

II. Ueber das Ratanhin.

Von Dr. **Emil Ruge** von Kopenhagen.

Im amerikanischen Ratanhia-Extract kommt ein farbloser krystallinischer Körper vor, der grosse Aehnlichkeit mit dem Tyrosin hat und der von Wittstein *) den Reactionen und dem Stickstoffgehalt zufolge auch für Tyrosin gehalten wurde. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Städeler habe ich diesen Körper einer näheren Untersuchung unterworfen und es stellte sich dabei heraus, dass zwischen beiden Körpern zwar manche Aehnlichkeit vorhanden, dass aber von Identität nicht die Rede sein kann. — Ich bezeichne den im Ratanhia-Extract vorkommenden Körper mit dem Namen Ratanhin.

Zur Darstellung des Ratanhins fällt man die Auflösung des käuflichen Extractes mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdunstet es auf ein kleines Volumen. Der entstandene Krystallbrei wird nach 12stündigem Stehen gepresst und gewaschen, dann in Ammoniak und etwas kohlsaurem Ammoniak gelöst und die vom ausgeschiedenen kohlsauren Kalk abfiltrirte Lösung, zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Während das Ammoniak abdunstet, schießt das Ratanhin in Krystallbüscheln an, die dem Tyrosin täuschend ähnlich sind. Man befreit dieselben durch Pressen und Waschen von der Mutterlauge, löst sie dann zur vollständigen Entfärbung in heissem Wasser, dem man etwas Bleiessig zusetzt, filtrirt und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff.

*) Jahresber. von Liebig und Kopp. 1854. S. 656.

Darauf wird mit dem entstandenen Schwefelblei gekocht, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann siedend filtrirt und zur Krystallisation hingestellt.

Das Ratanhin schießt nun in prächtigen Drusen an, die bei richtiger Concentration der Lösung das Gefäss nach etwa 12 Stunden fast ganz ausfüllen. Die kugelförmigen oder halbkugelförmigen Krystallisationen haben häufig einen Durchmesser von 4—5 Centim. und sind aus äusserst zarten, langen, gewundenen Nadeln sternförmig zusammengesetzt. Wegen der ausserordentlichen Zartheit und Weichheit der Nadeln erscheinen die Krystallhaufen gewöhnlich gelatinös. Nicht selten verweben sich die Nadeln auch zu dichteren, breitlappigen Gebilden von schwammartigem Ansehen. Beim Trocknen fallen die Krystalle zu einer farblosen, glänzenden, verfilzten weissen Masse zusammen. — Das so dargestellte Ratanhin war vollkommen rein; auf Platinblech erhitzt verbrannte es ohne Zurücklassung von Asche, unter Entwicklung des Geruches von verbrennendem Haar.

Ich habe verschiedene Sorten von Ratanhia-Extract auf Ratanhin untersucht. Der Gehalt fiel verschieden aus; die grösste Ausbeute betrug $1\frac{1}{4}$ Proc. — In der Ratanhiawurzel, von der ebenfalls mehrere Sorten untersucht wurden, fand ich kein Ratanhin. Sollten daher zur Darstellung des Ratanhia-Extractes ausser der Wurzel nicht noch andere Theile der *Krameria triandra* oder vielleicht auch andere der Ratanhia ähnliche Wurzeln angewandt werden, so würde das Ratanhin erst durch einen Zersetzungsprocess entstehen müssen. Hiefür scheint in der That zu sprechen, dass ein Extract, der zwar erst vor Kurzem

von Amerika bezogen, in seinen Rissen und Spalten aber dicht mit Pilzen überzogen war, die reichlichste Ausbeute an Ratanhin gab.

Das lufttrockene Ratanhin verliert bei 100° nicht am Gewicht.

0,6182 Grm. gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, 1,3874 Grm. Kohlensäure und 0,3724 Grm. Wasser.

0,7995 Grm. gaben, auf gleiche Weise verbrannt, 1,7995 Grm. Kohlensäure und 0,4843 Grm. Wasser.

0,5022 Grm. gaben, mit Natronkalk verbrannt, 0,5665 Grm. Platinsalmiak.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:

		$C_{20} H_{13} N O_6$			
		berechnet		gefunden	
20	Aeq. Kohlenstoff	120	61,54	61,20	61,38
13	„ Wasserstoff	13	6,66	6,69	6,73
1	„ Stickstoff	14	7,18	7,11	7,11
6	„ Sauerstoff	48	24,62	25,00	24,78
		195	100,00	100,00	100,00

Der Analyse zufolge unterscheidet sich das Ratanhin vom Tyrosin nur durch 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff, die es mehr enthält; es ist dem Tyrosin homolog und zeigt mit diesem in seinen Verbindungsverhältnissen und auch in seinen Reactionen grosse Aehnlichkeit.

Es bildet z. B. mit conc. Schwefelsäure ebenfalls eine gepaarte Säure, deren Salze durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt werden. Auch hat das Ratanhin die Eigenschaft, leicht übersättigte Lösungen zu bilden. 1 Theil Ratanhin hat zur Lösung 125

Theile siedendes Wasser nöthig. Lässt man die Lösung erkalten, so geht die Krystallisation gewöhnlich ziemlich langsam vor sich, und demgemäss stellen sich dann, wenn man zu verschiedenen Zeiten untersucht, sehr verschiedene Löslichkeitsverhältnisse heraus. Nach 24stündigem Stehen bei 20° ergaben sich auf 1 Theil Ratanhin 560 Theile Wasser. Nach 48stündigem Stehen bei 14° wurden 1350 Theile, und nach 72stündigem Stehen bei derselben Temperatur 1800 Theile Wasser auf 1 Theil Ratanhin gefunden.

Von gewöhnlichem Weingeist bedarf das Ratanhin bei Siedhitze 2345 Theile zur Lösung. Nach 36stündigem Stehen bei 15° kamen auf 1 Theil Ratanhin 9480 Theile. — In absolutem Weingeist und in Aether ist es unlöslich.

Bleizucker, Bleiessig und essigsaurer Quecksilberoxyd fallen das Ratanhin ebensowenig wie das Tyrosin. Während aber das letzte aus einer mit Bleiessig versetzten Lösung durch essigsaurer Quecksilberoxyd ziemlich vollständig gefällt wird, bleibt das Ratanhin grösstentheils in Lösung; nur Spuren davon sind im Niederschlage nachzuweisen.

In seinem Verhalten gegen salpetersaurer Quecksilberoxyd zeigt das Ratanhin eine sehr wesentliche Verschiedenheit vom Tyrosin. Versetzt man eine nach mehrtägigem Stehen bei 15° gesättigte Ratanhinlösung mit einigen Tropfen des Quecksilbersalzes und erhitzt, so tritt alsbald hübsch rosenrothe Färbung ohne Trübung ein. Erst nach längerem Kochen wird die Flüssigkeit beim Erkalten schwach opalisirend und zugleich etwas schleimig, wodurch das Entstehen eines Bodensatzes bis zu einem gewissen Grade verhindert wird. Beim Wiedererhitzen verschwindet die

Trübung und zeigt sich beim Erkalten nicht stärker wie vorher. Setzt man auf's Neue Quecksilberlösung zu und erhitzt, so scheiden sich braunrothe Flocken aus, die aber nur theilweise, selbst nach längerem Stehen, sich auf dem Boden ablagern, sondern grösstentheils in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. — Ist die Ratanhinlösung concentrirter, etwa bei 20—25° gesättigt, so verändert das die Reaction im Wesentlichen nicht, nur ist dann die rothe Farbe intensiver und die Lösung erstarrt nach dem Kochen beim Erkalten zu einer steifen Gallerte.

Noch auffallender verschieden verhält sich das Ratanhin gegen Salpetersäure. Eine krystallinische Verbindung lässt sich wegen der leichten Zersetzbarkeit ebensowenig vom Ratanhin wie vom Tyrosin darstellen, aber es gelang auch nicht, eine dem salpetersauren Nitrotyrosin entsprechende Verbindung zu erhalten. Als das Ratanhin mit 4 Theilen Wasser zu einem Brei angerührt und dann ebensoviel Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht zugesetzt wurde, trat sogleich ziemlich starke freiwillige Erwärmung ein, und obwohl für genügende Abkühlung Sorge getragen wurde, so zeigten sich doch selbst nach dreitägigem Stehen in der dunkelrothbraunen Flüssigkeit keine Krystalle. Ob beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme eine dem Dinitrotyrosin entsprechende Verbindung entsteht, liess sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Reibt man Ratanhin mit wenig Wasser an und setzt dann tropfenweise unter Umschütteln so viel verdünnte Salpetersäure hinzu, dass die Mischung durch ungelöstes Ratanhin noch dünnbreiförmig bleibt, so tritt beim Erwärmen Lösung ein und nach einigem

Kochen nimmt die Flüssigkeit zuerst eine rosenrothe, später rubinrothe Farbe an; die dann ohne ferneres Erhitzen unter schwacher Gasentwicklung dunkler wird und durch's Violette in's tief Indigblaue übergeht. Verdünnt man jetzt mit viel Wasser, so hat man eine im durchfallenden Licht blaue oder violette, im auffallenden Licht undurchsichtig blutrothe Flüssigkeit. Die Intensität der blauen Farbe kann noch etwas gesteigert werden durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure und schwaches Erwärmen. Erhitzt man stärker und anhaltend, so findet das Umgekehrte statt und der Farbenton kehrt durch die oben genannten Nüancen wieder in's Rothe zurück. — Diese Reaction ist ebenso empfindlich wie charakteristisch; bei 50,000facher Verdünnung nimmt man in 2-3zölliger Schicht noch deutliche Färbung wahr.

Hat man beim Zusatz von Salpetersäure nicht die nöthige Vorsicht beobachtet und die vorgeschriebene Säuremenge, wenn auch nur unbedeutend, überschritten, so tritt beim Kochen eine tiefer greifende Zersetzung ein. Bei starker Ueberschreitung des Verhältnisses wird die Lösung zuerst braunroth, später biergelb. Hat man nur wenig mehr Säure angewandt, so tritt beim Erhitzen ebenfalls zuerst braunrothe Färbung ein, die schliesslich unter ziemlich starker Gasentwicklung in ein lebhaftes Chromgrün übergeht. Auf Zusatz von Wasser tritt wieder ein schöner Dichroismus ein; bei durchfallendem Licht ist die Lösung grün, bei auffallendem undurchsichtig blutroth.

Die Färbungen rühren her von harzähnlichen Materien, die sich bei längerem Stehen der nicht mit Wasser verdünnten Lösungen abscheiden und dann nicht mehr in Wasser, aber leicht in Weingeist lös-

lich sind. Das aus der blauen Lösung abgeschiedene Harz löst sich mit blauer Farbe, das in der grünen Lösung entstandene mit rother Farbe in Weingeist, doch geht diese Färbung später in violett und schliesslich in grün über. Die Lösung zeigt ebenfalls Dichroismus; sie ist bei auffallendem Licht blutroth.

Mit salpetriger Säure, wie sich diese bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe erzeugt, färbt sich das mit wenig Wasser befeuchtete Ratanhin hübsch rosen- bis violettroth. Suspendirt man das Ratanhin in Wasser und leitet dann salpetrige Säure hinein, so löst es sich alsbald mit tief rother Farbe und später wird die Lösung blau oder grün.

Das beschriebene Verhalten des Ratanhins gegen Salpetersäure und auch gegen salpetrige Säure ist so wesentlich verschieden von dem des Tyrosins, dass beide Körper immer leicht dadurch unterschieden werden können. Aber auch durch das Verhalten gegen salpetersaures Queksilberoxyd, durch die grössere Löslichkeit in Wasser und Weingeist und durch die eigenthümliche, fast gelatinöse Form, in der sich das Ratanhin aus wässerigen Lösungen abscheidet, unterscheidet es sich hinreichend vom Tyrosin.

In seinem Verhalten gegen Basen und Säuren schliesst sich das Ratanhin dem Tyrosin genau an. Es löst und verbindet sich leicht mit den Mineralsäuren und mit den fixen Alkalien. Auch in Ammoniak ist es leicht löslich, scheint sich aber ebensowenig wie das Tyrosin in festen Verhältnissen damit verbinden zu können. Gegen die übrigen Basen verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure, und obwohl es vollkommen neutral reagiert, vermag es doch die Kohlensäure aus den kohlen-sauren alkalischen Erden

auszutreiben, indem es damit alkalisch reagierende Verbindungen bildet. Die Verbindungen des Ratanhins mit Säuren reagieren stark sauer und werden, wie die entsprechenden Tyrosinverbindungen, schon durch Wasser zersetzt.

Folgende Verbindungen sind von mir näher untersucht worden:

1) Barytverbindung.

Eine krystallinische Barytverbindung des Ratanhins darzustellen, ist mir nicht gelungen, obwohl derselbe Weg eingeschlagen wurde, wie zur Darstellung der entsprechenden Tyrosinverbindung. Trägt man Ratanhin in bei gelinder Wärme gesättigtes Barytwasser ein, so löst es sich leicht und in grosser Menge, ohne dass krystallinische Ausscheidung stattfindet; man erhält zuletzt eine Lösung von schleimiger Consistenz, aus der bei längerem Stehen unverändertes Ratanhin anschießt. Die nach 12 Stunden davon abfiltrirte Barytverbindung wurde mit Ammoniak und kohlen-saurem Ammoniak gefällt, der ausgeschiedene kohlen-saure Baryt gewogen und auch das in der ammoniakalischen Lösung befindliche Ratanhin durch Abdampfen bestimmt. Auf 0,4306 Grm. kohlen-sauren Baryt wurden 0,5315 Grm. Ratanhin erhalten. Demnach waren auf 2 Aeq. Baryt 1,25 Aeq. Ratanhin vorhanden. Berücksichtigt man dabei, dass die untersuchte Lösung etwas ungebundenes Ratanhin enthalten musste, so ergibt sich für die Verbindung die Formel: $C_{20} H_{11} Ba_2 N O_6$.

2) Salzsäures Ratanhin.

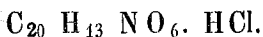
Trägt man Ratanhin in Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht ein, so lange dasselbe noch gelöst wird, so erfolgt keine krystallinische Ausscheidung, wie sie

unter ähnlichen Umständen beim Tyrosin beobachtet wird; beim freiwilligen Verdunsten schießt indess das Salz in farblosen Prismen oder Blättchen von saurer Reaction und saurem Geschmack an. Das lufttrockene Salz verliert bei 110° nicht an Gewicht.

0,692 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, 0,4246 Grm. Chlorsilber.

0,6105 Grm. gaben bei gleicher Behandlung 0,3763 Grm. Chlorsilber.

Daraus ergibt sich für das Salz die Formel:



	berechnet		gefunden	
1 Aeq. Ratanhin	195	84,23	84,40	84,33
1 „ Salzsäure	36,5	15,77	15,60	15,67
	231,5.	100,00.	100,00.	100,00.

Uebergießt man das salzsaure Ratanhin mit Wasser, so färben sich die Krystalle durch Säureverlust sogleich milchweiss, ohne sich zu lösen. Von 90 % Weingeist werden sie in kleiner Menge gelöst, nach kurzer Zeit erfolgt aber Zersetzung unter Abscheidung von Ratanhin.

3) Ratanhinschwefelsäure.

In erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Ratanhin ebenso wie das Tyrosin mit vorübergehender Röthung, und wie dieses kann es zwei gepaarte Schwefelsäuren, eine einbasische und eine zweibasische bilden.

5 Grm. Ratanhin wurden in 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure eingetragen, im Wasserbade erhitzt und die dunkelrothe Flüssigkeit mit Wasser ver-

mischt, wodurch sie fast farblos wurde. Nach erfolgter Neutralisation mit kohlen-saurem Baryt und mehrmaligem Aufkochen wurde filtrirt und zum Syrup eingedampft. Bei längerem Stehen an einem kühlen Ort schieden sich feine seideglänzende Nadeln ab, von welchen die nichtkrystallisirende, zu einer amorphen gummiähnlichen Masse eintrocknende Mutterlauge abfiltrirt wurde. Das amorphe Barytsalz gehörte der einbasischen, das krystallinische der zweibasischen Ratanhinschwefelsäure an.

Einbasische Ratanhinschwefelsäure: $\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{NO}_5 \cdot \text{S}_2\text{O}_6$. Zur Darstellung der freien Säure wurde aus der Lösung des Barytsalzes durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Baryterde gefällt, das Filtrat in gelinder Wärme verdampft und zur freiwilligen Verdunstung bei Seite gestellt, wobei die Säure zu einer amorphen firnissähnlichen Masse eintrocknete. Als dieselbe zur weiteren Reinigung in absolutem Weingeist gelöst und die Lösung zur freiwilligen Verdunstung hingestellt wurde, krystallisirte die Säure in hübschen, ziemlich grossen, farblosen quadratischen Tafeln, die beim Erhitzen auf 100° Wasser verloren.

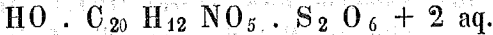
0,7185 Grm. der getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung 1,139 Grm. Kohlensäure und 0,316 Grm. Wasser.

0,2477 Grm. wurden durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt, dann mit Natron übersättigt und die eingedampfte Masse im Silbertiegel geschmolzen. Aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung des Rückstandes wurde die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Es wurden 0,2103 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Diese Verhältnisse führen zu der obigen Formel.

		berechnet		gefunden
20 Aeq.	Kohlenstoff	120	43,63	43,23
13	„ Wasserstoff	13	4,73	4,88
1	„ Stickstoff	14	5,09	
2	„ Schwefel	32	11,64	11,66
12	„ Sauerstoff	96	34,91	
		275.	100,00.	

Die lufttrockne Säure enthält ausserdem Krystallwasser. — 0,268 Grm. verloren bei 100° 0,0174 Grm. = 6,49 Proc. an Gewicht. — Der Formel



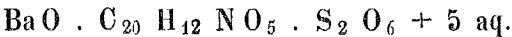
entspricht ein Verlust von 6,14 Proc. Wasser.

Die Ratanhinschwefelsäure reagirt und schmeckt stark sauer; sie verhält sich beim Erhitzen auf Platinblech und im Glasrohr ebenso wie die Tyrosinschwefelsäure und gibt auch mit Eisenchlorid dieselbe Reaction.

Von den Salzen habe ich nur das Barytsalz analysirt. Es wurde aus der reinen Säure mit Barytwasser dargestellt. Die Lösung reagirte alkalisch und hinterliess beim Verdunsten einen amorphen, spröden glasartigen Rückstand von salzigem und zugleich etwas bitterem Geschmack. Vor dem Eintrocknen hatten sich übrigens noch einige Krystalle von dem Barytsalz der zweibasischen Säure abgeschieden, welche sorgfältig von dem amorphen Salz getrennt wurden.

0,9047 Grm. des lufttrocknen amorphen Salzes verloren bei 125° 0,1054 Grm. Wasser = 11,65 Proc. Im Platintiegel bei Luftzutritt verbrannt blieben 0,2733 Grm. schwefelsaurer Baryt zurück.

Hieraus berechnet sich die Formel:



	berechnet		gefunden
1 Aeq. Baryt	76,5	19,74	19,83
1 „ Säure	266	68,65	68,52
5 „ Wasser	45	11,61	11,65
	387,5.	100,00.	100,00.

Es muss noch bemerkt werden, dass das Salz bei der angegebenen Temperatur sein Gewicht nicht weiter veränderte, dass aber bei 160° noch ein Verlust von 5,8 Milligramm. eintrat, ohne dass das Ansehen des Salzes auf Zersetzung schliessen liess.

Zweibasische Ratanhinschwefelsäure: $2\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{NO}_4 \cdot \text{S}_2\text{O}_6$. Es fehlte an Material, um die freie Säure darzustellen, ich musste mich daher mit der Analyse des Barytsalzes, dessen Gewinnung schon angegeben ist, begnügen. Das erhaltene Salz wurde durch wiederholte Krystallisation gereinigt und stellte dann feine, rein weisse, alkalisch reagirende Nadeln dar, die sich in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich leicht lösten und deren Lösung, ebenso wie die Lösung des vorhergehenden Barytsalzes, durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt wurde.

0,2205 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° nur 0,0081 Grm. Wasser; bei 165° trat ein weiterer Verlust von 0,0129 Grm. ein. Die ganze Gewichtsabnahme betrug also 0,021 Grm. = 9,52 Procent.

Beim Glühen blieben 0,1117 Grm. schwefelsaurer Baryt zurück.

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:



	berechnet		gefunden
2 Aeq. Baryt	153	33,62	33,27
1 „ Säure	257	56,49	57,21
5 „ Wasser	45	9,89	9,52
	455	100,00	100,00

Das Ratanhin zeigt also gegen conc. Schwefelsäure dasselbe merkwürdige Verhalten wie das Tyrosin, indem zwei procentisch gleichzusammengesetzte Säuren daraus entstehen:

$\text{HO} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_{12} \text{NO}_5 \cdot \text{S}_2 \text{O}_6$ und $2 \text{HO} \cdot \text{C}_{20} \text{H}_{11} \text{NO}_4 \cdot \text{S}_2 \text{O}_6$, von denen die erste einbasisch, die andere zweibasisch ist. Während sich die zweibasische Tyrosinschwefelsäure aber nur bei stärkerem Erhitzen mit einem grösseren Ueberschuss von Schwefelsäure bildet, entsteht die zweibasische Ratanhinschwefelsäure weit leichter und gleichzeitig mit der einbasischen Säure, schon bei der Temperatur des Wasserbades, und es ist daher schwer, diese Säuren, namentlich wenn man in kleinem Masstabe arbeitet, ungemengt zu erhalten.

Was die übrigen der beschriebenen Verbindungen anbetrifft, so schliessen sie sich ebenfalls den Tyrosinverbindungen auf's Genaueste an, sie unterscheiden sich aber durchweg durch ihre grössere Löslichkeit und schwierigere Krystallisirbarkeit.