{14}H_{13}Br_4O_2$ (berechnet: 60,04 Proz. Br), den zweiten für ein Gemisch von viel Tribromostruthin (berechnet: 52,85 Proz. Br) mit wenig Tetrabromostruthin.

Ich selbst schlug zur Bromierung des Ostruthins einen anderen Weg ein; zu einer Lösung von 4 g Ostruthin in Chloroform wurde allmählich eine Lösung von Brom in Chloroform zugesetzt. Jeder Tropfen der Bromlösung entfärbte sich beim Eintragen in die Ostruthinlösung sofort unter Entwicklung reichlicher Nebel von Bromwasserstoff. Sobald das zugesetzte Brom nicht mehr gebunden wurde, überließ ich die chloroformhaltige Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung. Der hinterbleibende, gelbliche Balsam wurde auf etwa 50° C. erwärmt, um den letzten Rest von Chloroform zu verjagen. Unter sehr starker Bromwasserstoffentwicklung verwandelte sich derselbe alsbald in ein fast rein weißes, sprödes Harz, welches, in Alkohol heiß gelöst, in Gestalt flockiger Massen ausfiel. Einen ähnlichen, amorphen Niederschlag erhielt ich bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Ausscheidung lag bei 178° C., doch war das Schmelzen mit Zersetzung verbunden.

Der Bromgehalt nach der Methode von Carius bestimmt, lieferte folgende Werte:

1. 0,1807 g Substanz gaben 0,2153 g AgBr = 50,7 Proz. Br.
2. 0,1738 g gaben 0,2073 g AgBr = 50,7 Proz. Br.

Diese Resultate halten ziemlich genau die Mitte zwischen einem Tri- und Tetrabromostruthin meiner Formel, passen aber ebenso wenig auf die von Gorup-Besanez gegebenen Formeln.

Bei einem zweiten Versuche der Bromierung von Ostruthin änderte ich das Verfahren in der Weise ab, daß ich fein zerriebenes Ostruthin in einer flachen Porzellanschale ausbreitete, diese Schale über einem Becherglase, welches Brom enthielt, befestigte und das Ganze, mit einer Glasglocke bedeckt, zwei Tage sich selbst überließ. Nach dieser Zeit war das Ostruthin zu einer tiefbraunschwarzen Flüssigkeit zerflossen, welche Flüssigkeit, der freiwilligen Verdunstung überlassen, eine dunkelbraune Harzmasse hinterließ, die zwar noch freies Brom enthielt, aber so hart wurde, daß sie nicht mehr umgerührt werden konnte.

Ich mußte die Harzmasse in Chloroform lösen, bei dessen Verdunstung noch reichliche Mengen Brom sich verflüchtigten.

Noch einmal mit Chloroform behandelt und auf etwa 50° Celsius erwärmt, erhielt ich ein gelblich braun gefärbtes, hartes Harz, welches selbst im Dampfbade nicht erweichte und in heißem Alkohol nur teilweise löslich war; weder die alkoholische Lösung, noch der Rückstand

war durch Auflösen in Chloroform, Äther, Eisessig u. s. w. und freiwilliges Verdunstenlassen letzterer Lösungsmittel in krystallisierte Form zu bringen.

Die starke Entwicklung von Bromwasserstoff bei den Bromierungsversuchen des Ostruthins liess vermuten, dass der gleichzeitig neben dem bromierten Ostruthin entstehende und analog dem Additionsprodukt mit Salzsäure zusammengesetzte, äusserst leicht zersetzliche Ostruthinbromwasserstoff Schuld sein möge, dass nur amorphe harzartige Massen bisher erhalten wurden. Um die Entstehung dieses störenden Nebenproduktes zu hindern, musste darauf Bedacht genommen werden, die Entwicklung von Bromwasserstoff zu beseitigen.

Zu diesem Zwecke setzte ich bei einem dritten Versuche der Bromierung des Ostruthins dem in Chloroform gelösten Bitterstoff fein zerriebenes, doppelt kohlensaures Natrium hinzu. Die bromhaltige Chloroformlösung wurde jetzt bei dem Eintropfen, während dessen die Ostruthinlösung beständig umgeschwenkt wurde, zwar gleichfalls entfärbt, ohne dass aber eine Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkt wurde. Sobald die Bromfärbung längere Zeit bestehen blieb, filtrierte ich das Gelöste von dem zurückbleibenden doppelt kohlensauren Natrium resp. Bromnatrium ab und liess das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Bei der Verdunstung hinterblieb ein fast weisses Harz, welches allmählich spröde und hart wurde.

Diese Harzmasse wurde in einer reichlichen Menge Äther heiss gelöst; beim Erkalten fielen weisse, glänzende Krystalle aus. Ein grosser Teil des Harzes war aber anscheinend in Äther leicht löslich und blieb daher in der Mutterlauge; beim Verdunsten des Lösungsmittels fiel er amorph aus.

Die aus der Ätherlösung erhaltenen Krystalle, wurden noch mehrmals umkrystallisiert; sie bildeten äusserst stark lichtbrechende, blendend weisse, glänzende Krystalle, welche auf 100° C. erhitzt werden konnten, ohne sich zu färben oder an Gewicht zu verlieren. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 168° C., doch begann schon bei 156° C. ein geringes Sintern. Das Schmelzen erfolgte ohne Zersetzung; wurde aber über 170° erhitzt, so trat eine Braunfärbung der geschmolzenen Masse ein.

Die Brombestimmung nach der Methode von Carius ergab folgenden Wert:

0,1581 g Bromostruthin gaben 0,1688 g AgBr.

Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale:

0,2021 g Substanz gaben 0,3062 g CO_2 und 0,0705 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{O}_3$: Gefunden:

C	41,46 Proz.	C	41,32 Proz.
H	3,20 „	H	3,87 „
Br	46,06 „	Br	45,41 „

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den theoretisch für Tribromostruthin ermittelten Werten nicht gut überein; fast scheint es, als wenn den gefundenen Zahlen die um zwei Wasserstoffatome höhere Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{O}_3$ zu Grunde läge, d. h. als wenn zwei Atome Brom addierend, und nur ein Atom Brom substituierend gewirkt hätte. Eine derartige Einwirkung des Broms wird um so wahrscheinlicher, als sie dem Verhalten des Bitterstoffes gegen Salzsäure an die Seite gestellt werden könnte:

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{O}_3$: Gefunden:

C	41,30 Proz.	C	41,32 Proz.
H	3,63 „	H	3,87 „
Br	45,89 „	Br	45,41 „

Die Brombestimmungen der amorphen, bei der Bromierung des Ostruthins erhaltenen Substanzen lassen vermuten, daß neben dem Tribromostruthin wechselnde Mengen höher bromierter Produkte entstehen. Da aber keiner dieser Körper in krystallisiertem Zustand erhalten werden konnte, so würden Angaben über die etwaige Zusammensetzung derselben nur vage Spekulationen sein:

Gefunden in amorphem, bromiertem Ostruthin Brom:

1. Von Gorup-Besanez.			2. Von mir.	
I.	II.	III.	I.	II.
Br = 60,02	60,24	54,79	50,7	50,7

e) Einwirkung von Salpetersäure auf Ostruthin.

Die Versuche, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ostruthin Nitroderivate desselben zu erhalten, mißglückten sämtlich. Als zerriebenes Ostruthin vorsichtig in rauchende Salpetersäure eingetragen und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen wurde, begann plötzlich eine äußerst lebhafte Reaktion unter heftiger Entwicklung von rotbraunen Dämpfen. Das Reaktionsprodukt, sofort in viel Wasser gegossen, zeigte

sich in diesem unter Abscheidung eines ganz geringen, gelben Niederschlages löslich; die Hauptmenge des Bitterstoffes war zu Oxalsäure verbrannt. Bei einem zweiten Versuche wurde die Mischung von Ostruthin und Salpetersäure in schmelzenden Schnee gestellt. Das Ostruthin löste sich jetzt nur unvollständig auf, indem es sich zum Teil in weiche, zusammenbackende Harzmassen verwandelte, welche auf der Säure schwammen und sich beim Schütteln flockig verteilten. In Wasser gegossen, fiel ein voluminöser, gelb-weißer Niederschlag aus, der in heißem Wasser größtenteils, wenn auch schwer, löslich war und im wesentlichen aus Styphninsäure bestand.

Bei einem dritten Versuche benutzte ich ganz verdünnte (10 proz.) Salpetersäure. Selbst bei Temperaturen von 60–70° C. und darüber löste sich das Ostruthin in dieser Säure nicht auf, sondern verwandelte sich nur in eine auf der Säure schwimmende Harzplatte von sehr unansehnlichem Äußern. Dabei trat ein schwacher, an Citronenöl erinnernder Geruch auf. Da diese Harzmasse sich nicht weiter zu verändern und noch viel weniger sich zu lösen schien, hob ich sie von der Flüssigkeit ab; sie wurde jetzt in Eisessig gelöst, zu dieser Lösung rauchende Salpetersäure bis zur Entwicklung von roten Dämpfen gegossen, sobald aber eine energische Einwirkung der Salpetersäure erfolgte, die ganze Mischung in bereitstehendes, eiskaltes Wasser geschüttet.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln erhielt ich nur Styphninsäure, welcher hartnäckig ein schmieriges Harz anhaftete. Auch Gorup-Besanez hat bei seinen zahlreichen Versuchen, das Ostruthin zu nitrieren, nur Oxalsäure und Styphninsäure erhalten.

f) Über die Konstitution des Ostruthins.

Die Versuche, Säurereste in das Ostruthin einzuführen, haben das Ergebnis gehabt, daß ein Molekül Ostruthin, die Formel $C_{18}H_{20}O_3$ zu Grunde gelegt, ein Molekül, niemals mehr, eines einbasischen Säurerestes zu binden vermag. Das Ostruthin enthält demnach nur ein einziges, durch Säurereste vertretbares Wasserstoffatom. Der folgende Versuch lehrt, daß auch nur ein Atom Wasserstoff im Ostruthin durch Metall ersetzt werden kann.

0,4447 g Ostruthin wurden nämlich in Alkohol gelöst, die Lösung mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge versetzt und erwärmt; sodann wurde

mit $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Als 6,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure verbraucht waren, trat Entfärbung ein. Das Ostruthin hatte demnach 14,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge gebunden.

(Theoretisch wären 15,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal KOH erforderlich gewesen, falls das Ostruthin ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthielt.) Daß diese Kaliumverbindung des Ostruthins bereits durch Kohlensäure wieder zerlegt wird, wurde schon früher erwähnt. Das Ostruthin muß demnach eine einzige, phenolartige Hydroxylgruppe enthalten. Hiermit erklärt sich wohl auch die nicht völlig exakte Übereinstimmung der theoretisch berechneten und der bei der Titration gefundenen Werte genügend. Löst man Ostruthin in Ammoniak und fügt ammoniakalische Silbernitratlösung hinzu, so fällt schon in der Kälte metallisches Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels aus. Das Ostruthin enthält also vermutlich eine oder mehrere Aldehydgruppen.

Eine Verbindung von Ostruthin mit Phenylhydrazin zu erhalten, gelang leider nicht. Zwar resultierten gut ausgebildete, gelb-rot gefärbte Krystalle, aber dieselben mußten nach ihrem Schmelzpunkt (117° C.) und ihrer charakteristischen Krystallform als unverändertes Ostruthin angesprochen werden. Daß das Ostruthin einen Benzolkern enthält, hat bereits Gorup-Besanez durch die Bildung von Styphninsäure bei dem Nitrierungsversuche, sowie durch diejenige von Resorcin beim Schmelzen des Bitterstoffes mit Kalihydrat nachgewiesen. Die Entstehung von Buttersäure und Essigsäure neben dem Resorcin, welche Gorup-Besanez bei letzterem Versuche beobachtete, läßt vermuten, daß in dem Ostruthin auch längere, offene Kohlenstoffketten enthalten sind. Ganz eigentümlich und unerklärlich bleibt die Bildung von Ostruthindichlorwasserstoff bei dem Einleiten von Salzsäuregas in abgekühlte Ostruthinlösung; durch doppelte Bindungen in den Seitenketten läßt sich dieselbe nicht erklären, da bei der Behandlung des Bitterstoffes mit Brom nicht 4 Atome Brom addiert werden, sondern eine wenigstens teilweise Substitution stattfindet, wie aus dem Auftreten von Bromwasserstoffgas geschlossen werden muß.

Das Verhalten gegen Salzsäure unterscheidet das Ostruthin scharf von den Bitterstoffen verwandter Umbelliferen, welche bei gleicher Behandlung gespalten werden. Nur das Athamantin soll nach Schneder-

mann und Winkler¹ gleichfalls eine lose, aber leicht unter Bildung von Oreoselon wieder zerfallende Salzsäureverbindung liefern.

Am meisten erinnert das Verhalten des Ostruthins gegen Salzsäure an dasjenige gewisser Terpene, mit denen das Ostruthin aber keinerlei weitere Ähnlichkeit besitzt, wie die Oxydierungsversuche von Gorup-Besanez zeigten.

Dafs das Ostruthin keine Methoxylgruppen enthält, habe ich mittelst der Zersel'schen Methode nachgewiesen. Eine Strukturformel des Ostruthins aufzustellen, gestatten die bisher erzielten Resultate leider nicht.

Über die Schleimzellen der Salepknollen.

Von C. Hartwich.

(Eingegangen den 3. VIII. 1890.)

Die Schleimzellen der Salepknollen und der in ihnen enthaltene Schleim sind wiederholt Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, die aber bezüglich der Entstehung des Schleimes und seiner Struktur zu recht verschiedenen Ergebnissen geführt haben: Nach Schmidt² enthalten die Zellen einen homogenen Schleim, aus dem sich Stärke bildet, welche sich dann gegen Ende der Vegetation wieder in Schleim umwandelt. Ebenfalls als aus Stärke entstanden bezeichnet ihn Behrens³. Cramer⁴ hält den Schleim für Verdickungsschichten der Zellenmembran, ähnlich deuten ihn Wigand⁵ und Kützing⁶. Nach Meyen⁷ findet sich der Schleim nicht in eigenen Zellen, sondern erfüllt intercellulare Lücken. Nach Frank⁸ verläuft die Bildung des Schleimes in kurzen Worten folgendermaßen: In den jüngeren Zellen der Knollen erkennt man neben dem grossen Zellkern bald ein zartes

¹ Schnedermann und Winkler, *Annalen d. Chemie u. Pharm.* 51, 320.

² Über Pflanzenschleim u. Bassorin. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 1844, p. 41–44.

³ Hilfsbuch zur Ausführung mikroskopischer Untersuchungen p. 311.

⁴ Pflanzenphysiologische Untersuchungen 1855, p. 1.

⁵ Über d. Desorganisation d. Pflanzenzelle. *Pringsheim's Jahrb.* III, p. 149.

⁶ *Grundz. d. philosoph. Bot.* 1883, I, p. 194.

⁷ *Sekretionsorgane* p. 22.

⁸ Über die anatomische Bedeutung und die Entstehung der vegetabilischen Schleime. *Pringsheim's Jahrb. f. wissenschaftl. Bot.* V, p. 161.