

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

221-2
50 a

leiteten Hirnatrophie betrachtet werden könnte; wenigstens war Tiedemann sonst von durchaus nicht starkem Knochenbau. Ein analoges Beispiel scheint mir der oben in der letzten Tabelle mitgetheilte Fall Nro. III. eines 73-jährigen Mannes zu sein. Um so mehr halte ich es unter diesen Umständen gerechtfertigt, die Schädelperipherie Tiedemann's in Betracht zu ziehen. Dieselbe beträgt aber an dem nach seinem Tode von dem Kopf genommenen genauen Abguss 545 Mm., und da er fast keine Haare mehr hatte, auch äusserst abgemagert und die Kopfschwarte sehr dünn war, so kann für letztern allerhöchstens obige Mittelzahl von 14 Mm. in Abzug gebracht werden. Die Schädelperipherie betrug also 531 Mm. und dazu würde nach obiger Tabelle als Mittelgewicht wenigstens ein Gehirn von 1422 Grm. gehören. Tiedemann's Gehirn hätte sich also danach schon etwas über das Mittelgewicht erhoben.

Herr Buchner sprach:

- 1) Ueber das Turpethharz, eine Mittheilung des Herrn Professor Dr. Spirgatis in Königsberg.

Bereits vor fünf Jahren hatte ich die Ehre, der Kgl. Akademie der Wissenschaften die vorläufigen Resultate einer Untersuchung über die Constitution des Scammoniums zu überreichen.¹⁾ Dieselben bewiesen, dass dieses Harz ebenso wie zwei andere schon früher von Kayser und W. Mayer untersuchte und gleichfalls der Familie der Convolvulaceen entstammende Harze, nämlich das *Convolvulin*,²⁾ das Harz

1) Gelehrte Anzeigen der k. bayer. Akademie der Wissenschaften. 1858. Nr. 13.

2) Kayser, Annalen der Chemie und Pharmacie LI, 81. Mayer, ebendasselbst LXXXIII, 121.

von *Ipomoea Purga* Wender. und das *Jalapin*,³⁾ das Harz von *Ipomoea Orizabensis* Pelletan, zur Classe der Glucoside oder gepaarten Zuckerverbindungen gehöre. Auch sprach ich damals die durch fortgesetzte Versuche⁴⁾ fast zur Gewissheit gewordene Vermuthung aus, dass Scammonin (gereinigtes Scammonium) und Jalapin identisch seien, und fügte ferner jener Mittheilung die Bemerkung bei, dass nach meinen Beobachtungen noch ein viertes drastisches Convolvulaceenharz, nämlich das der Wurzel von *Ipomoea Turpethum* R. Br., der Gruppe der Glucoside angehöre.

Möge es mir nun gestattet sein, der Kgl. Akademie in Folgendem ausführlichere Mittheilungen über letzteren Gegenstand zu unterbreiten.

Ich bezog die Turpethwurzel von dem Triester Hause Behr & Comp.

Die Wurzel lieferte gegen 4 % Harz, von dem etwa $\frac{1}{20}$ in Aether löslich, das Uebrige hingegen darin unlöslich ist. Meine Untersuchung gilt allein dem in Aether unlöslichen Harz.

Um dasselbe zu gewinnen, wurde die Wurzel mit kaltem Wasser möglichst erschöpft, hierauf getrocknet, grob geschnitten und mit Alkohol ausgezogen. Von den bräunlich gefärbten alkoholischen Auszügen, welche trotz mehrmaliger Behandlung mit Knochenkohle sich nur wenig entfärbten, zog ich den Alkohol ab und schied das Harz mittelst Wasser aus. Die so erhaltene braungelbe Masse wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, getrocknet, gepulvert und zur Entfernung des in Aether löslichen Theils vier- bis fünfmal mit Aether geschüttelt und eben so oft aus ihrer Lösung in absoluten Alkohol durch Aether gefällt.

Das auf diese Weise dargestellte Harz, welches ich

3) Mayer, daselbst XCV, 129.

4) Daselbst CXVI, 289.

Turpethin nennen möchte, bildet eine geruchlose, anfangs indifferent, später scharf und bitterlich schmeckende bräunlich-gelbe Masse, welche ich durch kein Mittel weiter zu entfärben vermochte.

Es lässt sich sehr leicht zu einem graulichen Pulver zerreiben, wobei es einen fast unerträglichen Reiz auf die Schleimhaut der Nase und des Mundes ausübt. In Alkohol ist es ähnlich wie Jalapin und Scammonin leicht löslich, unterscheidet sich aber von diesen beiden Harzen wesentlich durch seine Unlöslichkeit in Aether. Das *Turpethin* schmilzt bei ungefähr 183 ° C.

Beim Erhitzen auf Platinblech färbt es sich nach dem Schmelzen braun, dann schwarz unter Ausstossung eines eigenthümlichen scharfen Geruches, entzündet sich endlich und verbrennt mit heller, russender Flamme, unter Zurücklassung von Kohle.

Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt dasselbe ein ähnliches Verhalten wie Convolvulin, Jalapin und Scammoniumharz. Das *Turpethin* löst sich nämlich darin langsam zu einer schön rothen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser Anfangs noch höher roth, dann aber braun und endlich schwarz wird.

Der Elementaranalyse unterworfen, zeigte das *Turpethin* im Mittel von vier sehr genau stimmenden Verbrennungen folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	56,60
Wasserstoff	7,81
Sauerstoff	35,59
	100,00.

Diese Zahlen sind auffallender Weise genau dieselben, welche Mayer für die Zusammensetzung des Jalapin's, und welche ich für die Zusammensetzung des Scammonin's erhielt.

Mayer fand nämlich als Mittel von sieben Verbrennungen des Jalapin's die Zahl: ⁵⁾

Kohlenstoff	56,52
Wasserstoff	8,18
Sauerstoff	35,30
	100,00,

während ich bei der Analyse des Scammonin's als Mittel von acht Verbrennungen folgende Zahlen erhielt: ⁶⁾

Kohlenstoff	56,50
Wasserstoff	7,97
Sauerstoff	35,53
	100,00.

Aus diesen Daten berechneten wir für Jalapin und Scammonin die Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$, welche verlangt

Kohlenstoff	56,66
Wasserstoff	7,77
Sauerstoff	35,57
	100,00

und ich habe keinen Grund, dem Turpethin eine andere Formel zu geben.

Auch gegen starke Basen verhält sich das Turpethin ganz ähnlich wie Convolvulin, Jalapin und Scammonin. Es wird durch dieselben unter Wasseraufnahme in eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche ich Turpethsäure zu nennen vorschlage, umgewandelt.

Ich habe diese Säure wie die Scammonsäure dargestellt, indem ich das Turpethin unter Beihilfe von Wärme in Barytwasser löste, den Baryt durch Schwefelsäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure durch Bleioxydhydrat entfernte, hierauf filtrirte, aus dem Filtrat das gelöste Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff ausfällte und die so

5) Annalen der Chemie und Pharmacie. XCV, 134.

6) Ebendasselbst CXVI, 296.

erhaltene farblose Flüssigkeit zur Trockene eindampfte. Die Turpethsäure bildet dann eine amorphe, gelblich gefärbte, glänzende, durchscheinende, sehr stark hygroskopische Masse; geruchlos von säuerlich-bitterlichem Geschmacke und stark-saurer Reaction, beim Erhitzen auf Platinblech mit heller russender Flamme verbrennend.

Ich fand diese Säure im Mittel von drei Verbrennungen zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	53,88
Wasserstoff	7,90
Sauerstoff	38,22
	100,00.

Ihre Zusammensetzung entspricht mithin der Formel: $C_{68}H_{60}O_{36}$, aus welcher sich berechnet

Kohlenstoff	53,97
Wasserstoff	7,94
Sauerstoff	38,09
	100,00.

Die Turpethsäure ist hienach aus dem Turpethin durch Aufnahme von vier Aequivalenten Wasser entstanden und unterscheidet sich von der Jalapin- und Scammonsäure, welche die Formel $C_{68}H_{59}O_{35}$ besitzen, durch den Mehrgehalt von einem Aequivalent Wasser.

Von zwei Barytsalzen dieser Säure, welche ich darstellte, ergab das erste im Mittel von mehreren Versuchen die Zahlen:

Kohlenstoff	49,55
Wasserstoff	7,22
Sauerstoff	34,10
Baryt	9,13
	100,00.

Das zweite:

Kohlenstoff	45,58
Wasserstoff	6,63
Sauerstoff	30,49
Baryt	17,30
	100,00.

Das erste dieser Salze ist mithin nach der Formel: $C_{68} H_{59} O_{35}$, BaO zusammengesetzt, welche verlangt

Kohlenstoff	49,54
Wasserstoff	7,16
Sauerstoff	34,00
Baryt	9,30
	100,00.

Das zweite aber entspricht der Formel: $C_{68} H_{58} O_{34}$, 2 BaO, denn diese verlangt

Kohlenstoff	45,78
Wasserstoff	6,51
Sauerstoff	30,52
Baryt	17,19
	100,00.

Dieselbe merkwürdige Spaltung nun, welche Convolvulin und Convolvulinsäure, Jalapin und Jalapinsäure, Scammonin und Scammonsäure bei der Behandlung mit Mineralsäuren erfahren, erleiden auch Turpethin und Turpethsäure. Auch sie zerfallen hiebei in eine Säure von fettartiger Consistenz, welcher ich den Namen *Turpetholsäure* beigelegt habe, und in Zucker.

Die Turpetholsäure scheidet sich bei der Spaltung in Form eines gelblich-weissen, körnigen Conglomerats aus. Man reinigt sie durch Auswaschen und Schmelzen mit Wasser, Auflösen in wässrigem Alkohol, Entfärben dieser Lösung mit Thierkohle und drei- bis viermaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist. Sie bildet so dargestellt eine schneeweisse Masse, welche bei 300facher Vergrösserung die

Gestalt feiner Nadeln und Bündel derselben annimmt. Die Nadeln besitzen etwa eine Länge von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ Linie. Geruchlos, von kratzendem Geschmacke, in Alkohol leicht, weit schwerer in Aether löslich. Die Lösungen reagiren sauer. Die Turpetholsäure schmilzt bei ungefähr 88° C. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich ähnlich wie Scammonolsäure unter Verbreitung eines weissen, Augen und Nase heftig reizenden Rauches, während Kohle zurückbleibt, die endlich auch vollständig ohne Hinterlassung von Asche verbrennt.

Die Turpetholsäure zeigte im Mittel von drei Verbrennungen folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	66,53
Wasserstoff	11,21
Sauerstoff	22,26
	100,00.

Diese Daten stimmen mit der Formel $C_{33}H_{33}O_8$, denn daraus lässt sich berechnen

Kohlenstoff	66,66
Wasserstoff	11,11
Sauerstoff	22,23
	100,00.

Von der Scammonolsäure, welche die Formel $C_{33}H_{30}O_8$ besitzt, unterscheidet sich die Turpetholsäure hienach dadurch, dass sie zwei Aequivalente Wasser mehr enthält.

Der Zucker, welcher das zweite Spaltungsproduct des Turpethins und der Turpethsäure bildet, kann in der Flüssigkeit, aus welcher sich die rohe Turpetholsäure ausgeschieden hat, ohne Weiteres durch die bekannte Reaction mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd, welche sehr schön ausfällt, nachgewiesen werden. Behufs seiner genaueren Constatirung entfernte ich, ähnlich wie es bei der Untersuchung des Scammonium's für den gleichen Zweck geschehen ist, die in der Flüssigkeit befindliche Schwefelsäure

durch Bleioxydhydrat, das gelöste Blei mittelst Schwefelwasserstoff, dampfte dann stark ein und behandelte den Abdampfungsrückstand mit Aether, um die kleine Menge von Turpetholsäure, welche beim Erkalten der abgedampften Flüssigkeit sich noch ausgeschieden hatte, fortzunehmen.

Die so erhaltene gelbbraunliche Flüssigkeit zeigte alle Eigenschaften des Zuckers (Glucos). Sie besass einen süssen Geschmack, entwickelte auf Platinblech erhitzt den Geruch nach Caramel und erlitt durch Hefe die geistige Gährung.

Ich habe bis jetzt zwei Salze der Turpetholsäure untersucht, nämlich das Natron- und das Barytsalz.

Das Natronsalz bildet eine blendend weisse, seidenartig glänzende Masse, welche bei 300facher Vergrösserung die Form von scharf ausgeprägten rhombischen Platten mit Winkeln von etwa 55 und 125 ° annimmt.

In 100 Theilen desselben wurden gefunden:

Kohlenstoff	61,90
Wasserstoff	9,99
Sauerstoff	18,03
Natron	10,08
	100,00.

Das turpetholsaure Natron besitzt hienach die Formel: $C_{32}H_{31}O_7, NaO$, woraus sich berechnen lässt

Kohlenstoff	61,94
Wasserstoff	10,00
Sauerstoff	18,06
Natron	10,00
	100,00.

Den turpetholsauren Baryt, welchen ich bisher nur in amorphem Zustande erhalten konnte, fand ich in 100 Theilen zusammengesetzt aus

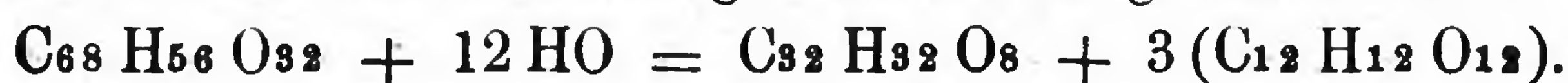
Kohlenstoff	53,60
Wasserstoff	8,75
Sauerstoff	16,02
Baryt	21,63
	100,00.

Die Formel $C_{32}H_{31}O_7$, BaO verlangt

Kohlenstoff	53,99
Wasserstoff	8,72
Sauerstoff	15,75
Baryt	21,54
	100,00.

Die bisher erhaltenen Resultate dieser Untersuchung dürften hienach auf folgende Thatsachen deuten:

Das Turpethin gehört, wie das Convolvulin, Jalapin und Scammonin zu den gepaarten Zuckerverbindungen, ist aber, obwohl es eine dem Jalapin und Scammonin gleiche Zusammensetzung besitzt, mit diesen Harzen nicht identisch, sondern denselben nur isomer, da es sich von ihnen, abgesehen von minder erheblichen Eigenthümlichkeiten, sowohl durch seine Unlöslichkeit in Aether, wie auch durch die abweichende Zusammensetzung seiner Derivate unterscheidet. Der Spaltungsprocess des Turpethins in Turpetholsäure und in Zucker lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Fernere Versuche, mit deren Anstellung ich zur Zeit beschäftigt bin, werden entscheiden, ob diese Anschauungsweise die richtige ist.

Derselbe gab

2) Beiträge zur Geschichte des Berberins.

Herr J. Dyson Perrins hat in einer im Journal of the Chemical Society, XV, 339, veröffentlichten Abhandlung über das Berberin auch die chemische Untersuchung dieses