

Ueber den Milchsaft von *Antiaris toxicaria*.

Von H. Kili ani.

(Eingegangen den 17. VI. 1896.)

Der Milchsaft des Upas-Baumes (*Antiaris toxicaria*) wird in Indien als „Jpoo h“ bezeichnet und zur Erzeugung eines höchst energisch wirkenden Pfeilgiftes verwendet. Derselbe war bisher nur dreimal Gegenstand einer chemischen Untersuchung.

Pelletier und Caventou¹⁾, welche den Saft offenbar in stark eingedicktem Zustande erhalten hatten, behandelten denselben zuerst mit Aether, wodurch eine (namentlich in der Wärme) äußerst elastische, kautschukähnliche Masse ausgezogen wurde; den in Aether unlöslichen Teil erhitzen sie mit Wasser, die erhaltene Lösung wurde zum Syrup verdampft und dieser mit Alkohol versetzt. Der in letzterem lösliche Anteil des Materials zeigte bei Tierversuchen eine bedeutend stärkere Wirkung als der ursprüngliche Saft. Durch diese Beobachtung war der Weg vorgezeichnet, den man einzuschlagen hatte, um die giftige Substanz in reinem Zustande darzustellen.

Dies gelang sodann Mulder¹⁾. Er gewann das Antiarin in „schönen, silberweißen, glänzenden Blättchen“, deren Erweichungstemperatur und Krystallwassergehalt er ganz richtig bestimmte, während für Kohlenstoff und Wasserstoff nur annähernd zutreffende Werte von ihm erhalten wurden. Mulder beobachtete ferner, daß das reine Antiarin durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Seine Angaben betreffs der übrigen Bestandteile des Milchsaftes (Zucker, Gummi, Eiweiß, Harz und Wachs) sind vielfach verbesserungsbedürftig, zumeist aber erklärlich durch die mangelhaften Untersuchungsmethoden der damaligen Zeit.

De Vry und Ludwig²⁾ endlich stellten fest, daß die harzartigen Stoffe aus dem Milchsaft am besten durch „die leicht flüchtigen Produkte des Steinöls“ entfernt werden und daß sich in denselben neben Estern der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure eine leicht krystallisierende, nicht verseifbare Substanz, das „krystallisier-

¹⁾ Ann. chim. phys. II. 26. 57.

¹⁾ Pogg. Ann. (1838) 44. 414.

²⁾ Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1868. Bd. 57. Abt. II. S. 56.

bare Antiarharz“ vorfindet. Den genannten Forschern verdanken wir auch die wichtige Beobachtung, daß das Antiarin stickstofffrei ist und in die Gruppe der Glycoside gehört. Die von ihnen mitgeteilten Analysen des Antiarins sind, wie ich später zeigen werde vollkommen richtig; eine Formel hatten jedoch de Vry und Ludwig nicht daraus abgeleitet.

Vor einem Jahre schrieb mir nun Herr Prof. Boehm in Leipzig, er habe von dem Reisenden Hrolf Vaughan Stevens den Milchsaff von 10 großen Antiarisbäumen, teils im eingedickten, teils im ursprünglichen Zustande, nur behufs Konservierung versetzt mit Methylalkohol, erhalten und wolle mir das gesamte Material zur Verfügung stellen. Diese seltene Gelegenheit ergriff ich sofort mit lebhafter Freude, und danke ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Boehm nochmals bestens für die freundliche Ueberlassung der wertvollen Sendung.

Diese umfaßte

1. 3 große prismatische Blechkanister, welche verlötet waren und in Sägsplähne eingebettet cylindrische verlötete Blechbüchsen enthielten, diese gefüllt mit stark eingedicktem Milchsafte von dünn salbenartiger Konsistenz im Gesamtgewichte von 23 Kilo;

2. einen Steinkrug mit der Aufschrift „*Ipooh Sap as from the tree*“, also gefüllt mit dem ursprünglichen Safte, welchem nur, ebenso wie dem Inhalte von 1., Methylalkohol beigelegt war, um ihn vor dem Verderben zu schützen; diese Portion Milchsaff wog 3,5 Kilo;

3. eine kleine Blechbüchse, in welcher sich ein Steinguttopf vorfand und in diesem das Harz, das sich beim Eindunsten des Safftes sub 1. abgeschieden hatte.

Der konzentrierte Saft war ganz dunkel, in dicker Schicht fast schwarz, der ursprüngliche Saft hingegen dünnflüssig und hellfarbig, nur milchartig trüb, von Farbe und Aussehen etwa wie eine Flüssigkeit, in welcher Schwefelmangan recht fein verteilt ist.

Es mag gleich hier hervorgehoben werden, daß die Eindickung des Safftes mittels Sonnenwärme direkt im Urwalde, wie dies zum Zwecke des leichteren Transports von Stevens geschah, entschieden von nachteiligem Einflusse auf die Ausbeute an Antiarin ist und in Zukunft besser vermieden wird. Während ich nämlich aus

dem ganz dünnflüssigen Inhalte (3,5 kg) des Steinkruges mit Leichtigkeit 10,6 g rohe Antiarinkrystalle gewann, lieferten die in den Blechbüchsen übersandten, weit konzentrierteren 23 kg Saft trotz sorgfältigster Arbeit nur 39 g Glycosid. Nach dem ersteren Resultate hätte ich aber schon bei gleicher Konzentration der beiderlei Säfte nahezu 70 g und nach der Angabe von de Vry und Ludwig (4 Proz. der Trockensubstanz) sogar 148 g erhalten sollen, da sich in meinen 23 kg Saft 3,7 kg feste Stoffe befanden. In qualitativer Hinsicht zeigte sich dagegen, soweit die unten zu erwähnenden, genauer charakterisierten Bestandteile des Saftes in Frage kommen, kein Unterschied.

De Vry und Ludwig haben den Milchsaft möglichst weit eingedampft und den Rückstand zuerst mit Steinöl, dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Dieses Verfahren war bei den großen Massen, welche ich zu bewältigen hatte, schon deshalb nicht anwendbar, weil sich beim Eindampfen an der Oberfläche fortwährend eine Haut bildet, welche nur durch beständiges Umrühren mit der Hand in zweckentsprechender Weise beseitigt werden kann und so die ganze Operation zu einer höchst lästigen und langwierigen macht. Außerdem bilden sich massenhaft feste Klumpen, die infolge ihres reichen Gehaltes an Harz nur mit größter Mühe zerkleinert werden können und, falls dies nicht geschieht, dem Eindringen der Lösungsmittel zu großen Widerstand entgegensetzen.

Weit besser gelingt die Verarbeitung größerer Mengen von Saft nach folgender Methode:

Man schüttelt den Saft zuerst 6 mal mit (ca. $\frac{1}{3}$ seines Volumens) Aether, wobei die Flaschen bis zum Stopfen mit Flüssigkeit gefüllt werden müssen, weil sonst die mitgeschüttelte Luft Emulsionsbildung verursacht. Der Aether (I) nimmt bei Einhaltung obiger Vorschrift bei weitem nicht alles Harz, wohl aber sämtliches Antiarol (d. i. ein bisher in diesem Rohmaterial nicht beobachteter Körper) auf. Nach dem Abheben der letzten Portion Aether wird die verbleibende wässrige Flüssigkeit, ohne den in ihr gelösten Aether vorher zu verjagen, mit dem gleichen Volumen 95 prozentigen Alkohols versetzt, wodurch ein äußerst voluminöser Niederschlag (II) entsteht, welcher sich selbst innerhalb 8 Tagen nicht absetzt, aber mittels großer Nutschen leicht und rasch von der Lösung (III) getrennt werden

kann. Letztere wurde in Soxhlet's Vacuumapparat auf ein kleines Volumen gebracht und nochmals mit Alkohol gleicher Stärke gefällt; der hierdurch erzeugte Niederschlag (IV) legte sich leicht an der Glaswand fest. Nach abermaliger Destillation der abgegossenen Lösung im Vacuum erhält man beim Vermischen des verbleibenden dünnen Sirups mit absolutem Alkohol noch einen klebrigen Niederschlag (V); die hievon getrennte alkoholische Flüssigkeit, welche nur mehr ein kleines Volumen einnimmt, wird einfach verdampft und der Rückstand mälsig mit Wasser verdünnt, worauf sich, namentlich in der Kälte, rasch die charakteristischen Krystalle des Antiarins (VI) bilden. Diese werden abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die Mutterlaugen liefern bei entsprechender Wiederholung der Alkohol-Reinigung noch kleine Mengen des Glycosides, aber selbst bei monatelangem Stehen in starker Kälte keine andere krystallisierbare Substanz. Sie reduzieren wohl alkalische Kupferlösung, jedoch nur sehr schwach. Ihr Zuckergehalt, den Mulder vermutete, kann demnach nur ein sehr geringer sein.

Der besseren Uebersichtlichkeit wegen soll hier gleich die weitere Verarbeitung der nach obigem Verfahren gewonnenen Einzel-Fractionen beschrieben werden; daran möge sich schließlic die Charakterisierung der aufgefundenen chemischen Individuen anreihen.

A e t h e r i s c h e L ö s u n g I.

Dieselbe wird beim Abdestillieren des Aethers bald trüb und setzt allmählich eine dicke, zähklebrige Harzmasse (Ia) ab. Ueber dieser sammelt sich nach gänzlicher Entfernung des Aethers bei ruhigem Stehenlassen eine rot gefärbte, wässerig-alkoholische Schicht, welche von dem Harze abgegossen wird unter Nachspülen mit 50 procentigem Alkohol; dieselbe enthält das *Antiarol*. Sie liefert bei freiwilliger Verdunstung ziemlich viel spiefsige, auch dolch- und schwertförmige Krystallaggregate, zunächst überzogen von dunkelroter schmieriger Verunreinigung. Durch Absaugen, Waschen mit möglichst wenig 30 procentigem Alkohol und Trockenpressen werden die Krystalle schon ziemlich entfärbt. Löst man sie hierauf in der 30 fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers, erhitzt noch einige Minuten mit Blutkohle und filtriert möglichst heiß, so scheiden sich aus dem Filtrate sofort massenhaft prächtige weiße Nadeln und

Blätter von reinem Antiarol aus. Die Mutterlaugen liefern beim Verdampfen noch etwas Krystalle, aber relativ wenig.

Die Harzmasse Ia wird, lediglich um sie von dem anhaftenden Wasser zu befreien, wiederholt mit kleinen Mengen absoluten Alkohols erhitzt und dieser, sobald er klar geworden ist, weggegossen. Hierauf befestigt man den das Harz enthaltenden Kolben mit schräg nach abwärts gerichtetem Halse in einem Statife und läßt so den Rest des Alkohols verdunsten. Dann löst sich das Harz sehr leicht in Petroleumäther. Nun wird fraktioniert mit absolutem Alkohol gefällt. Zuerst entstehen klebrige Niederschläge, die sich bei gutem Verschlusse des Gefäßes ziemlich rasch absetzen. Die so gereinigten Lösungen liefern auf weiteren Zusatz von absolutem Alkohol anfangs pulverige Ausscheidungen und endlich mehr oder minder schön ausgebildete Warzen des schon von de Vry und Ludwig beobachteten krystallisierten Antiarharzes. Dieses löst man in wenig Petroleumäther und fügt ebensoviel absoluten Alkohol hinzu. Die neuerdings, innerhalb mehrerer Stunden erscheinenden Krystalle welche immer noch mit hartnäckig anhaftender stickstoffhaltiger Substanz verunreinigt sind, werden zum Schlusse in kochendem absolutem Alkohol gelöst und darauf beim Erkalten als schöne, lange, stark glänzende Nadeln gewonnen.

Die erwähnten klebrigen Harze wurden vorläufig nicht näher untersucht.

Niederschlag II.

Dieser Niederschlag wird von der Nutsche in flache Porzellanschalen gebracht, hier möglichst ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten an der Luft getrocknet. Er bildet dann schwarze, glänzende Klumpen. Diese werden so gut, als dies bei der Zähigkeit des Materials möglich ist, zerkleinert, in einem Extraktionsapparate mit Petroläther ausgezogen, bis die Hauptmasse des Harzes entfernt ist, hierauf wieder an der Luft getrocknet, feiner zerrieben und nochmals mit Petroläther behandelt, wodurch endlich sämtliches Harz beseitigt wird. Letzteres ist identisch mit dem Harze Ia und direkt mit diesem zu vereinigen. Der im Petroläther unlösliche Anteil des Niederschlages II erscheint jetzt als matte, dunkelbraune, leicht zerreibliche Masse; er enthält noch kleine Mengen von

Antiarin, welche bei der Kostbarkeit des Materials nicht verloren gehen dürfen. Man gewinnt sie am besten, indem man die fein gepulverte Masse in einer Flasche mit dem gleichen Gewichte 85 procentigen Alkohols übergießt und ca. 48 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen läßt. Absoluter Alkohol darf hierzu nicht genommen werden, weil er wegen der Unlöslichkeit der Hauptmasse diese viel zu wenig durchdringt; 50 procentiger Alkohol aber, welcher hier das Antiarin am vollständigsten aufnehmen würde, veranlaßt schon Teigbildung und erschwert dadurch die Trennung der Lösung vom Rückstande.

Die leicht abzunutschende 85 procentig-alkoholische Lösung wird auf Antiarin genau ebenso verarbeitet, wie die Lösung III.

Niederschlag IV und V.

Löst man IV und V in Wasser und sättigt die mäßig verdünnte Flüssigkeit mit Alkohol, so bilden sich beim Stehenlassen im verschlossenen Kolben Krusten von derben Krystallen, bestehend aus Kalisalpeter, der im Milchsaft in großen Mengen vorkommt. Zur Identifizierung habe ich außer den bekannten qualitativen Reaktionen auch noch eine Kaliumbestimmung ausgeführt:

0,3748 g lufttrockener Krystalle ergaben 0,908 g PtCl_2K_2 entsprechend 38,98 Proz. K; ber. 38,61 Proz.

Höchstwahrscheinlich hat schon Mulder den Salpeter im Saft gefunden, aber falsch gedeutet; es wird dies nämlich der vermeintliche „Zucker“ gewesen sein, welchen er durch Fällung der wässerigen Antiarin-Mutterlaugen mit Alkohol als „Krystall-Präzipitat“ erhielt, natürlich verunreinigt durch schmierige Stoffe; seine ganze Beschreibung läßt diese Vermutung als sehr berechtigt erscheinen.

Antiarol.

Das im kalten Wasser sehr schwer lösliche Antiarol wird von 30 Teilen kochenden Wassers leicht aufgenommen und krystallisiert beim Erkalten zum größten Teile wieder aus, teils in langen Nadeln, teils in quadratischen oder rhombischen Blättern. Beide Arten von Krystallen zeigen den gleichen Schmelzpunkt 146° . Eine Lösung der Substanz in 100 Teilen kochenden Wassers bleibt nach der Abkühlung klar. Antiarol ist in Alkohol leicht, in reinem Aether

schwer löslich. Mit stark verdünntem Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung eine schwache gelbgrüne Färbung. Eisenhaltige Schwefelsäure,¹⁾ mit Antiarol versetzt, färbt sich langsam weinrot.

Die Substanz reagiert neutral; sie hat die Formel $C_9H_{12}O_4$ und ist identisch mit dem von Will²⁾ beschriebenen 1, 2, 3 = Trimethyläther des 1, 2, 3, 5 = Phentetrols.

0,2284 g vacuumtrockener Substanz gaben 0,4922 g CO_2 und 0,1356 g H_2O .

	Berechnet für $C_9H_{12}O_4$	Gefunden:
C	58,69	58,77
H	6,52	6,60

0,2731 g lieferten bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel³⁾ 1,022 g JAg.

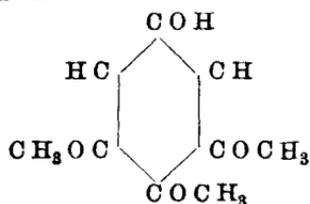
	Ber. für 3 OCH_3 :	Gefunden:	Ber. für 2 OCH_3 :
JAg	1,042	1,022	0,6952

Das Antiarol⁴⁾ wird in wässriger Lösung (1:100) durch Beckmann-Baeyer's Chromsäuremischung unter Abspaltung einer Methylgruppe rasch und leicht oxydiert zu dem prächtig (namentlich aus essigsaurer Lösung) krystallisierenden Dimethoxychinon $C_8H_8O_4$, welches A. W. Hofmann⁵⁾, Will⁶⁾ und Schlör⁷⁾ dargestellt haben. Dasselbe beginnt schon gegen 200° zu sublimieren, schmilzt aber erst bei 249°.

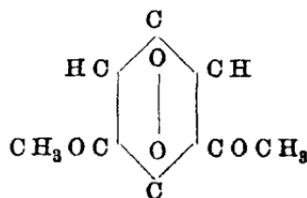
0,1631 g Chinon lieferten 0,3426 g CO_2 und 0,0765 g H_2O .

	Berechnet für $C_8H_8O_4$:	Gefunden:
C	57,14	57,29
H	4,76	5,21

Aus den citierten Arbeiten von Will und Schlör ergibt sich für das Antiarol zweifellos die Konstitution



und für das
Chinon



¹⁾ Archiv d. Pharm. 234, Heft 4.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 612.

³⁾ Monatshefte 6, 989.

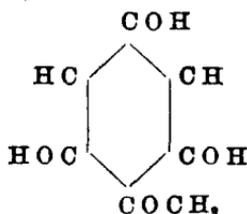
⁴⁾ Wenn ich hier für einen längst bekannten Körper einen neuen Namen benutze, so geschieht dies lediglich, weil dieser den Vorzug der Kürze besitzt.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XI. 332.

⁶⁾ Ebenda XXI. 608. 2020.

⁷⁾ Ueber einige Derivate des Pyrogallussäuretrimethyläthers. Dissertation. Berlin 1889

Antiarol ist also auch nahe verwandt mit dem Iretol von de Laire und Tiemann¹⁾:



Im Gegensatze zum Iretol wird aber das Antiarol durch Natriumamalgam in wässriger (nicht neutral gehaltener) Lösung (1 : 20) wenigstens innerhalb 8 Stunden nicht verändert; die Lösung bleibt ganz farblos und beim Anstüern scheidet sich das Antiarol quantitativ wieder aus.

Noch nicht bekannt dürfte das von mir dargestellte Monobenzoylantiarol sein. Man erhält es leicht nach der Methode von Baumann-Schotten. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, hieraus sehr rasch in stark glänzenden Nadeln oder kleinen Prismen krystallisierend. Schmelzpunkt 117°.

0,1862 g vacuumtrockene Substanz gaben 0,4551 g CO₂ und 0,0987 g H₂O.

Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₄ (C ₈ H ₈ CO):	Gefunden:
C 66,66	66,66
H 5,55	5,89

Krystallisiertes Antiarharz.

Dasselbe scheidet sich, sobald es genügend gereinigt wurde, aus kochend gesättigter absolut alkoholischer Lösung oder auch beim Vermischen seiner Lösung in Petroläther mit absolutem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 173,5° aus, sehr leicht löslich in Aether und in Petroläther, wenig in absolutem Alkohol, kaum löslich in wässrigem Weingeist. Auch Eisessig vermag nur wenig aufzunehmen. Von Chromsäure sowie von konz. Salzsäure wird es anscheinend selbst beim Kochen nicht angegriffen; heiße konz. Salpetersäure wirkt kräftig oxydierend, veranlaßt aber reichliche Harzbildung. Erhitzen mit Zinkstaub führt zur Entwicklung von schweren, terpenartig riechenden Dämpfen. Eine Benzoylver-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. XXVI. 2027.

bindung darzustellen, gelang (wenigstens nach der Methode Baumann-Schotten) nicht.

Die völlig reine Substanz ist frei von Stickstoff; bei den von Herrn Dr. Munkert ausgeführten Analysen solchen Materials wurden etwas andere Zahlen erhalten als die Vry und Ludwig fanden:

I. 0,1848 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0,575 g CO₂ und 0,1747 g H₂O.

II. 0,159 g gaben 0,4935 g CO₂ und 0,1523 g H₂O.

Gefunden:		de Vry und Ludwig	
I.	II.	Mittel:	
C 84,86	84,65	83,86	
H 10,50	10,64	11,88	

Die Zahlen unter I und II würden die Formel C₂₄H₃₆O ergeben (ber. 84,70 Proz. C, 10,59 Proz. H), welche selbstverständlich noch anderweitiger Stütze bedarf.

Von dem Harze besitze ich einen größeren Vorrat, der einer späteren Arbeit als Unterlage dienen soll.

Antiarin.

Das rohe Glycosid kann sehr leicht mittels kochenden Wassers umkrystallisiert und dabei durch Blutkohle gereinigt werden. Es scheidet sich zumeist in rautenförmigen Blättern ab; manchmal sind zwei Ecken davon abgestumpft, so daß sechseckige Blätter entstehen; bei langsamer Krystallisation bilden sich auch relativ große, beiderseitig zugespitzte Tafeln. Wer einmal eine Krystallisation von Antiarin unter dem Mikroskope gesehen hat, wird den Körper, auch wenn er nur in Spuren vorliegt, leicht wiedererkennen; denn die Form der Abscheidung ist eine höchst charakteristische.

Antiarin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; es beginnt bei 220° zu erweichen, ist aber erst bei 225° ganz geschmolzen. Das lufttrockene Glycosid hat die Formel C₂₇H₄₂O₁₀ + 4 H₂O:

I. 1,213 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° sehr rasch 0,1436 g H₂O.

II. 0,5075 g ebenso 0,0597 g H₂O.

III. 0,212 g wasserfreie Substanz lieferten 0,4782 g CO₂ und 0,1516 g H₂O.

IV. 0,1366 g ebenso 0,3076 g CO₂ und 0,1004 g H₂O.

Berechnet:

Gefunden:

		I.	II.	III.	IV.
H ₂ O	12,04	11,84	11,76	—	—
C	61,59	—	—	61,52	61,41
H	7,98	—	—	7,94	8,16

de Vry und Ludwig fanden im Mittel 61,23 Proz. C und 8,09 Proz. H.

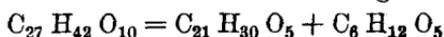
Nach obiger Formel hat das wasserfreie Antiarin das Molekulargewicht 526: eine von Herrn Dr. Hofer ausgeführte Bestimmung (nach Beckmann), wobei 0,4113 g wasserfreies Glycosid und 16,172 g Eisessig angewendet wurden, ergab eine Depression von 0,192° und somit das Molekulargewicht 517.

Eine kalt gesättigte, wässrige Lösung des Antiarins bleibt auf Zusatz von Gerbsäure zunächst völlig klar; erst nach 12 stündigem Stehen beobachtete ich eine äußerst schwache harzige Ausscheidung am Boden des Glases.

Eisenhaltige Schwefelsäure wird durch eine Spur des Glycosids zuerst intensiv goldgelb gefärbt; nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in gelbrot um, etwa von der Nuance einer mäßig konzentrierten Eisenchloridlösung.

Beim Erhitzen des Antiarins mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel's Methode erhielt ich kein Jodsilber; das Glycosid enthält also kein Methoxyl.

Von verdünnter Salzsäure (7—15 Proz.) wird Antiarin bei gewöhnlicher Temperatur, selbst wenn man tagelang stehen läßt, nicht verändert; Zufuhr von Wärme veranlaßt aber energischen Angriff der Säure und zwar zerfällt das Glycosid dabei in Antiarigenin und Antiarose nach der Gleichung:



Der Zucker ist isomer mit der Rhamnose.

Nachdem festgestellt war, daß eine Spaltung des Glycosids bei gewöhnlicher Temperatur undurchführbar ist, erhitzte ich im Wasserbade und benutzte das Gemisch von 8 T. 50 prozentigem Alkohol und 2 T. konz. Salzsäure, welches mir bei den Digitalisglycosiden sehr gute Dienste geleistet hatte. Schon der erste Versuch lieferte das Antiarigenin in krystallisierter Form, aber nur in einer Ausbeute von 16 Proz., und außerdem massenhaft gelbrotes Harz. Infolge dessen wurden 10 Versuche mit je einigen Decigramm Antiarin durchgeführt, bei welchen ich einerseits die Konzentration der Säure, andererseits die Temperatur variierte, leider ohne Erfolg, denn es gelang nicht, die Harzbildung einzuschränken.

Am besten hat sich folgendes Verfahren für die Spaltung bewährt:

1 T. lufttrockenes Glycosid wird mit 10 T. einer Mischung von 8 T. 50 prozentigem Alkohol und 2 T. konz. Salzsäure (1,19) 1½ Stunde im kochenden Wasser erhitzt, wobei anfangs durch rechtzeitiges Umschwenken für gleichmäßige Auflösung gesorgt werden muß. Nach dem Erkalten reibt man die Wände des Kolbens oder giebt, wenn man schon Antiarigenin besitzt, einige Kryställchen desselben hinzu, verschleift und läßt 3 Tage, die letzten 24 Stunden in der Kälte, stehen. Es bildet sich sehr langsam eine feinkörnige Krystallisation, welche bei richtiger Ausführung nur wenig durch harzige Stoffe verunreinigt ist. Die Krystalle werden gesammelt, mit 30-, 20- und schließlich mit 10 prozentigem Alkohol gewaschen und getrocknet; ihr Gewicht beträgt regelmäÙig 15—16 Proz. des Glycosids. Zum Filtrate fügt man Wasser, bis kein Niederschlag mehr entsteht und läßt das ausgeschiedene Harz gut absitzen; die geklärte Flüssigkeit wird einmal mit Chloroform geschüttelt, durch Silberoxyd von der Salzsäure befreit und behufs Gewinnung des Zuckers bezw. seines nachher zu beschreibenden Oxydationsproduktes verdunstet. Sie ist, sobald Chloroform und Alkohol weggegangen sind, sehr zur Schimmelbildung geneigt.

Durch Auflösen des leider so reichlich erhaltenen Harzes in Alkohol und fraktionierte Fällung dieser Lösung mit Wasser wurde zwar noch etwas Antiarigenin gewonnen, aber verschwindend wenig. Auch die Versuche, jenes Harz in irgend welcher Weise für die Erforschung der Konstitution zu verwerten, blieben bisher resultatlos, werden aber fortgesetzt.

Antiarigenin ist in kaltem 95prozentigem Aethylalkohol schwer löslich und Erwärmung steigert die Löslichkeit nicht in wünschenswertem Maße. Zur Reinigung löst man deshalb das Rohprodukt in warmem Methylalkohol, schüttelt die Lösung mit Blutkohle und sättigt das Filtrat mit Wasser. In der Regel erfolgt beim ersten Umkrystallisieren die Ausscheidung ziemlich langsam. Sobald aber durch Wiederholung des Verfahrens die Substanz ganz gereinigt ist, gewinnt man sehr rasch glänzende Nadeln in reichlicher Menge. Antiarigenin wird bei 170° intensiv gelb, schmilzt aber erst gegen 180°.

Die Analysen müssen sehr langsam und vorsichtig ausgeführt werden; eine Erschwerung derselben veranlaßt überdies der Um-

stand, daß das langfaserige Antiarigenin äußerst voluminös ist und außerdem überall, wo es beim Einfüllen in die Verbrennungsröhren mit der Glaswand in Berührung kommt, fest haften bleibt.

0,133 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0,3384 g CO₂ und 0,096 g H₂O.

Berechnet für C ₂₁ H ₃₀ O ₅ :	Gefunden:
C 69,61	69,39
H 8,28	8,02

Eisenhaltige Schwefelsäure löst Antiarigenin unter den gleichen Farbenercheinungen, wie sie beim Antiarin beschrieben wurden; nur tritt gleichzeitig eine grüne Fluorescenz auf.

Salzsaures Semicarbazid reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Antiarigenin.

Erhitzt man das krystallisierte Spaltungsprodukt in einer Druckflasche mit der zehnfachen Menge Kalilauge (1 : 5) 2 Stunden lang, so löst sich ein Teil auf, während die Hauptmenge in ein rotes, am Boden befindliches Oel verwandelt wird. Dieses verschwindet beim Zusatze von Wasser und man erhält eine ganz klare, stark rote Lösung; dieselbe giebt beim Ansäuern einen schleimigen Niederschlag, welcher keine eigentliche Säure zu enthalten scheint, bei Zusatz von wenig Alkohol oder alkoholhaltigem Aether sich sofort in einen Harzkuchen verwandelt und in Aether nur sehr wenig löslich ist. Auf solchem Wege zu einem krystallisierbaren Abbauprodukte zu gelangen, dürfte nach diesen und weiteren Beobachtungen, auf welche ich hier nicht näher eingehen will, aussichtslos sein.

Versuche nach anderer Richtung habe ich schon begonnen.

Antiarose und Antiaronsäure. Die von der Salzsäure befreite Zuckerlösung giebt beim Verdunsten im Vacuum trotz der vorhergegangenen Reinigung mittels Chloroform immer noch harzige Ausscheidungen. Deshalb gelang es auch nicht, den Zucker selbst zum Krystallisieren zu bringen. Unzweideutigen Aufschluß über die Natur desselben ergab jedoch alsbald die Oxydation mit Brom, eine Methode, welche sich schon bei der Untersuchung der Zucker aus *Digitalnum verum* trefflich bewährt hatte.

Der Zuckersyrup wurde zuerst im Vacuum energisch ausgetrocknet, um den Alkohol möglichst zu entfernen. Dann löste ich ihn in 5 T. Wasser, fügte 2 T. Brom hinzu und konnte durch fleißiges

Umschütteln das flüssige Halogen schon in $1\frac{1}{2}$ Stunden zum Verschwinden bringen. Nach Beseitigung des gelösten Broms ¹⁾ und Fällung der Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd wurde das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zum dünnen Syrup konzentriert, der nach kurzem Stehen und Umrühren eine reichliche Krystallisation des Lactons der Antiaronsäure lieferte. Die Krystalle wurden durch Abnutschen (ohne Nachwaschen) und Trockenpressen von der Mutterlauge (welche noch harzige Stoffe enthält und auf Zusatz von Wasser trüb wird) befreit. Sie sind aus heißem Wasser leicht umkrystallisierbar und können in Form von großen, derben Prismen erhalten werden. Diese besitzen nach gütiger Untersuchung des Herrn Dr. Plieninger epidotähnlichen Habitus, sind sicher monosymmetrisch und verschieden von den Saccharinen wie auch von dem Lacton der Rhamnonsäure. Sie beginnen bei 168° zu erweichen und sintern dann allmählich (bis 180°) zusammen.

I. 0,1502 g vakuumtrockene Substanz gaben 0,2458 g CO_2 und 0,0912 g H_2O .

II. 0,1663 g desgleichen 0,2729 g CO_2 und 0,0993 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$

Gefunden:

	I.	II.
C	44,44 Proz.	44,63 Proz.
H	6,17 „	6,63 „

Drehungsvermögen. Bei $p = 0,3938$, $(p + q) = 12,1329$, $d = 1,011$, $l = 1^{\text{dm}}$ und $t = 20^{\circ}\text{C}$. war $\alpha = -1^{\circ}$, also $[\alpha]_{\text{D}} = -30^{\circ}$.

Endlich wurde noch das Kalksalz der Antiaronsäure durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen der wässrigen Lactonlösung mit kohlenbarem

¹⁾ Bei meiner ersten Mitteilung über diese Methode (Lieb. Ann. 205. 182) habe ich empfohlen, das überschüssige Brom durch Erhitzen im Wasserbade und gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure zu entfernen. Das beansprucht einerseits viel Zeit, offenbar weil die in großer Menge vorhandene Bromwasserstoffsäure das freie Brom hartnäckig zurückhält, andererseits kann in Fällen, wie der oben beschriebene es ist, das Erhitzen der Lösung eine stärkere Verschmierung der harzigen Begleitstoffe bedingen und dadurch die Abscheidung des Hauptproduktes erschweren. Diese Schwierigkeiten werden in einfachster Weise umgangen, indem man die Flüssigkeit nach beendigter Oxydation in eine flache Schale giebt und sofort Silberoxyd unter kräftigem Umrühren einträgt. In dem Maße, in welchem die Bromwasserstoffsäure beseitigt wird, verdunstet das Brom mit zunehmender Leichtigkeit und die Lösung wird ziemlich rasch farblos. Jetzt erst spült man die Mischung in eine Flasche und trägt die letzten Anteile des nötigen Silberoxyds unter kräftigem Schütteln sowie, behufs Vermeidung eines Ueberschusses, in sehr kleinen Portionen ein.

Kalk und Verdunsten des Filtrats dargestellt. Dasselbe ist amorph und wird durch Alkohol in Form von Gallertklumpen gefällt.

0,2186 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0312 g CaO.

Berechnet für $(C_6 H_{11} O_5)_2 Ca$	Gefunden:
Ca O 14,07 Proz.	14,27 Proz.

Sonach wird aus dem Antiarin ein mit der Rhamnose isomerer Zucker, die Antiarose $C_6 H_{12} O_5$, abgespalten, der sicher krystallisationsfähig sein wird, sobald es gelingt, das in der rohen Zuckerlösung steckende Harz genügend zu beseitigen, was noch versucht werden soll.

Interessant ist die Thatsache, dass jetzt in drei Herzgiften, im Digitalinum verum, im Digitoxin und im Antiarin, Zucker nachgewiesen wurden mit geringerem Sauerstoffgehalte als ihn die normalen Zucker $C_n H_{2n} O_n$ besitzen. Eine sorgfältigere, mit den verbesserten Methoden der Neuzeit durchgeführte Untersuchung gerade nach dieser Richtung wäre wohl noch für manches natürliche Glycosid zu wünschen und voraussichtlich lohnenswert.

Die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Untersuchung über den Milchsaft von Antiaris toxicaria sind also die folgenden:

1. der Saft enthält reichlich Kalisalpetur;
2. in ihm findet sich das Antiarol, der 1, 2, 3-Trimethyläther das 1, 2, 3, 5-Phentetrols;
3. das sehr wenig reaktionsfähige krystallisierte Antiarharz hat vielleicht die Formel $C_{24} H_{36} O$;
4. das Antiarin, $C_{27} H_{42} O_{10} + 4H_2 O$, wird durch verdünnte Säure gespalten in Antiarigenin, $C_{21} H_{30} O_5$, und Antiarose, $C_6 H_{12} O_5$; die Zusammensetzung der letzteren wurde erschlossen aus derjenigen der Antiaronsäure, welche ein sehr krystallisationsfähiges Lacton bildet.

München, im Juni 1896.