

Передает-60

6153
K-78
615.3

Николай Красовский.

4712
547
615
578

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗСЛЕДОВАНИЕ

ЯГОДЪ КОЛЮЧЕЙ КРУШИНЫ

(*Rhamnus Cathartica* L.)

ПРОВЕРЕНО



13089
1941

Диссертація на звання кандидата фармацевтичних наук.

Харьк. Мед. Институт
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

615.3
K-78

Изм. **НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА**
№ 1-го Харьк. Мед. Института

БИБЛИОТЕКА
ХАРЬКОВЪ.
1936* Телеграфный код Циркуляр, Рыбная. 25. Телефон № 1803.
1907.

6153/64
K

1960. K.

17 НОЯ 2012

Харьк.-Мед. Гос. Унив.
НАУК. БИБЛИОТЕКА

НБ ХНУ

3177
616.3104
1948

Содержание

	стр.
Введение	1
I Литература	4
II Обзор ходы исследования глицеро-кетонидов и способы выделения соединений из этих веществ	30
А. Выделение глицеро-кетонидов из экстрактов водной фазы	30
В. Выделение глицеро-кетонидов из экстрактов водной фазы	33
С. Выделение глицеро-кетонидов и выделение глицеро-кетонидов, сахарозы и этиловой кислоты	35
Д. Выделение глицеро-кетонидов из экстрактов водной фазы	39
Е. Выделение глицеро-кетонидов, выделение глицеро-кетонидов и этиловой кислоты	41
Исследование связи биохимии	43
III Исследование веществ, выделяемых из глицеро-кетонидов	
Кислоты	50
Рамнозиты	61
Экстракты	68
Рамнококсиды	77
Вещества выделяемые из эфирного экстракта глицеро-кетонидов	85
Жирные кислоты	85
Рамнококсиды	87
Аммоно-амиды	91
Рамно-глицеролы	97
Сахары	98
Янтарная кислота	103
IV Заключение	104

ПРОВЕРЕНО

ВВЕДЕНИЕ.

Из многочисленных представителей семейства *Rhynchospora* ? L.—Крушинок, съ съблинами (илина, въ южнѣйш. областяхъ) крапивою, произрастаетъ *Rhynchospora cathartica* L.—южная или слабительная крапива, народное название—жостеръ. *Rhynchospora horrida* L.—крапива дикая и *Rhynchospora Purshiana* DC.—американская крапива, отъ первой—ягода (жостеръ), отъ второй—кора.

Колочая крапива и семена крапивы—кустарники или небольшие деревца—растутъ въ влажныхъ, тѣньистыхъ мѣстахъ во всей Европѣ, отъ сѣверной Африки почти до полярнаго круга, и въ средней Азии. Колочая крапива хотя не распространяется такъ далеко на сѣверъ, какъ южная, но встрѣчается вообще чаще послѣдней, и достигаетъ въ Россіи и Севѣрннхъ лѣтнихъ мѣстахъ южнаго возраста, образуя степи до 20 ст. въ поперечникъ ?). Колочую крапиву нѣрѣдко можно встрѣтить и въ южнѣйш. степяхъ.

Американская крапива, очень походящая на европейскую колочую, растеть въ сѣверной Америкѣ. Въ Европѣ кора американской крапивы стала употребляться съ 1883 г. какъ легкое слабительное и иногда больше пошь употребляется южннми: *Salicaria Baccharis*—северная кора.

Европейскою же южною крапивою были известны уже давно. Еще въ IX столѣтіи *Antropos* съименовалъ кустарничку южной крапивы пошь назывались „Hartbaum“ или „Wathorn“ и употребляли его для леченія сауса ?). Въ XIII столѣтіи въ фармакопейн юж. Валунса

1) Engel u. Przel. De Pflanzenkunde, XI Abt. 40.

2) F. Pflüger. Pflanzengeogr. 3 Aufl., 1891 г., стр. 559 и 803.

3) Путь слабительной крапивы, составляеть, будто бы, главный каналъ для растит. сока, увеличеннаго отблнвомъ воды и соли и единаго сока. (A. Sarsbo. Bib. med. natur. Pharmaco. u. Toxicol. med. p. рп. sp. Пидуринъ, 1890 г., 582).

быть применять способ приготовления сероты из семян ореха и мха.

В 1305 году Р. Симондиз из Болоньи описала которую крушину под именем—*Erige serena*, соответствующая немецкому „Narthosia“. Lobelius в 1576 году назвал колочу крушину *Rhamnus cathartica*, под этим же названием она описана и в „Materia medica“ Linné's (1749).

Съ конца XIV века, а может быть и раньше, въ Германских аптеках употребляли сероту—*Serota erige serena* или ботанически. Последнее название: *botanica*—должно означать на обозрение и часто применение сероты. Прочей того, как она связывалась употребляли *Reserba erige serena*, и еще *serena*—водная настойка.

В настоящее время плоды—*Fructus Rhamni cathartica* употребляются въ фармакопеехъ Германской, Венгльской, Французской и Итальянской, а сероты—въ Германской, Итальянской и Швейцарской ¹⁾.

У насъ въ Россіи весьма малыми крушинами, обыкновенно желтыми, содержатся въ аптекахъ въ значительной части требующаго народного средства; номинально сероты пользуются сероты крушины.

На мѣсто дерева и прибрежной кромки лужайки, вѣдь въ 1305 году Р. Симондиз рекомендовала кору лозной крушины, которую еще называли *Arctium*, какъ слабительное. Рейд и др. врачи XVI и XVIII вѣка называли кору *Rhamnus plebeja*. Плоды она была собрана и только въ 1843 г. вновь описана въ употреблении *Simplicia* въ Гамбургѣ ²⁾.

Кора лужайки крушины—*Cortex Rhamni palustris*—входитъ въ нашу фармакопею, но применяется только въ виде—какъ въ почти вытѣснено изъ употребленія кора американской крушины (*Simsata Serota*), притомъ также назой формою. По фармакологическому дѣйствію лужайки и американская крушина почти не отличаются другъ отъ друга, и единственное различіе состоитъ въ томъ, что она привозится изъ Америки ³⁾.

Настъ описана еще аптекаръ *Selle* въ 30 главѣ XIX сто-

¹⁾ Encycl. Pharmaceut. Par. Xaviers. 1903 г., 492, 561.

²⁾ *Phlegon* I, p. 523.

³⁾ А. Вейсба. I, 2.

лѣтія самымъ хоро лужайки приносить расту ¹⁾. Поэтому рекомендуется применять только кору, пролежавшую не мѣня года. Само собою разумеется, что время порчи на первомъ американской коры и ей помяну въ паровыхъ печахъ, является выжиганіемъ коры, отчего она теряетъ раздражающее свойство, но за то конечно повышается въ дѣйствіе.

Поэтому, такъ же разлуживаемъ свойства *Fructus* и съжигаетъ плоды, лужайки крушины, что однако не является имъ прибрежной въ качествѣ домашнего средства. Кора же лужайки крушины, по крайней мѣрѣ въ Харьковѣ, какъ народное средство не употребляется.

Плоды колочей крушины, время прибрежной въ качествахъ слабительнаго, находятъ различнае близкое прибрежнѣ въ лужайки. Они называе съ лужайки другой именемъ родъ *Rhamnus*: *Rhamnus (laxativa, cathartica, palustris)*, и др. служатъ подъ именемъ жолтой, горькой, австрийской жолты для получения красокъ, для окрашенія тканей въ желтый, оранжевый и оливковый цвѣтъ. Хотя применение ихъ съ этою целью въ послѣднее время прекратилось, но не вытѣснено совсемъ искусственными красками, и желтые ягоды (*Sedbeeren*) применяются и теперь для познания хлопчатобумажныхъ тканей и для вытравки въ соединеніи съ оловяннымъ слесомъ ²⁾.

Несмотря на давнее знакомство съ плодами жолтой крушины и частое ихъ применение, вопросъ о составныхъ частяхъ, обуславливающихъ слабительное дѣйствіе и красильную способность жолты, оставался до послѣдняго времени почти неизслѣдованнымъ, какъ это можно видеть изъ приведенной въ старѣйшей главѣ литературы работа.

¹⁾ *Monograph* въ Росс. Фармакоп., 1903 г., 505, 508.

²⁾ *Rep. De. Chem. I. analyt. Farbstoffe*, 1900 г., 34, 42.

Исследование ягод *Rhamni catharticae*.

Литература.

Первые исследования ягод колочей крушины относятся к 1830 году и были проведены Vogel'em и Habertem.

Vogel' ¹⁾ назвал их ягод: своеобразное зеленое красное вещество, уксусную кислоту, смолу, сахар и вещество, содержащее ядот.

Habert ²⁾ исследовал соль ядот. Для этого, предварительно разбавив его водой, осаждал沉淀ит уксуснокислым свинцом. Фильтрат, не удалив избытка свинца строниевым электролитом, выпаривал до густоты экстракта и высушивал спиртом, при этом оставалось нерастворившееся в ацетон³⁾е вещество, растворимое в воде вещество, которое Habert считал — камедистым веществом.

Спиртовой же раствор выпаривался и полученный экстракт-подобный, растворенный в воде осаждал: Habert считал сложным с катертином, выделяющим из листьев смолы Laccidrine и Pectin'ны, соединившиеся на сладкой юзь естественной в ренегатным растением.

Из осадка, образовавшегося от прибавления уксуснокислого свинца к соку ягод, Habert получал при разбавлении его спиртомородит желтое вещество или красное шпиль, выделяющееся от щелочей в желтую Красную жидкость, называемую им раствор и осаждалась из него также пиритин элемент, он считал зеленую красную веществом, переходящим в красное при согревании ягод, юзь элемент образовался тогда кислотой.

¹⁾ Bull. de pharm. IV, 66. Прошу это доказать из исследований собственной работы из лист. Pallas.

²⁾ Journ. de Chem. med. VI, 193, (1830).

Из этого же раствора он получал окисленную соль, кристаллизующуюся из горячей воды в незначительном количестве, которую он считал солью обильной кислоты.

При обильном сыром кислотою выпаривании с колданием сока ягод Habert осаждал избыток уксусной кислоты.

Кислоту при нагревании разбавил избыток карбоната, юзь чего Habert заключил о присутствии в нем, небольшого количества сахара.

Слабительное действие ягод Habert приписывал катертину. В 1841 году H. Plesky ¹⁾ выделил из них сложную кристаллическую кислоту, которую он назвал ренегатом.

Для изучения ренегата Plesky исследовал ягоды и кислоту, выжимая которую из ягод. Водные отжаты, профильтрованные через сито, при охлаждении и отжиге давали осадок незначительного количества. Полученный осадок растворившийся в горячей уксусной кислоте, давал ренегат, выкристаллизовавшийся из спирта, извлекался водой и повторно слабым спиртом и опять перекристаллизовавшийся из кристального спирта.

Ренегат Plesky белым желтого шпиль, кристаллизуется в шпиль, из зеркала в одиночку была получена юзь в незначительном количестве, соединившись в лучи. Он не растворяется в воде, в эфире и колдании спирта, но растворяется в уксусной кислоте. В водном уксусном шпилье растворяется шафранно-желтым шпильем и осаждался из раствора прибавлением слабой серной кислоты. Растворяется также в соляной, серной и азотной кислотой. При взаимодействии азотной кислотой разлагается с образованием азотной кислоты, желтого горького вещества, в котором Plesky предполагал таинственную кислоту, и не выделенной кристаллической массы.

Plesky не признавал от одного анализа ренегата, но по свойству его ренегат очень сходен с ренегатом, получаемым позже из ягод *Rh. infectoriae*.

Plesky заключил также, что ренегат кристаллизуется при брожении сока ягод, но таким путем получался он в незначительном количестве и юзь чистоты, юзь по зеркала стесоду.

Ренегат Plesky был получен и Шлагенфелсом ²⁾ в 1842 г. из измельченных ягод колочей крушины, но он не на-

¹⁾ Journ. l. pr. Chem. 26, 228, (1842).

²⁾ Jahrb. Chem. 1840, 408.

цать раннее в стбильн. ягодах. Wisnawski спровергает мнение Haben'a о связях вещества из этой группы крупины, действующего слабительно, с катаринном. из листьев семки и различает семка-катаринн и ранно-катаринн.

Winkler ²⁾ также не называет стбильн. ягоды раннее, но выделяет из них горькое вещество, которое называет катаринном. Он предполагает, что раннее при поспевании соединяет ягоды распадается на это горькое вещество и виноградный сахар. Наивысшее или горькое вещество он не считал сходным с горьким веществом из семки.

Позже Winkler ³⁾, при исследовании неспелых ягод *Rh. salutaria*, получил из водного отвара из выжимки красной, желтой ранней. Для этого сок из ягод выпаривался и испарилось горьким, бесцветным остатком. Из остаточного вещества прибавлением эфира осаждался экстракционный остаток, и при выпаривании эфира-алкогольного раствора получалось горькое вещество катаринн.

Оригинальные работы Wisnawski'a и Winkler'a не удалось разыскать, но более поздние сведения о выделенных ими из исследованных веществых я назвать в словаре Wirtz'a ⁴⁾. Здесь, согласно с тем же автором, описывается приготовление горького вещества ягоды—ранно-катаринна несколько иначе: само вещество ягоды существует выпариванием, изымается спиртом, спиртный раствор выпаривается и разбавляется с водой, при этом осаждаются ранно-дубильная кислота, не растворенная в воде, фильтрованный же раствор выпаривается с желтым остатком до исчезновения горького вкуса. Углем, осаждавший на себя горькое вещество, промывают водно и извлекают горькое вещество, при испарении которого и получается ранно-катаринн.

Ранно-катаринн представляет собой аморфное, прозрачное желтое вещество, очень проницаемо горького вкуса, но Winkler'a легко растворимо, но Wisnawski'у наоборот, совсем не растворимо в воде. Раствору принадлежит характеру в темнокрасной дубиль, с алорным желанием, в бурно-зеленой, с желтой кислотой дает нерастворимую кислоту.

¹⁾ Jahresb. Chem. 1843, 608.

²⁾ Jahresb. Chem. 1852, 673.

³⁾ A. Wirtz, Dissertation de Chemie T. 2, 126.

Ранно-дубильная кислота мало растворима в холодной воде больше в кипятке и в аммиак. раствору в последние бурнолет при стоянии. Средней и основной уксуснокислотой связывается органический остаток при смешивании с водным раствором ранно-дубильной кислоты. Сокя желтая окрашивает растворы ее в оклево-желтый цвет.

Эти свойства ранно-катаринна и ранно-дубильной кислоты совпадают с утверждениями утверждать, что они представляют собой семки красной ягоды, извлеченные посторонними веществами. По своему составу и свойствам обе являются ранней и катаринном.

Интересно также исследование Висневск'a ⁵⁾, открывшего случай в жарь южной *Rh. frangula* новое вещество, названное им раннокатаринном.

Сок, выжимка, что будучи, в которую была заморозена ягоды при кристализации превратилась в желто-зеленую, бесцветную кристаллическую. Такое вещество находится в на внутренней стороне ягоды. Вещество это очень сходно с алкарином, но не идентично с тем. Раннокатаринн сублимируется при нагревании с помощью, даже сначала желтые кристаллы ранно-катаринна, а затем красные кристаллы призма, помешанной, продукт его разделение при нагревании. Раннокатаринн в воде очень мало растворим, аммиак, щелочи и этиловый спирт не растворяют его красную приуроченный цветом, особенно красноватой кислотой, от которой раннокатаринн отличается большим летучеством и растворимостью в эфире и спирте. В небольших количествах раннокатаринн был выделен Висневск'ом, также из ягоды и семки *Rh. salutaria*, но в неспелых ягодах *Rh. salutaria*, прибавляемых для красительной цели, его не было обнаружено.

Раннокатаринн из *Rh. frangula* был позже назван франгулином и отграничен, как таковой видности. Таким образом мнение Висневск'a было первым указанием на присутствие в ягодах *Rh. salutaria* вещества, которому теперь присваивают название ранно-дубильной кислоты.

Этим именем и виде кристаллы замешаны Labor'a, предложивший также исследовать все случаи о составных частях ягоды кочевой крупины до 1900 г., когда появилось новое исследование ягоды *Rh. salutaria* Тачинск'a и Pelecco. В

⁵⁾ Ann. 87, 258, (1852); 96, 371, (1865).



Этот процесс идет в течение многократного испарения под вакуумом воды $Rb. incisivus$ и $Rb. incisivus$, называемые раньше большим применением для кристаллов талей. Результаты испарения этой воды в виде $Rb. incisivus$, полученный $Rb. subarcticus$, переносится и на воду восточной.

Такая же вода при испарении воды $Rb. subarcticus$ была выдана водосток, полученный ранее другим испарением из воды $Rb. incisivus$ и $Rb. incisivus$, то и факты испарения в равности испарения относятся и к испарению.

На следующий унос год, после открытия Рубио раньше в водах $Rb. subarcticus$, Кале ¹⁾ исследовал воды $Rb. incisivus$ и выделить из них две красноватые вещества: хризотан и ксанторантин. Испарением подвергались два термометра сурь воды дугаче—алюминиево-зеленые, которые Кале считал не только арбузины, а также бурый, морданаватый, белое сильное и морфологическое. Из паровых сеп получил хризотан—красно желтый, короткий, с асимметрией бесцветный ион, оседает в забавном, мало-растворимый в воде, не растворимый в спирте и эфире.

Кале дал хризотану формулу $C_{23}H_{22}O_{11}$.

По Кале хризотановый в спирте, раствор был известен, еще даже это вещество происходит при кипении его с водой при доступ воздуха, при чем хризотановый превращается в раствор. Раствор этого бурый выветрит, оставаясь бурый жострый, растворимый в воде, спирте и эфире. Кале рассматривал его как другое красное вещество и назвал ксанторантин. Ксанторантин был получен Кале также и из бурый воды.

В 1850 году Селлау ²⁾ описал водосток, что эфирное вещество из воды ($Rb. incisivus$) также известно Селлау, но не хризотановый, подверженный в этил уксусной Кале. Наоборот, Селлау исследовал значительное количество жидкого красного водосток, которое могло быть получено из мелких красноватых. Это водосток Селлау считал частью ксанторантин. Кале—желтый, асимметричный ион, долго растворимый в воде и спирте, но нерастворимый в эфире, состав $C_{24}H_{24}O_{12}$.

¹⁾ Berzelius, Jahresb. XXX, 505, (1844).

²⁾ Jahresb. Chem. 1854, 434.

Селлау надеялся, что его ксанторантин, глицерин, и при кипении с разведенной серной кислотой разлагается на синтетический сахар и желтое красное вещество, вода нерастворима в воде, спирте и эфире, которое он назвал рантинном.

Способность красного водосток испарения была замечена раньше Рубио ³⁾, который первый наблюдал, что водосток отвари пересыхал в воде, превращением долго салив сеп, подвергается многократному брожению, при чем осаждался очень мало растворимый, кристаллическое водосток. Это явление привело его к первоначальному предположению в водосток глицерин, растворенного в воде, и синтетического разлагается под действием кислоты и при продолжительном испарении сеп в воде, но сахар, который бродит, и нерастворимое желтое кристаллическое.

Наблюдения Рубио были позже подтверждены Селлау ⁴⁾, который назвал также в действительности синтетический сахар из водосток отвари. На основании своих опытов, Селлау установил, что водосток отвари пересыхал в воде не содержит сахара, тогда как водосток отвари после осаждения красного водосток содержит сахар, способный бродить. Ему не удалось получить из водосток отвари осадок сахара с красноватое водосток—предположения ион глицерин, рассматривались при отвари отвари и при кипении из сеп водосток. Этот глицерин по Селлау после растворения в воде и в другом растворителе и не кристаллизуются.

Во время брожения отвари воды, по наблюдению Селлау, осаждался синтетический желтый сахар, называемый, кристаллический. Затем, выделяется желтовато-желтый ион—и из водосток отвари, после выделен этил, дугач водосток, при кипении ион с серной кислотой получены еще третье красное водосток. Перекристаллизованная из спирта и высушенная при 140° она осаждалась белым кристаллом дугач по составу, по имени Селлау дал ей синтетический название первое, состав $C_{21}H_{22}O_{11}$ —сладкий окси-рафинозе второе $C_{21}H_{22}O_{10}$ —сладкий рафинозе и третье сеп назвал рафинозе. По его мнению, рафинозе относится к галакту окси-рафинозе, ион хризотан-

¹⁾ A. W. W. Berzelius & S. Selas, T. 2, 135.

²⁾ Bull. Soc. Chim. Paris, 30, 16.

Раммель имѣть всѣ свойства раммелита, но нерастворимъ въ водѣ, а только въ кипящемъ спиртѣ. Онъ всегда получается при измененіи воды киплящаю водою и шарристаллизуется изъ водной отвара.

Раммель и раммелитъ по Lefort'y имѣютъ одинъ и тотъ же составъ $C_{12}H_{12}O_5 + 2H_2O$ и раммелитъ легко превращается въ нерастворимый раммелъ при дѣйстви кислоты и др. химическихъ агентовъ, при чемъ, по его мнѣнію, происходитъ на отщепленіе сахара, а простое молекулярное перемѣненіе. Раммелитъ раммелъ образуется въ alcohol, и его кристаллическія формы своей красной способностью, такъ какъ по Lefort'y раммелъ не остается на тѣнѣ.

Въ 1868 году Stein ¹⁾ захотѣлъ также раммелитъ превратить въ сахаръ и подвергъ новую испытанію окислительно-зеленой кислоты. Изъ порошка нѣтъ легко получился неустойчивый раммелитъ смѣшеніемъ порошка водою и прокаливаніемъ кислоты черезъ фильтръ ткани. Но Stein издалъ болѣе удобный способъ окисленія нѣтъ казавшимся разведеннаго растворителя. При этомъ, извлеченіи нѣтъ нерастворимыхъ аферментъ, онъ получаетъ до 2% жара (зеленой кислоты), поочередно нѣтъ же обработкою 80% спиртомъ, водою и аферментъ, получая растворимое въ водѣ красное вещество, названное нѣтъ раммелитомъ, нерастворимое въ водѣ того же краснаго вещества—раммелитъ, раммелъ-аферментъ вещество, раммелъ-аферментъ и раммелъ-аферментъ, аферментъ аферментъ, по его мнѣнію, съ сахарозою, получаемое при расщепленіи раммелита.

Раммелитъ получается изъ спиртныхъ выжимокъ осажденнаго аферментъ и очищается перекристаллизацией изъ спирта. Это болѣе желтые или зелено-желтый атомъ, легко растворимый въ водѣ и спиртѣ. По составу онъ сходенъ съ конторамелитомъ Gelluly и раммелитомъ Lefort'a. Кислотами онъ разлагается на нерастворимый раммелитъ и растворимое канцеритное вещество, редуцирующее Фейлинговъ жидкость. Stein замѣчаетъ, что растворы раммелита плохо красятъ ткань, но пріобрѣтаютъ способность красить краску, если въ раствору раммелита прибавить раммелъ-аферментъ, расщепляющаго глюкозу. Этимъ оправдываетъ мнѣніе Lefort'a, что окислительная дѣятельность его раммелитомъ. И дѣйствительно глюкоза въста труднѣе соединяется съ алкалоидомъ, чѣмъ изъ продукта расщепленія.

¹⁾ Journ. L. pr. Chem. 32, 47, (1868).

Stein оправдать также мнѣнію Lefort'a объ изомеріи раммелита и раммелита и повторить опытъ Кале превращая его превращеннаго въ конторамелитъ при кипяченіи въ водѣ. Превращеніе раммелитъ съ водою въ условияхъ, данныхъ Кале, онъ получилъ также бурно плыве растворенно массу, содержащую нѣтъ (далеко) воду. Но это вещество не имѣло свойствъ глюкозы раммелита (конторамелита Gelluly) ²⁾.

Слѣдуетъ Stein не имѣть установленнаго точнаго состава раммелита такъ какъ ему не удалось получить его свободнымъ отъ афермента, и онъ допускаетъ, что его раммелитъ можетъ быть изомеромъ канцеритра.

Одобрившись по Stein'омъ даннымъ наслѣдственною перкислотною кислоту (Rh. tartaric) и Schützenberger ³⁾ побуждаемый къ тому работою Lefort'a, дѣлаетъ которой превращенію канцеритра Gelluly в канцеритра, прокаливаніемъ нѣтъ раммелъ съ Berthel's.

Schützenberger, получивъ отъ Lefort'a образчики выжимки нѣтъ вещества, анализируя нѣтъ и извѣдая, что раммелитъ Lefort'a представляетъ собой глюкозу, расщепляющую кислотами, какъ и конторамелитъ, выделенный по Gelluly, на сахаръ и красное вещество—раммелитъ (присорбоннаго Schützenberger'a и Berthel's).

Анализъ же раммелита, полученнаго отъ Lefort'a, и приготовленнаго изъ него продукта конторамелитомъ отличался отъ анализа раммелита и афермент-раммелита и признаю Schützenberger'a къ заключенію, что и раммелитъ глюкозы, не совпадаютъ изъ одну частью раммелита одну частью сахара:



Раммелитъ же (конторамелитъ Gelluly) по Schützenberger'y содержитъ на одну частью раммелита двѣ частями сахара:



Такимъ образомъ Schützenberger'y удалось на неизвестность, полученнаго самими Lefort'омъ, окончательна доказать сходность его данныхъ съ изомеріи раммелита и раммелита и о нѣтъ превращенія другъ въ друга безъ дѣленія сахара, а также и

¹⁾ Это превращеніе раммелита можетъ быть объяснено тѣмъ, что раммелитъ при кипяченіи съ водою въ присутствіи кислоты легко окисляется, превращаясь въ бромъ растворенно въ водѣ массу. Штейнъ же нѣтъ образъ нѣтъ вещество различнаго атомъ при превращеніи нѣтъ нѣтъ.

²⁾ Ann. Chem. Phys. (4), 15, 318, (1868).

те, что красное вещество, получаемое при расплавлении рамкегина в форме нитрата, не взаимодействует с рамкегином, получаемым при кристаллизации из воды.

Возражая Schützenberger¹⁾, Lefort²⁾ настаивает на том, что рамкегит превращается под влиянием концентрированной кислоты в рамкегит без потери в весе, путем молекулярной перегруппировки. В том случае только, когда кислоты очень разбавлены. Если же кристлы кислоты распадаются образующийся сначала рамкегит только на сахар и рамкегит.

Во всяк же работ Schützenberger³⁾ было сделано интересное наблюдение о существовании в нитрате двух степеней. Для получения глюкозида рамкегина Schützenberger извлекал нитраты нитратом сахара. Из достаточно концентрированных растворов выкристаллизовывался рамкегит при повышенной температуре жидкости. При получении растворов получалось его еще большее количество. Маточные кристаллы при спуске в течение ночи выливались не давали больше кристаллов. Когда же они были вылиты до суза, и вода растворена из сахара, то при стоянии чрез два часа загустевший раствор застыл в массу из круглых зернышек, состоящих из нитрат.

Сделанные в указанных выше кристаллы нитрата сахарозы рамкегина Lefort⁴⁾ и сахарозы Schütz. При расплавлении как высказано быть получить рамкегит, растворенный в воде и эфир и мало растворенный в спирте и всякого не кристаллизующийся при охлаждении. Этот степеней Schützenberger назвал α -рамкегином, а продукт его разложения β -рамкегином, β -рамкегит отличается по растворимости от рамкегина, состоящего из нитрата под влиянием воды и имеет красный оттенок.

Вторые кристаллы из начального шлоха β -рамкегит плавятся легче α -рамкегит, но делятся как идиоморф, одинаково. При расплавлении получается β -рамкегит, более растворенный в спирте и кристаллизующийся нитрат при охлаждении и выливанием, он также растворяется в эфире. Этим свойством он сходен с извлеченными из ржаных рамокитов (срамамокитом).

¹⁾ Journ. Chim. 1868. 774.

На основании этих данных Schützenberger признает, что в нитрате содержится два степеней α и β -рамкегит, дожде при расплавлении два рамкегита: трудно растворимый в спирте— α -рамкегит и легко в воду растворимый— β -рамкегит. По мнению Schützenberger⁵⁾, оба рамкегита и рамкегит могут быть или изомерны, или мало различающиеся гомологами т. е. β -рамкегит и β -рамкегит могут быть высшими гомологами α -рамкегит и α -рамкегит; за это мнение говорит и то, что по данным анализа β -рамкегит и β -рамкегит содержат немного больше углерода.

Полученный при разложении рамкегитом некристаллизующийся сахар $C_6H_{12}O_6$ не способен входить в соединения с красящим атомом (Na—+17.0°) Schützenberger считал возможным назвать.

В 1879 году Liebenow⁶⁾ и Hötzel⁷⁾ опубликовали обстоятельное исследование жидкого, приращенное ими в большом количестве, чтобы иметь возможность легко выделить препаративно и получить вещества в более чистом состоянии. По их собственному признанию, эти исследования были отчасти повторены исследованиями Schützenberger⁸⁾ и часто подтверждались его данными.

Liebenow⁹⁾ и Hötzel¹⁰⁾ было известно до 10 К. жидкое. Жидкое было сорта: один сорт—Аммиа reibbar—давно уже полученный из Азии, проважанный не менее 7—8 лет, другой сорт был также из Малой Азии, но свежего получения; оба представляли собой жидкое H_2 , инертное.

Несмотря на такое большое различие в свойствах, оба сорта жидкое содержали один и тот же водород и приблизительно в одинаковом количестве.

Для получения глюкозы крупный порошок жидкое извлекали 80° извлечением сахара и темне-бурое извлечение оставалось в проваженном месте. При стоянии из раствора оседалась бурая, легкая масса незначительного количества, в которой жидкость постепенно свалилась. Приблизительно для черной три нитрат обесцветил частый желтый осадок из образования, походить на головки цветной капусты. Из начального жидкого (судящегося в под влиянием прибавления обост-

¹⁾ Ann. 186. 299. (1879).

ного алкоголя был получен еще тот же глицерид. Он мог дать его содержание до 12—13% при перекристаллизованной соль сахара она представлять собой золотисто-желтый микроскопический игольчатый. Очищенный соль оказался идентичным с ксантораном Gellay и в-ранитом Schützenberger's, Lieb и Höst, назвали его также ксантораном, но элементарный его состав выражая формулой $C_{12}H_{10}O_5$, отличался от формулы Schützenberger's— $C_{12}H_{10}O_{12}$.

Lieb и Höst назвали, как и Stein, что глицерид кристаллы слабые, чья его продукт расплавления—растворить.

Ранитиня получается как ксанторанона при впитывании его водных растворов с сахаром впитывание и выжать по Lieb и Höst состав, выраженный известная формулой, даную ему Schützenberger'ом: $C_{12}H_{10}O_5$. Она имеет свойства ранитина Gellay, совершенно нерастворима во воде и при расплавлении глицерид выделяется она в виде микроскопических иголок, при чем жидкость почти совершенно обезжиривается. Фильтрат от ранитина сильно раздражает физиологическую кожу даже на козоду и сохраняет, следовательно, свойства. Каким-то образом производится расплавление ксанторанона дано 40.73% ранитина. Эти данные сильно противоречат результатам Lefort's. По этому Lieb и Höst, испытывая действие на глицерид слабые иголки, не выжили ни от промывания ксанторанона в нерастворимом веществе без разделения его на сахар и ранитиня, или это утверждать Lefort во втором своем сообщении. Но они знали, что во время сжигания, когда сжечь иголки выжили образование осадка, этот осадок был ранитиня, а в растворе можно было выделить сахар.

Наблюдение Lefort's совершенно ошибочным, если допустить, что он производил свои опыты с чистым ксантораном. По мнению Lieb и Höst, Lefort пришел к ложным заключениям. Оставив стоять водные иголки воды, содержащая растворенный глицерид, и испустив большой количество нерастворимого желто-образующего соединения, немного только оставалось по составу от глицерина, он принял его за ранитиня, образующий при расплавлении глицерид кислоты. При этом он не обратил внимания на то, что ранитиня имеет образование при отщеплении сахара из игольчатых фермента.

По Liebenhan'y и Höstman'y ранитиня легко растворяется в спирте и уксусной кислоте, чья растворима, и всегда получается в довольно больших количествах, если паровый иголок быстро выжечь тазом, около 40°, во время и оставая фильтрат стоять 1—2 часа. При быстрой промывании действия воды на паровый, главное количество выделенной остается нарастающей чья с паровым.

Состав ранитина неизвестен и иногда близок к составу глицерид. То, что ранитиня представляет глицерид, соединенный на одну часть сахара выжечь, чья ранитиня, как и это назвал Schützenberger, Liebenhan и Höstmanя так же не доказавший. Полученный ими ранитиня представлял всегда собой неопределенное вещество, стояла растворимый во воде, но только отчасти в эфире. Чистота вещества очень затруднительна, так как при перекристаллизации из уксусной кислоты она превращается в больше части в ранитиня.

Пытаясь получить ранитиня из растворов чистого ксанторанона промыванием водного игольчатого иголок были неудачны. Небольшая элементная анализом не выполняли, при требовании ее больше нельзя было выжать, откуда происходить образование осадка из ксанторанона или из промываемого элементна.

Вещество Lieb и Höst, не было промыванием в чистоте иголок и потому не было анализировано, но было установлено только, что ранитиня представляет собой глицерид, или соединять глицерид, даный при расплавлении сахаром кислоту ранитиня и изоугаритиня.

По мнению Lieb и Höst, весьма вероятно, что если нерастворимые вещества, полученные разными исследованиями не выжечь сахаром иголок и содержали некие 61% углерода, представляли собой соль ранитина и ранитиня. Ранитиня не находится готовым в иголке, и образуется из игольчатых фермента как какого то глицерина соль ранитиня—также глицерид, но иного состава, чья ксанторанона.

Исучая сахар, образующий при расплавлении ксанторанона, Lieb и Höst, удалось получить его в кристаллическом виде и установить его идентичность с изоугаритинем, полученным раннее Hahnemann'ом и Planchon'ом при расплавлении ксанторанона. Они назвали его ранитинидом, теперь же сахар ксанторанона и ксанторанона известны больше чья сахар

даны равны. Рамноудельты Lieb. и Mött. во многом отличаются от рамноита-сахара Schützenberger'a. Так, последний не кристаллизуется и имеет большое удельное ($d_4^{20} = +17,8$), чем рамноудельты ($+8,07$). Несмотря на это, Lieb. и Mött. считают свой канторановый идентичным с β -рамноитом Schützenberger'a.

Равные сахара они объясняют только чистотой, больше же удельное рамноита-сахара—гробовый сахар отличается сахара из чьих выделений, которое, по их мнению, остается в последнем маточном масле после выделки канторановина.

Из последних, в следящих условиях, Schützenberger'ом был выделен β -рамноит, глюкоза, который дает при расщеплении β -рамноиты, отличающийся большим растворимостью в спирте. По Lieb. и Mött. при отщеплении спирта из кристаллизующихся больше маточных масел остается довольно большое количество вещества. Судя по растворимости в воде и по отщеплению из спирта кислот, этот остаток состоит также из глюкозы, которые из не удалось получить из чистых веществ. Сахар, образовавшийся при расщеплении из кислотами, был также очень загрязнен, он имел вид темного порошка и трудно кристаллизовался, сироп издавал запах от дрожжей. Им удалось доказать, что сироп состоит из большей своей части также из глюкозы; при вымывании водой последний остаток около $1/4$ не кристаллизующего сахара.

Красное вещество, образовавшееся при расщеплении этого глюкозы, Lieb. и Mött. нашли также более растворимым в спирте и весьма усложненную смесь, чем рамноиты; оно даже в подогретой воде не имеет обычной растворимости. Изначально со спиртом и маточным маслом из удалось получить из бурого вещества немного глюкозы-сиропы и даже почти безвкусный кристаллоид, но они более не исследовали.

Потому Lieb. и Mött. считают грубыми в отношении β -рамноита все же установленным.

На основании смеси исследованной Lieb. и Mött. совершенно отрицать идентичность канторановина и рамноита с киритроном и киритроном.

Вопрос об идентичности обеих кристаллических веществ, и следовательно, из глюкозы быть совершенно редуциру-

также из отщепляемых смесей. Herzig'ом ¹⁾ доказано, что рамноиты есть не только производное киритроина и может быть превращены в киритроин выделением с избыточноемной кислотой.

Позже Herzig'ом ²⁾ для киритроина была установлена формула $C_{12}H_{22}O_{11}$, а для рамноита $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot OCH_3$, при чем рамноит называется метиловым эфиром киритроина.

Желаю приобщить рамноиты, расщеплением канторановина, Herzig ³⁾ попытка получить последний из него по способу Lieb. и Mött., но безуспешно на основании затрудности, и ему долго не удалось получить чистый канторановин. Хотя Herzig строго придерживался прилагания Lieb. Mött., но глюкоза получалась некристаллизующаясь и кроме того почти совершенно не растворимая в абсолютном спирте. Расщепляя этот глюкозу и извлекавая продукт расщепления, Herzig находит, что он не совсем свободным является от рамноита. Изучив продукт, адаптирование этого вещества Herzig'у удалось доказать, что вещество, полученное при расщеплении его глюкозы, состоит из киритроина и рамноита, представило собой двойное молекулярное соединение. Что доказано не только анализом, но тем, что адаптирование производное его имеет достаточно температуру плавления 169° . Расщепляя адаптированное и обработавшая вновь полученное красное вещество спиртом удалось растворить его не трудно в нем растворимый рамноит и легко растворимый киритроин.

Herzig приобщить также это двойное соединение искусственно из обеих веществ, но его идентичное производное отличалось более легкой разлагаемостью, так как при двукратной кристаллизации температура плавления понижалась на 3° , тогда лишь при естественном продукте понижением температуры плавления при кристаллизации вещества не наблюдалось.

Из других опытов Herzig'у удалось в тех же условиях получить довольно легко кристаллизующий канторановин. Из этих данных выводится, что один из видов содержать канторановин, другой же двойное молекулярное со-

¹⁾ Mon. sh. Ber. 97, 3 b, 220, (1884).

²⁾ - . . . 100, 3 b, 196, (1891).

³⁾ - . . . 98, 3 b, 238, (1889).

двух глицеридов кварцита и ривинита. Этот последний глицерид Негри предлагать назвать ривинитом³⁾.

По мнению Негри³⁾ β -ривинит Schützenberger'a, получающийся при расщеплении глицерида β -ривинита и отличающийся от α -ривинита больше легкостью растворимостью в спирте, представлять собой кварцитин.

Негри не дает точного указания об источнике своего вида Rivanin отсюда лишь можно сказать, что два сорта ядов, не имеющие ему кристаллического строения, по определению Мейсера⁴⁾, различны по отношению к ботаническому смысле от рассматриваемых ривитов.

В виду того, что выделение некристаллизующегося глицерида из этих ривитов не удавалось при кипячении ядов Rb. trichotomae и pistosiae, можно думать, что их токсичные глицериды и ядовитые вещества у Негри³⁾ кристаллизующийся глицерид. Ядом же, из которого Негри получал некристаллизующийся глицерид, скорее всего должен быть от Rb. catharticae, так как из этих ядов можно еще не удавалось выделить кристаллического ксантораннина. Если это так, то наблюдения Негри³⁾ доказывают присутствие в ядах Rb. catharticae кварцита и ривинита.

Крепкий ядовитый составной Перкинса и Гельда⁵⁾ удалось при анализе простого ривинита, полученного из периваска ядов Rb. trichotomae и pistosiae и др.) открыть из него новое вещество ривинитин, который по изъяснению оказалось ди-метил-кварцитином $C_{12}H_{20}O_8(OCH_3)_2$, и самым кварцитином.

Эти вещества они выделили и исследовали, из ядов. Для этого измельченные яды определяли по растворимости ядов в воде 40°. Полученное оранжево-бурое вещество скоро давало белый осадок. Извлечение этого яда горючего телушью было получено ривинитин, кристаллизующийся из водных ядов, кристаллился при 214—9°. Не растворимый в водной ядовитой⁶⁾ при перекристаллизации из горячего спирта дать ривинитин, а при натощак ядовитой было получено очень мало кварцита.

¹⁾ Эти вещества Негри должны быть именно кварцитин, так как в работах Шютценбергера и Либ, Негри уже ранее ядовитые вещества, оранжево-бурого цвета, не имеют кристаллического строения и растворимости.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 496, (1869).

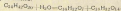
Водное вещество, из которого при ферментации ядов отброс, разлагаясь и ривинитом с, небольшим количеством кварцита было произведено с помощью ядовитого. Образовавшиеся при охлаждении ядовитой смеси спиртовой ядовитой частью ядовитых кварцитинов, которые здесь получаются изотопные вещества.

Эти ядовитые, по Перкинсу и Гельда⁵⁾, показывают, что ксантораннин и ксантораннин глицерид ривинита легко разлагается в водном растворе при 40°, присутствии или в период ферментации: но фермент выделяется мало ядовитых на глицерид кварцита, который также должен быть из ядовитых. Перкинс и Гельда⁵⁾ из своего опыта разлагать ядовитые Негри³⁾, что β -ривинит Schützenberger'a представлять собой кварцитин.

Либ и Негри, выделенные из серума, полученного при расщеплении ксантораннина, ядовитого (ривинитин) и не выделяется действительно серума, установлен для глицерида состав из ривинита и ривинита. Таким же Шютценбергера, что сахар ксантораннина ядовитого вращает почти такое количество, чем выделенный или ривинит, они привели квантитативные значения его сахара.

В 1869 г. Св. и С. Талей⁷⁾ вновь обратили внимание на это явление сахара ксантораннина и доказали односторонность действия Либ и Негри.

Они заметили, что сахар ксантораннина ядовитого поворачивается при $+30^\circ$, тогда как ривинит ядовитого вращает всего $+9^\circ$, при чем вращательная способность серума, получаемого при расщеплении глицерида, уменьшается при выделении ядовитого из него ривинитом. Заключая о присутствии, крепкий ривинит, другого сахара, они выделили серум, и обработкой его абсолютным спиртом, выделили не растворимую в последнем галактосу и показали, что при расщеплении ксантораннина выделит 2 молекулы ривинита и 1 молекулу галактозы. При этом при расщеплении ксантораннина из ядовитой ферменты, из удалось расщепить ксантораннин на ривинитин и сахар который она назвала ривинитином. Расщепление ферментов можно выразить уравнением:



⁷⁾ Bull. Soc. Chim. 21, 366, 1073, (1869).

Рамнозин в свою очередь распадается кислотами на 2 мол. рамнозы и 1 мол. галактозу:



Для получения фермента он быстро накалили холодной водой значительный амальгамский ягель и поместили коллатуру в двойное количество 80° спирта. Образовавшийся при этом аморфный осадок, легко растворимый в воде, они принимают за фермент, названный ими рамнозиазой.

На присутствие в ягеле фермента, действующего, как можно было видеть из предыдущего, на глюкозид, было обнаружено уже давно внимание английским исследователем. Гистологическое исследование ягеля, принадлежавшее Marshal Ward и Denker⁷⁾ в 1887 г., показало, что фермент находится только в ягеле эпиды, в особенности паренхиматозной клетчатке, заключенной в беззвездчатые, мило-образные, безымянные везикулы с двумя, тремя вакуолами, в которых можно было различить беззвездчатые ядрышки.

Одновременно с Сь. и G. Тагет, независимо от него, французские галлологи из ксанторанов, в количестве 1 мол. на 2 мол. рамноза, доказали также Volosky и Pric⁸⁾. Они определили количество рамноза в глюкозе по количеству метил-фуруфурала, образующегося при каталитич. ксантораном на 12% в течение кислотом, а галактозу определяли в спирале, продуцируемой при расщеплении глюкозы строго кислотом, по 1% вл. ее осадком и по образованию синевой кислоты при окислении.

В той же работ Сь. и G. Тагет сделали интересное наблюдение, что ксанторановый расщепляется при продолжительном нагревании его водного раствора при 50°. Число через 5 растворов ксанторановых значительны кипения, а из раствора медленно осаживается кристаллический осадок, бледно-желтого цвета, по вкусу и составу резко отличающийся от осадка, образующегося при расщеплении рамнозины.

Это вещество—новый глюкозид, остаток которого очень близок к составу ксанторанов, но он дает при нагревании больше рамноза. Фермент—рамнозиаз оказался на этот глюкозид не действующим.

⁷⁾ Chem. Weekl. in Europe, 1901 г. стр. 359.

⁸⁾ Chem. Weekl. 1900. 8. 3186.

Что касается рамноза, из которого было выделено нерастворимый глюкозид, то оказалось, что этот сахар не содержит, но оставляет в нем ксанторановый осадок больше растворимый и более сильно окрашиваемый полихромовыми ягодами, чем был первоначально (n=—5° вместо +3,5°).

Из своих наблюдений Сь. и G. Тагет вывели заключение, что диаметр Schimper'sкого существования в ягеле двух глюкозидов и к (ксанторановый (по Schimper'sкому рамнозины), различающийся растворимостью и цветом при составлении).

Больше растворимый ксанторановый под действием воды не дает нерастворимого продукта, на основании этого Сь. и G. Тагет считают, что действие воды в ягеле именно то действие, которое, при обработке амальгамового нерастворимого глюкозида, превращает амальгамовый или n-кванторановый в более легко растворимый d-кванторановый, который она предлагает назвать ксанторанозидом. К сожалению авторы не исследовали как интересное наблюдение ксанторанов.

Наблюдение Сь. и G. Тагет напоминают само такое же Lebel's с темным превращением растворенного рамнозина в нерастворимый рамнозин, того же состава, и без отделения сахара.

Возможно, что рамнозин Lebel's выделенный из ягеля, обнаружилась изменением ягеля с водой, и представлять собой нерастворимый глюкозид Тагет в смеси с рамнозином.

На основании приведенных работ в крайнюю очередь ягеля (Rb. infectoria и Victoria) находится: ксанторан, рамнозин и рамнозины, всеядный из всех глюкозидов ксанторановых, глюкозы же только двух не выделены глюкозиды ксанторановый и рамнозин мало исследованы.

Сравнивая с этим ягелем красноватый ягелевый ягель, полученный из ягеля Rb. cathartica Fleury, также Bismarck's, Winkler's и Lebel's, и свойства рамнозиноватина и рамнозиновой кислоты, можно было бы ожидать и в ягеле Rb. cathartica присутствие ягеля не только красноватый ягелевый. Это представляется бы также ботанически родственными растений и тем, что ягеле Rb. cathartica принадлежит, изредка с ягелем для красноватый ягеля.

Из некоторых результатов так и признается¹⁾ E. Schmidt²⁾ прямо указывать, что ксантограниты содержатся в значах Rh. schotticae.

Во всем же неопределенности законов оставался и вопрос о веществах, обуславливающих спайчатую дробь глыб. Катаринк Нибелга и ксантограниты Шенвальде³⁾ и Шёнке⁴⁾, считавшая эти последние спайчатыми дробными глыб, представляли собой, по мнению, смеси желтых кристаллических веществ.

Только в 1898 г. Ташинск⁵⁾ высказал, что глыбы Rh. schotticae нарастают с другими растительными спайчатыми (бразил, оман, кора пиков и американской крушени и др.). Искать реакции Вольфеггера на это. Искать эту реакцию, она установилась, что она является характерной для эфрона, криофановой кислоты и особая для оман-нитро-антрахинона и для веществ, легко ими образующихся при распаде в условиях реакции⁶⁾.

Таинный образец было получено впервые упомянуто на природу вещества, присутствующего в глыбах и сообщивший определенным спайчатыми свойствами. Это указание было позже подтверждено Ташинск⁷⁾ и Роиссо, открытием в глыбах значах из работ прикладной науки и начатой на том же году.

Во всевозможных сообщениях⁸⁾ они приводили также, что они выделяли из глыб и ксантогранитов. Но в законченной работе⁹⁾, в приложении, Ташинск¹⁰⁾ указывал, что выделенное ими данное вещество было ошибочно принято за ксантогранит, оно оказалось неизвестным кристаллическим.

Во этой работе Ташинск и Роиссо подвергли исследованию сульфиды Rhodospira schotticae из количества 3 микро. Глыбы извлекались водой и водной вытяжкой обрабатывались этиловым эфиром, эфиры отгонялись и сухой остаток кристаллизовался из спирта. Взаимодействием спиртного раствора вы-

деляется золотисто-желтое кристаллическое вещество, названное ими радиоэпиритом, и тем же веществом кристаллы, после отгонки спирта до суза и обработки сузого остатка германом, теурусом, были выделены два других вещества: одно — желтое, нерастворимое в теурусе — радиоэпирит, а другое оранжевое растворимое в воде — радиоэпирит.

Возможна именованная глыба, после обработки его эфиром, желтилось долго с, замешиваясь сферой испотной и опять выделывалось эфиром. При перегретом состоянии из алкоголя остаток после отгонки эфира было получено Т. Р., кристаллическим, более выделено, осаждалось из раствора быстро и в виде терпеса, которое они назвали радиоэпиритом.

После извлечения эфира жидкая масса освобождалась от сферой кислоты утолщения берлем и испарялась. При этом происходила желто-бурая дробь сначала сладкая, а затем карамельная в германом вкуса. Из смеси Т. и Р. на удалено получено сахара из кристаллака.

Остаток глыб, выделенных уже выше, обрабатывались 1% водным раствором аммиака. Вытеснен при подкислении сульфатной кислотой дробь осадка, из которого выделены алкогольом и путем доливки этиловой кислоты были получены эмаль из колориста осадка 0,15 гр. из 3 К. глыб. При извлечении алкогольом остаток тонким маслом, растворимым только в целло-диэтиламмином. При выделении аммиаком получались в небольшом количестве также выделенные жидкие кристаллы вещества.

Отдельные пробы глыб исследованы Т. и Р. специально на глыбах по Либбеллагу и Нибелгану. Для этого глыбы извлекались при кипячении 85% алкогольом и выделены оставались для кристаллизации, но по истечении месяца кристаллов не получалось.

Во другом опыте Т. и Р. извлекали алкогольом глыбы, обработанные уже водой, алкогольом, отгонкой, а сухой остаток извлекали подкисленным петролевым эфиром, дистилном, и алкогольом, но и здесь получено радиоэпирит и радиоэпирит, а также жер, желтый, белый и кондитерские вещества.

Таинный образец Ташинск¹¹⁾ и Роиссо во глыбах Rh. schotticae выделены:

¹⁾ H. Karp, Die Chemie der Gesteine, Festschrift стр. 36.

²⁾ A. L. Leitch, Ber. Natur. Chem., 4. Aufl., стр. 1723.

³⁾ Ber. Natur. Chem., 8. 102, 1890.

⁴⁾ Jahrb. Pharm., 1893, 40.

⁵⁾ K. Roisso, Studien über Rhodospira schott. Dantsch. Bot., 1900 г.

⁶⁾ Tashinck и Roisso Arch. d. Pharm., 228, 465, 1900.

⁷⁾ Arch. стр. 640.

ние по Zeisel's провела присутствия метоксианной группы CH_3O , характерной для раннолина, дава отрицательные результаты.

Отсюда они выводят заключение, что раннолин не является катонной кривыми ниты.

Второе важное свойство, выделенное ими изюм NH_4OH , состоит в—раннолинность представлять кахрично-желтого цвета жидкий иголки, кристаллизуемая из спирта при разбавлении водой, не растворима в воде, бензоле, толуоле и легко растворяется в спирте, эфире, эфире, эфире и в растительных жирах и масле—оранжево-желтый цветной. Жидкий раствор раннолина в горячей спиртовой кислотой обильно выделяет слабую флуоресценцию, заметную при разбавлении 1—3,000,000.

Спиртовой раствор раннолина превращается из черного жидкого в желто-черный цвет и в смеси с водой с усиленно-кислотой становится—оранжево-красный с усиленно-кислотой жидкой—оранжево-желтый, с боритовой кислотой—оранжево-желтый. Сильно редуцирует Фолетону выделяет и аммиачный раствор серебра. Плавится выше 260°C .

Выделенный при 190°C осадок из смеси из пяти анализов Rolasse:

Выделено для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$:	
C—62,96%	62,97%
H—3,50%	3,49%

При нагревании с усиленно-кислотой и усиленно-натриевой кислотой он легко аммиачурет, образуя тетра-этил-раннолин—белый иголки, кристаллизуется при $182-3^\circ\text{C}$. Число аммиачных групп, вступающих в реакцию раннолина вычислено на основании результатов анализа:

В смеси:	Выделено для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$
C—60,53%	60,97%
H—3,66%	3,96%

По Tzeikine'у и Rolasse раннолин может быть рассмотрен как иголки, имеющее четыре атомных флуора—путеолона и флуора, выделенных среднее тетра-этил-и-фенил-бензо-перил.

Разнообразие выделенных из него иголок, кристаллизуется из спирта в—оранжево-желтый иголки, кристаллизуется при $225-6^\circ\text{C}$. За жидкостью белая легкая растворимая в спирте, растворимая во всех растворителях, кроме

воды с разбавлением. В виду небольшого количества вещества T. и P. проведя только один анализ и выделен были:

Выделено для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$:	
C—55,37%	55,91%
H—3,96%	4,29%

Tzeikine' и Rolasse рассмотреть его как продукт окисления раннолина. Подтверждением этому служит то, что выделенные ими иголки, кристаллизовав 20 ниты, содержат значительное количество раннолина и много кристаллообразного вещества. Старый анализ содержал избыточное количество раннолина.

Этот же выделенный из него осадок тождественный с флуора-иголкой, полученный из юды легкой кривыми, с тем, что $254-3^\circ$, и выделен из спирта формулы анализа $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Для продукта окисления иголки и его гидролизом—тетра-и, Tzeikine' и Rolasse формулы на юду, по аналитическому анализу был составлен:

C—56,22%	56,23%
H—3,30%	3,29%

Как видно из приведенных данных работы Tzeikine'а и Rolasse, они были выделены изюм жидкой кривыми вещества совершенно новым, не встречающимся в юду с другими юдами Rhazone'a, и состав их выделенных веществ, характерных для окисления.

Помимо этого, сделанные ими в лаборатории юды выделение иголки из юды, выделенных Tzeikine'ом и Rolasse, показали, что, за исключением юды, все выделение или осадком не содержится в подерживаемом иголкой юду.

В виду этого, по предложению лаборанта фармацевтической лаборатории Карловского Университета Н. А. Вальско и под его руководством, нами было предпринято новое исследование юды легкой кривыми.

После выжима, продолжавшемся через пресс, была темно-бурая шайба, мягкой резинки, пропитанная маслом, своеобразного запаха; от кислот обрабатывается в красный цвет, от щелочей в желтовато-бурый.

Выжимка эти веществахлась с потерянью естественности эфирного эфира, эфирный слой, после второго выжимания и частого выбалтывания смеси, удаляется сифоном, и всякая кислотность вновь обрабатывалась эфиром.

Несмотря на неудобства, с которыми была сопряжена отгонка большого количества эфира—отсутствия отбавленного количества и проч.—извлечение желтой выжимки эфиром продолжалось 3 недели, и все таки полного извлечения достигнуть не удалось: многие молекулы эфира весьма роль образовались в прожаренный цвет, выжимки быстро, а под конец медленно.

При отгонке эфира из собранных количеств, помещенный в колбу парализованная, по весам, масса два—три-четырех шайба, и в количестве ниже и на два—три-четыре шайбы. Выпущенный при 30—40°C, сир, обрабатывался несколько раз петроляным эфиром для удаления жареного масла. Петроляный эфир, очищенный при эфире из зеленого-бурый шайбы, быть отгонкой до не большого остатка, а последний оставался в кристаллизационной чашке для промывания испарения. В чашке остается жареное масло и небольшое количество безводных кристаллов, осевших на дно чашки. Жареное масло было выжато отдельно¹⁾, а кристаллы из виду нечистого количества извлекались на подложку.

Обработанный петроляным эфиром и не растворившийся в нем остаток растворялся в большом количестве горячего спирта: из спиртного раствора при охлаждении, в первом же горшке, выделяется масса, блестящая, золотисто-желтые кристаллы вещества, названного мною романоантоном²⁾ (романо-

¹⁾ Ж. Р. Ф. К. О. ЕЖУИИ, 346, (1906).

²⁾ В. 1832—Wöhler (Ann. 37, 210) выжимки из коры и шпалы St. schinba и отгонки под влиянием романоантоном вещество очень похоже на романоантоном. Из виду того, что это вещество легче всего выжимается из коры, можно, сь большим долей вероятности, предположить, что жареное оно было получено Wöhler'sким. Романоантоном тогда же была выжимка Wöhler'sкой из коры St. schinba и она различна Wöhler'sкого и называлась Wöhler'sким романоантоном. Мне известно по опытам выжимки именно сь романоантоном, как это брать романоантоном.

Общая характеристика метода выжимки крупинок и свойства выделенной романоантоном шайбы выжимки.

Для исследования служили выжимки, полученные по особому способу из сырья, происшедшего растений гора Бельвильской в с. Лубны, Полтавский губ., сбора того же года, и выжимки, полученные по другому способу, в разное время, из сырья Русского Общества торговли лекарственных товаров в Харьков.

Общая характеристика выжимки, употребляемая для исследования, составляет 40 К.

Какъ будетъ видно изъ дальнейшего изложения, в этом слабительной выжимки содержат большое число составных частей, при томъ в некоторомъ изъ этихъ составных частей между собой по своимъ свойствамъ. Это обстоятельство сильно затрудняетъ выделение составных частей в достаточномъ количестве и достаточной чистоты и было причиною громадной затраты труда и материала на выработку выжимки усовершенствованной, при какихъ условиях, истощивъ изъ выжимки. В сь исследованиемъ из продолжения работы, установилась больше трех шайб, способы сь возможности и не представлять интереса описывать. Поэтому ниже будутъ описаны способы в томъ видъ, какъ они выработаны после многократного изъ применения.

Для получения выжимки сравнительно результатов быть приняты прежде всего способ, разработанный Тасиньским и Рабасом, сь некоторыми изменениями, основанными на необходимости.

А. Выведение выжимки водой и выделение одной выжимки.

Крупный порошок выжимки выжимался сь водой в течение 24 часовъ и затѣмъ выжимка извлекалась отъ воды при помощи пресса, жидкое жареное выжимки выжимки, настаивалось и повторно отжималось. Такая обработка повторялась 4 раза, пока вода почти entirely не выжималась и оставалась только в слабо-желтый цветъ.

агрия (Tschisch's и Pösch) такой же осадок образовался и при сушении до половины спиртного раствора.

По удалении рамноксиданта фильтрат был выпарен до суха и остаток извлечен горячим толуолом. При такой обработке остатка Т. и Р. получили из него рамноксидант—на растворенный в толуол, и рамноксидант, растворенный в аниле. Массо не была выделена из толуолового раствора—изделил и избыток количества амальгамы, из нерастворенного в толуоле остатка амальгамы и бурой смолосодобной массы, легко растворенная в спирте. Рамноксидант же трудно растворяется в спирте и потому легко отделяется от смолосодобной массы обработкой избытком порции горячего спирта.

Для разделения же амальгамы и швертмана, растворяли ее в горячем толуоле, толуоловый раствор подвергался отгонке над увеличенным давлением до суха, и сухой остаток, красного цвета, растворялся в спирте. При постепенном сушении спиртного раствора сначала выкристаллизовывался белый кристаллический амальгам, швертман же из кристалла не кристаллизуется, и только при сильном сушении раствора выделялся белый швертман и амальгам. При обработке сухой смеси бензолом удавалось легко их разделить, так как амальгам легко растворяется в аниле, швертман же трудно.

Удобно также остаток после отгона эфира, освобожденный от жирного масла понижением температуры эфира и искусственной обработкой горячим спиртом в количестве, недостаточном для полного его растворения. Часть остатка легче переходить в раствор, сильно поразилась желобкой краснотурецкой шифтом, часть же, оставшаяся нерастворенной, представляла собой почти чистый рамноксидант. Из спиртного раствора при охлаждении и сушении его выкристаллизовывался рамноксидант. Застыв раствор, после выделения рамноксиданта, выпарив до суха и сухой остаток извлекать этиленом бензолом. Вещь извлекать этиленом, не растворяется смесь швертмана и смолосодобного вещества, легко растворимого в спирте.

Водная желчь, извлеченная уже эфиром, извлекалась затем искусственным эфиром, в котором в этих условиях, как показали отдельные опыты (см. ниже), почти растворяется глюкозой извлеченной в агонах слабительной крушины. Но

остаток, полученный при отгонке искусственно-эфирных извлечений, оказался состоящим из амальгамы, швертмана и рамноксиданта. Вещество же глюкозного характера получить сейчас не удалось.

II. Извлечение этиленом эфира, обработанных водом по А.

Многие оставшиеся после извлечения из водки, были выпарены, вновь извлечены в более легкой порции, преимущественно и искусственно заставлялись с этиленом эфира и эфир отгонялся. Полученный при этом остаток сварили жирной маслу и оранжево-желтое вещество, которое было собрано на фильтре, промито петролевыми эфирами и искусственно. Сухой остаток извлекался при нагревании 35% спиртом; при охлаждении спиртного раствора выкристаллизовывался белый кристаллический порошок швертмана; из которого затем выделялся порошок, из которого его же и темно-бурой смолосодобной массы. Не растворившаяся в слабом спирте остаток представлял собой рамноксидант.

Из смолосодобной массы, полученной в значительном количестве после в данных случаях, так и раньше (см. при А) не удалось больше выделить никаких веществ в годном для исследования состоянии ни непосредственно, ни путем пережарки над увеличенным или пониженным давлением. Характерными свойствами этой темно-бурой массы было то, что она весьма дурно реагировала с водкой, которая, по Tschisch's¹⁾, превращалась тем же веществом извлеченным бензолом, и в бензиновом растворе прибавлялось 3% амальгамы, амальгамное вещество окрашивается оранжево-красным цветом. Эту реакцию дает всё вещество, содержащее амальгаму, кристаллизацию выделит или другую амальгаму амальгамы и вещество, способные образовывать как при расщеплении или окислении в присутствии амальгамы. По Tschisch'у, как упомянуто раньше, реакция Pöschbärg's является характерной групповой реакцией вообще на амальгаму амальгамы.

Смолосодобная бурая масса из этой крушины могла быть разделена различном растворителем на несколько аморфных, порошкообразных фракций, от желтого до темно-бурого

¹⁾ Ber. d. D. Pharm. Ges. 8, 176 u. 181 (1898).

целью. Почти всё эти вещества давали реакцию Boinbärga's, но различались по цвету амальгамной жидкости. Одни окрашивали ее в прозрачный, другие в красный, третьи в желтый цвета, иные тотчас, другие при более или менее продолжительном стоянии.

Изъ этого можно вывести то заключение, что фракции, дававшие тотчас характерное оранжево-красное окрашивание, содержат готовые осни-метил-антрахиноны (анаиды), а другие содержат вещества, как образцы, и что вообще смалекоподобная масса представлять собой смесь метилантрахинонов и как глюкозидов.

Это наблюдение интересно в том отношении, что осни-метил-антрахиноны, по Tschirky's, и именно эти вещества, которые обуславливают слабительное действие ренни, сены, алоэ, лонки крушины и др., а следовательно и желтой крушины.

Следовательно при обработке этой слабительной крушины надо в первое извлечение кроме смалекоподобной массы, переставить рамноантин, анаиды и часть нереактив и рамнетин; большая же часть послышать, в особенности рамнетина, остается в зюдаке и воде не извлекается нуть-иначе. Крайне того, можно извлечь не содержащий глюкозидов рамнетина и эверетина, извлекаемый искусным эфиром, но содержащий базисное количество сахара, сильно регидрируемого Фелиппеу жидкости.

Всё выделенные вещества в воде не растворяются и их присутствие в водном извлечении можно объяснить только тем, что они находятся в зюдаке в виде растворимых в воде глюкозидов, распадающихся частью при извлечении из воды, и частью эфиром, уже после извлечения, из жидкости. Растворение производится особыми ферментами, присутствие которых необходимо допустить и в зюдаке сыбавленной крушины. В то время другие виды крушины: Rh. infectoria, lonicera и др. Присутствие фермента — рамнетина было необходимо в жидком извлечении какадувалекени¹⁾. То, что и в зюдаке слабительной крушины находится глюкозы и растворимые изъ ферменты подвержены эфиром эфиром. Если назвать в воду сыбавленного и прозрачного водного извлечения зюда и оставить стоять, то через несколько времени из жидкости образуется осадок кварцетина и рамнетина. Это наблюдение, аналогично об-

¹⁾ Стр. 22, 23, 12.

разование рамнета из жидкости извлеченной другими красильными зюдами и приведенным выше соображение необходимо поставить роль эфиром выделенный кварцетина, dissolvedного в жидкости другими видами крушины, а также и другие возможности, так как зюда рамнетина и эверетина.

С. Извлечение зюды эфиром и выделение глюкозидов, сахара и вторичной кислоты.

Съ этой целью прежде всего быть изобрести способъ Liebenzahn's¹⁾ извлечения кварцетина из Rh. infectoria. I K. гудак зюда, предварительно измельченный въ крупный порошок, извлекается извлечением эфиром (85°) в зюдак съ обратным высушиванием. Извлеченное высушивается 10 часов, жидкость или горючее сжигается и из зюды извлекается новая порция эфиром. Извлеченный эфир до полного извлечения зюды. Эфирный остаток, оставленный в зюдаке, извлекается новая порция эфиром в прохладном месте в продолжительное время. При эфире и извлечении извлечения эфиром постоянно выделены грязно-бурый осадок, съ которого выделены камный разъ сжигается. Невреки, осадок перестает образовываться в жидкости, въ течение пяти недель становится прозрачной, но только отделяется густой остаток испарения эфиром. Кристаллов кварцетина из зюды успевает не образовываться подобно тому, какъ это наблюдал Ненд и извлечения соргово зюда²⁾. Разделение эфиром и выделены съ эфиром жидкость дающая осадок такой же тонкой грязно-бурый осадок. При добавлении большого количества эфиром образовывается все более чистой жидкой, желтоватый осадок, быстро распавшийся.

Этот способ дать отрицательные результаты и у Tschirky's и Polaco.

Поэтому эфиром и эфиром были отпущены, а оставленные саркообразная жидкость извлекается горючим изобретением эфиром, который почти не извлекает сахара, растворен в части глюкозы. Раствор изъ в изобретением эфиром при охлаждении и при отгонке эфиром под уменьшенным давлением, давать быстро распавшийся грязно-желтый осадок, состоящий изъ микроскопических зернышек. Извлекается роль эфиром

¹⁾ Arch. 196, 290 (1876).

²⁾ Стр. 19.

стабилизированной или необработанной сепары, отосаженной на 10-минутной Витты и тщательно промытой бензолом.— представлять собою светло-желтый аморфный порошок, легко растворимый в воде. При нагревании его водный раствор с слабой силой склонен превращаться в осадок, при чем выделяется желтый хлопьевидный осадок.

Этот осадок кристаллизуется из слабого спирта в значительных количествах, плавящийся выше 300°C. и сходный с кварцитами; его водный раствор промывкой таким по свойству осадку с водой-метанолом, является при 150°C.

Фильтрат осаживаемый от слабой кислоты этанолом баритом и выпаренный, имеет сладкий вкус и растворяется Фелетовой кислотой.

В кристаллическом виде и в достаточном для исследования количестве глюкозы получить не удалось, так как способ выделения весьма затруднителен.

Такое мало удаемь, из воды небольшого объема глюкоза, осаждалась и другой сложной, иногда возникала метанолем спиртом при нагревании до полного испарения воды. Метанольный спирт извлекает иногда больше осадка другой растворителей, кроме воды. Метаноло-спиртное извлечение, после отгонки спирта, разбавляется немного водой и извлекается много раз, укрупняя эфиром. В воде остается густой масса темной красноватого цвета, растворимая в воде; при соединении ее водным раствором с минеральной кислотой образуется темно-красный осадок и при-красная жидкость. Вино не извлекается.

Укрупненный эфир извлекает сначала броуноватое вещество, а потом, затем, извлеченное сточенной или белым, и при отгонке получается довольно чистой беловат-желтый остаток, состоящий также из аморфной, извлекающейся этанолом. Выделенный эфир, способный плавиться не удалось получить из кристаллов. При разложении его кислотами осаждался вещество, кристаллизующееся из метанола, сходное с кварцитами или ранититами, а из-за серы, отчасти задрезистывавшаяся, видела была ранитов с температурой 92°C.

Эти опыты доказали, с особенностью превратить в водный глюкозу и показали, что глюкоза затруднен при выделении из осаживается из воды, что кристаллизация глюкозы происходит труднее от некой отделившиеся сахара, присутствующие в глюкозе в довольно большом количестве.

Дальнейшие опыты поэтому были помещены в том же направлении, чтобы отделить глюкозу от сахара. Не совсем чистого рода других опытов, времени способ извлечения глюкозы, давший наиболее удовлетворительный результат.

Суши, извлеченная вода извлекается сначала этанолом эфиром, затем извлеченный этанолом спиртом до полного испарения воды. Из спиртовой жидкости, при соединении и сточенной или, выделяется красно-бурый осадок, сходный по свойствам с кварцитами.

После выделении этого осадка и отгонки спирта желавая разбавляется двойным количеством воды и в растворе прибавляется кристаллический спиртовой сахар до полного испарения. Сахар на поверхности жидкости собирается густая черная масса, отделяется стеклом, сахаром же остается в растворе, и была извлечена отдельно. Черная масса оказалась с водности, растворилась в воде и снова извлекалась из раствора этанолом жидкостью. После второго выпаривания собранная масса размазывалась на фильтровальной бумаге, высушивалась на воздухе, затем, выформовывалась конической на некое кучку и досушивалась в эксикаторе под уменьшенным давлением.

Суши масса, вместе с бумагой, извлекается безводным спиртом. При этом остается нерастворимый спиртовым осадок, заправленный жидкостью, сходный с кварцитами, с тем же передает в спиртовой раствор. Этот раствор при охлаждении и сточенной имеет такой же сходный с кварцитами осадок. Раствор сточенный отгонкой спирта в том же паре, пока перестанет образовываться красно-бурый осадок. Затем спиртовой раствор фракционированно осаждался эфиром, беловатый осадок собирался на воронке Вайнера и трансформался бензолом или этанолом и высушивалась на воздухе (не принятый бензолом осадок, быстро растворяется на воздухе). Бурый осадок вторично растворялся в спирте и опять осаждался фракционированно эфиром; собиралась желтая фракция.

Спиртно-эфирная жидкость, из которой были осаживали глюкозу и которая была не смешана с эфиром осадка, выделывалась с водой. В воду перебралась глюкоза, оставалась в небольшом количестве в растворе, из эфирной же жидкости после отгонки эфира получалось немного жирного масла и

ранкетика, который отделялся от жидкой извлеченной остатка петрольем, эфиром и перерабатываемый из спирта. Адекватное его применение планировалось при 183°C, как и азид-ранкетик.

Аморфный светло-желтый порошок глицерола, состоящий из микроскопических осколков, растворяется при нагревании в основном малом количестве 70% спирта, и раствор оставленный в вакуумной колбе для кристаллизации. При давлении спирта и частом помешивании в вакуумной колбе жидкость выстывала в колбу кристаллов конформации. Если жидкость сильно загустела, то она разбавлялась 95% спиртом и оставалась очень вязкой до тех пор пока прекратится увеличение количества кристаллов. Малые кристаллы очень медленно осаждались эфиром и снова кристаллевались от них же разбавляя.

Со спиртными же извлечениями было проведено и исследование на сахара.

Для этого служила жидкость, оставшаяся после извлечения глицерола изобутиловым спиртом и жидкость, из которой было произведено выделение глицерола. Первая для разложения незначительно глицерола была разведена водой и вылилась со слабой эфирной кислотой. Образовавшийся черно-бурый осадок был отфильтрован и фильтрат нейтрализован уксусной кислотой барием. После соответствующего выщелачивания жидкости и после сжигания ее до густоты сиропа, в результате были доказаны глюкоза и галактоза. Кроме того, сироп при перегонке с сернистой кислотой давал ацетилен, из которого от феррициана образовывалась сначала красно-бурый, а затем черный осадок. Первый указывал на метал-лептон, второй на ацетон.

Раствор, оставшийся после выщелачивания глицерола сернистой кислотой, освобождался от цинка сернистым и от эфирной кислоты уксусной кислотой.

Полученный при сжигании жидкости сироп закристаллизовывался спустя 3 недели, кристаллы состояли исключительно из глюкозы (анал. пл. 143°C, фон-осевая не плавится при 200—6°C). В жидком разбавлении после выщелачивания кристаллы глюкозы не были обнаружены путем их образования фурфурола при нагревании с сернистой кислотой, а при осевании серы азотной

кислотой не окрашена сернистой кислотой, указывавшей на присутствие глицерола, доказанной в предыдущем случае.

Из жидкого извлечения этого, преимущественно с сернистой кислотой, осадка, отфильтрованного от образующихся при этом черного осадка, были выделены от же сахара, как и выше из спиртного извлечения.

Полученный при этом же жидкости извлечением из эфиром была получена азотная кислота и ее кислая выщелачивая соль.

Д. Извлечение воды, этиленовых эфиров.

Как уже упоминалось уже выше, при определенных условиях водородная жидкость, когда действует большое количество сернистой кислоты, давала реакцию Bastridge'a, и образуется жидкость, сходная с нитратом. Оба эти вещества можно рассмотреть как продукты взаимного взаимодействия соединений и их глицерола. Следовательно, различные способы выделения для выделения этих жидкостей довольно трудны. Выделение сернистой-азотной кислоты представляло особый интерес, так как только она может обуславливать кислотное действие азидов.

Ввиду этого были взяты следующие жидкости, извлеченные изобутиловым эфиром. Тщательный перегонкой при отгонке эфира, освобождался от жидкого остатка азотной кислоты и применялись петрольем эфиром.

Выщелачивая остаток, представлял собой ярко-желтый аморфный порошок, нерастворимый в воде, и давал реакцию Bastridge'a. Соль оказалась состоящая из одного рода жидкости, очень близкая по составу и в значительной степени дурь в друг, что чрезвычайно затрудняло их разделение. Кроме того эти вещества легко подвержены изменению. Благодаря этому пытались на разных поработать совершенно способы их разделения, а были выделены только небольшие количества и то в небольших количествах.

Обработкой сухой жидкости небольшим количеством петрольем серы удалось разложить его на две части: 1) на pouco растворимую и не выщелачиваемую из петрольем серы при охлаждении.

влия и сгущение раствора и 2) на более трудно растворимую в метиловом спирте часть, кристаллизующуюся при охлаждении и сгущении из зернистой светло-желтого цвета. Первая часть, легко растворимая, оседалась из раствора в метиловом спирте разбавлением его водой и прибавление целочки карбонат натрия. Более хлористого натрия получается мутная не отстаивающаяся масса желтого цвета, после же прибавления небольшого количества какой либо соли тотчас происходит осаждение вещества из воды хлопьями. Собранные и высушенные они имеют вид желтого аморфного порошка.

Из части, легко растворимой в метиловом спирте, удалось выделить вещество из глицерина для анализа вод. Применяя различные растворители и осаждав из этих фракционированных порций эфирами, бензолом, хлороформом, можно было получить различные фракции, от бурого до чисто желтого цвета, которые различались также по образованию аморфной жидкости при реакции Wohlfahrt's. Некоторые чисто-желтые фракции давали при кристаллизации подобие аморфа.

Ввиду того вещество очень soluble, по своему составу, с высококачественной смолоподобной массой и легко превращает в нее при повторном растворении в спирте и затем снова в спирте спиртных растворов, при чем также образуется и аморф. Изначально бензолом можно было получить немного аморфа. Удалось же могь быть легко получить действительный раствор в какой эфирной.

Из второй части вещества, трудно растворимой в метиловом спирте, при фракционированной кристаллизации из н-гексанового эфира были получены:

1) вещество, кристаллизующееся из глицерина и метилового спирта, светло-желтого цвета, с желтоватым бензолом, плавлением около 243°C, названное мною метилметил, от русского народного названия ягода *Rh. salutaria* — метил.

2) вещество, кристаллизующееся из бензола и целочки, бледно-желтого цвета, плавящееся при 236°C и дымится при разложении раствором бавого масла—ранкоксинталь. Это вещество, не полученное еще никем из других видов *Rh. salutaria* и вероятно наименьшее родственничество от латинского названия растень—*Rh. salutaria*. В 1849 г. этот вид имелся было назван в Вильгельм's 1) genuine *Strophanthol* начало ягода колечей

9 Стр. 4

кружены, но оно теперь оставлено, так как его действительное вещество не самим Вильгельм's, но другим не было выделено из чистого вод.

3) аморфное вещество—толстые кристаллы с желтоватым оттенком плавились при 280°C.

Часть вещества трудно растворимого в метиловом спирте при многократных кристаллизациях дымится легко растворимой в том же спирте. Подобно тому чем наиболее наступают при кристаллизации из этилового спирта, подливая из устьевого эфира. Кроме того, аморфное легко превращается также в этиловый спирт, в чистом.

Из этой, обработанной эфиром эфиром укротный эфир инициально глицерин и аморфный. При этом укротного эфира до небольшого объема. Глицерин выделяется из вод с помощью желтого осадка, расплавившись на водной в темной бурой массе. Фильтрат от глицерина был укротный с помощью до края, выключив аморфный для анализа бурой массы. Остаток оказался составлен из аморфного, аморфное происхождение которое произошло при 194°C. Получить глицерин из кристаллизованной вод не удалось. Он легко растворяется в вод и разлагается при кипячении с кислотами, выделяя желтого цвета осадок с аморфным вод в белом виде, так и по отношению происхождения. Фильтрат же от воды сильно раздражает белому жидкости.

Е. Настоящие ягоды, выделяющиеся при этиловом и укротном эфирах.

Приведенное выше описание эфирного выделения ягоды (D) показало, что при обработке эфирных смесей ягод выключаются сейчас иной вещество чем те, которые были получены путем выделения эфиром из воды вытяжки ягоды. Но А. Там были получены аморфный, ренкетель, аморфный, ранкоксинталь и смолоподобная масса. При извлечении эфиром смеси вод выключены: аморфный, ранкоксинталь, аморфная аморфа, а также вещество, дающее смолоподобную массу и аморфный, в только желтоватый оттенок аморфный. Из приведенных, следовательно, не получены—ранкоксинталь, ренкетель и большое количество амор-

цетана. Из них две последние вещества находятся в годолах в виде глюкозидов, не измененных эфиром, большая же часть рамносахарида получается при извлечении эфиром в виде глюкозида рамносахартина. При обработке годола водной глюкозой растворяются присутствующие в нем ферменты ¹⁾ и вещества приобретают способность называться эфиром. Это было подтверждено опытом.

Извлеченный уже эфиром сухой годола настаивался во А, с водой и водная вытяжка называлась эфиром. Из эфирного извлечения в отношении разных пород были получены небольшое количество рамносахарида, глюкозы, рамнозитина и кверцитин. Следовательно все эти четыре вещества находятся в годолах в виде глюкозидов. Из них глюкозид рамнозитина — ксанторантин выделяется в чистом виде, а глюкозид кверцитина получил недостаточно чистым. Что же касается трех глюкозидов, растворенных которыми при обработке годола водно образуются рамносахаритин и антоциан, то этот вопрос не мог быть достаточно выяснен.

Рамносахаритин сам представляет собой глюкозид, давая при расщеплении кислотами антоциан, но, конечно, антоциан не расщепляется, следовательно, в годолах должен быть другой глюкозид антоциана, расщепленный ферментами и не измененный эфиром. Рамносахаритин, в свою очередь, образуется при расщеплении некоего эфиром, более сложного глюкозидо-рамносахартина. Потому он не может принадлежать, во время उपयोगия, или как оставшийся не измененным рамносахаритин, или как другого какого-нибудь еще не выделенного глюкозид, не растворимого в эфире.

Как показала выстилка годола выстилка б юдо годола колочной крушины, показанной, старого сбора, состав в водности извлеченный эфиром, совершенно изменяется. Из сухих годола было получено извлеченный эфиром 115 грм. вещества, из которых только 1/4 часть трудно растворилась во итакловом спирте и из нее было выделено только 0,2 грм. рамносахартина и 0,36 грм. кверцитина, остальные же антоциан сохранился не получен.

¹⁾ См. 24.

Кроме того извлечение подвергается и отобранным от кислоты смесям сохранив годола крушины, собранным после, и при извлечении их бензолом было получено водное масло и некоего антоциана. Этот опыт объясняет получение небольшого количества антоциана Т. и Р. при обработке антоциана годола, уже измененного водно, Т. и Р. получены антоциан также из измененных годола, антоциан же находится в годолах в большом количестве в виде глюкозидов, быть или присутствия.

Наследование веществ, выделенных из годола.

Кверцитин.

1,2,4,5'-тетраоксо-флавонол.

Кверцитин обнаружен в большом распространении в растительном царстве, встречается в свободном виде и в виде глюкозидов во различных частях растений принадлежавших к различным семействам. Так выделяют кверцитин: из коры дуба (*Quercus fuscus* W.), из плодов *Hippocrepis glaberrima*, из листьев каштана (*Aesculus hippocastanum*) из цветочных почек кипариса (*Caryac arborea* L.) и *Sorbus (aratica* L.); из травянистых растений из дуба (*Rosa graveolens* L.) грибов (*Polygala Fagariae*) из чаду хвоща дуба (*Allium cepa*) и из многих других растений ¹⁾.

Кверцитин был найден также в составе *Rh. lactiflorae*, *Polypodium* и др. ²⁾

Кверцитин был самым из первых веществ, изученных в которых установлено строение большой группы желтых растительных пигментов, отнесенных теперь к группе флавоноидов.

Я буду приводить здесь работу подробно, а ограничусь только кратким обзором истории ее ввиду того, что в диссертации Н. Давидов ³⁾ сделаны из фармакологической же лаборатории Харьковского Университета, приведены все опубликованные года температура до 1903 г.

Кверцитин был открыт Rehd ⁴⁾ в 1854 году, как продукт расщепления глюкозид кверцитрина из коры дуба

¹⁾ Bickel, *ibid.* III, 602, 603, 604, Engländer, *ibid.* 442.

²⁾ Рунин из ррш. Харьков. 1905 стр. 25 — 28.

³⁾ *ibid.* 90, 283, 1888-9.

(*Quercus fuscata* W.) Первые исследования его строения были проведены Швайтца¹⁾ и Швайтца²⁾ и Флиндера³⁾, показавшим, что он способен разветвляться при спавании с помощью целлюлозы, и называвшим продукты его роста.

Работами Либетмана⁴⁾ и Навенбергера⁵⁾ и Либетмана⁶⁾ были установлены, главным образом, химические свойства квертина, но ими не удалось выяснить его строение. Только исследование Новака⁷⁾ привнесло не только ясность в структуру, но и другие сведения о ее строении, а работы Кошалека⁸⁾ над кривизной привело к установленной формуле квертина.

На основании указанных исследований квертин рассматривается как 1, 3, 3', 4'-тетра-окси-флаванол. Но после долгих неудачных попыток, в 1904 г., Кошалеком, Лауре и Табор⁹⁾ удалось получить квертин синтетически, при чем выяснено, на основании его синтеза, что он должен быть глицерин 1, 3, 4, 5'-тетра-окси-флавоносом¹⁰⁾:



Квертин, из глыды свободной кривизны был получен ими при нагревании эфира водной кислоты глыды по

- 1) Мем. об. Вер. 36, 462, (1859).
- 2) Journ. f. pr. Chem. 34, 39, (1865).
- 3) Berl. Ber. 12, 1176, (1878).
- 4) Berl. Ber. 17, 2626, (1884).
- 5) Мем. об. Вер. 93, II — 172, 15 и Мемод. d. Chem. XV, 487, (1864 — 1874).
- 6) Berl. Ber. 38, 2901, (1887).
- 7) Berl. Ber. 37, 1432, (1884).
- 8) Физическое по исследованию Кошалека и Табора (Berl. Ber. 38, I, 2302, (1890)) название эфира было флаво-3-у-эром, молекула OH в д-эромиде не включается в состав молекулы квертина, но в состав молекулы флаванона.

способу Тачичи¹⁾ и Полацо, а также из глыды кривизны уже водой. Главнее исследование было проведено им впервые.

Для очистки квертина перекристаллизовывали его дважды 30—40° спирта, из которого при выпаривании в вакууме вышло немного, молекула образовалась из трех, кристаллический вид 100°С; запах и вкус не являлись; легко растворился в бензоле и уксусной кислоте, мало растворим в воде, больше концентрированных растворов образует в этило-метилкиае оранжевый цвет. Кривизна с такой же силой растворяется в этило-метилкиае, но в меньшей мере в слабой кривизне флуоридованной, при разбавлении такого раствора водой квертин выпадает в виде хлопьев. Аэроген квертина образовывается из красноватого буро-красного цвета. Уксусной кислотой и калием квертин растворяется легко; в этило-метилкиае квертин растворяется только при нагревании.

Спиртом квертин кривизна дает осадок; в уксусной кислоте квертин растворяется в красном-красном, в уксусно-метилкиае — в красном-красном, в этило-метилкиае — в красном-красном, в этило-метилкиае — в красном-красном, в этило-метилкиае — в красном-красном.

Растворяется Фенолом квертин и растворяется в азотно-серной кислоте при нагревании, окисляется в красную окисную кислоту, при нагревании окисляется в красную окисную кислоту, при нагревании окисляется в красную окисную кислоту, при нагревании окисляется в красную окисную кислоту.

Высушенный при 106—7°С квертин кривизна бурит при 295—300°С, но еще не плавится. По Вилле, квертин из глыды и кривизны плавится в черную жидкость при 310°, молекула чернеть при 300°.

При нагревании квертина до 100°С он теряет уже свою воду, и при дальнейшем нагревании до 130°С, потери в весе не замечались, но наблюдалось изменение цвета, он становится желтовато-красным. На эту особенность в работе Н. Вилле было обращено внимание и было высказано предположение, что при этом образуются продукты окисления квертина кислородом воздуха.

Определен кристаллический осадок при нагревании квертина при 106°С:

- 1) 0,1689 грт. квертина потерял в весе 0,0180 грт.
- 2) 0,3036 грт. квертина потерял в весе 0,0328 грт.



- 3) 0,2947 гр. 0,0310 гр.
 4) 0,4080 0,0421
 Кварциты, полученный из воды ивлевельской 90000
 5) 0,5132 гр. его потерял 0,0531 гр.

Найтаж:

1	2	3	4	5	В% среднем:
H ₂ O—10,66%	10,42%	10,52%	10,29%	10,35%	10,49%
Вычислено для C ₁₂ H ₁₀ O ₇ · 2H ₂ O					
H ₂ O—10,66%					

Анализ высушенного при 100°С кварцита:

- 1) Вода: 0,2061 гр., получено: CO₂—0,4309 гр. и H₂O—0,0641 гр.
 2) . . . 0,1971 0,4082 0,0597 . . .
 3) . . . 0,2758 0,6012 0,0863 . . .

Найтаж:

1	2	3	В% среднем:
C—59,66%	59,50%	59,45%	59,54%
H—3,45%	3,54%	3,56%	3,52%
вычислено для C ₁₂ H ₁₀ O ₇ :			
C—59,50%			
H—3,34%			

Из данных, полученных и приведенной воды видно, что кварциты из ивлевельской группы содержат 2 частицы воды и формула его C₁₂H₁₀O₇ · 2H₂O сокращенно в принятой для кварцита из кварцита. Две частицы воды в кварцитах было определено Wachsler¹⁾ и подтверждено Найтажем.

Анализ кварцита

Получен по способу Liebenow's и Hönig's, для чего 1 ч. кварцита и 2 ч. боракаго укороченного метра высушено в течение 1 часа в 10 ч. уксусного ангидрида. При охлаждении жидкость застыла в блуре кристаллической массы, которая обрабатывалась водой до полного растворения избытка уксусного ангидрида и затем перекристаллизовывалась из спирта.

Анализ кварцита кристаллизуется из воды ивлевельской, боракаго, ивлевельской кристаллизуется, при издании же кристаллизуется из спирта растворенного ивлевельского в форме шарообразных агрегатов, составленных из ивлевельского, расположенных от центра на ивлевельском. Они легко раство-

¹⁾ Дин. Берн, 1933 г., стр. 18.

решаются в горячей спирте и уксусной кислоте, трудно в ивлевельской растворяются; из воды почти совершенно не растворяются. Кристаллической воды на кварците, плавится при 192—193°С. (Lieb. и Hönig. 196—193°С, Hönig 109—191°С, Найтаж 191—192°С) из спирта ивлевельскую прозрачную жидкость, которая при дальнейшем нагревании быстро становится бурой и разлагается.

Анализ:

1) 0,1360 гр. высушено при 120°С. вода кварцита при сжигании дала: CO₂—0,2650 гр. и H₂O—0,0696 гр.

2) 0,2183 гр. дала: CO₂—0,4621 гр. и H₂O—0,0829 гр.

3) 0,2420 гр. дала: CO₂—0,5180 гр. и H₂O—0,0696 гр.

1	2	3	В% среднем:
C—58,81%	58,67%	58,61%	58,67%
H—4,11%	4,29%	4,11%	4,17%
вычислено для C ₁₂ H ₁₀ O ₇ · (COOH) ₂			
C—58,81%			
H—4,17%			

Для определения количества ивлевельского кварцита по способу Liebenow's¹⁾ ивлевельский кварцит нагревался в течение часа на водяной бане с ивлевельской (75 ч. ивлевельской ивлевельской и 22 ч. воды) ивлевельской разбавленной водой, ивлевельской 3—4 часа и, ивлевельской кварцита по охлаждению, собирался на ивлевельской фильтре, промывался водой, высушивался и взвешивался.

Принцип ивлевельского кварцита для растворения ивлевельского, и получить в него результаты по ивлевельскому сокращенно времени. Для этого ивлевельское ивлевельское кварцита ивлевельской с ивлевельской, ивлевельской ивлевельской раствора, ивлевельской в течение 1/2 часа на ивлевельской ивлевельской ивлевельской с 5 ч. воды. Ивлевельской ивлевельской ивлевельской ивлевельской (ивлевельской кварцита) от ивлевельского добавления воды превращается в ивлевельской ивлевельской кварцита.

Взвешивание для растворения ивлевельского при 100°С. ивлевельского:

¹⁾ Дин. 17, 3442 (1886).

1) 0,3074 грм., получено высушен при 106°C. кварцита: 0,1218 грм.

2) 0,2127 грм., получено высушен. при 106°C. кварцита: 0,1250 грм.

3) 0,2958 грм. шестиквартитина, полученного из шестиквартитина водой, дано высушенного при 106°C. кварцита: 0,1523 грм.

Найденно кварцита:		Вычислено для	
1	2	3	из среднего: $C_{12}H_6O_4(CO_2)_{10}OH_6$
58,12%	58,77%	59,62%	58,71%
			58,98%

Данные разложения согласуются с теоретически вычисленными на шестиквартитина.

Кварцитина полученный при разложении шестиквартитина, кристаллы не отличаются от кварцита из ягста. Топит. пт. его не выше 300°C.

1) 0,2610 грм. кварцита при нагревании до 130°C. потеряно 0,0271 грм. воды, что составляет—10,36% H_2O .

Равная найдено 10,49%.

Анализ его:

1) 0,1671 грм. высуш. при 100°C. дано: CO_2 —0,4081 грм. и H_2O —0,0697 грм.

2) 0,2342 грм. кварцита (полученного при разложении шестиквартитина) произведено кварцита, из ягста (исключены воды) дано: CO_2 —0,3094 грм. и H_2O —0,0723 грм.

Найдено:		Найдено из ягста	
1	2	из среднего:	
C 59,50%	59,32%	59,34%	
H 3,55%	3,43%	3,39%	

Средневычислено кварцитина из ягста не представляет никаких изменений на при высушенном, но при разложении его шестиквартитина произведено.

Разложение кварцита.

Кварцитина, как показали опыты Haidinger'a и Herzig'a разлагается под влиянием водной кислоты на феррозиниды и протокатафорную кислоту.

Повторяю эту реакцию, в восстановительных условиях Herzig'a (у дано этого 1,0 кварцита, растворенного в абсолютном растворе H_2SO_4 эк. Ber. 92, II, 1299, 1883).

твердь белого цвета (2,0 грм. на 20 см.) является в водной среде с обратным восстановлением до H_2SO_4 при высушенном торе при нейтрализации соевой кислотой уже на дала осадка незначительного кварцита.

Описанные сопровождается сильными побурениями жидкости, которая после охлаждения постепенно ускоренной выделением с достаточным количеством водной кислоты (соединяется с кварцитом) при этом бурый осадок, после отстаивания, был отфильтрован, от жидкости, промывать водой и высушенным с ней разлагался феррозинидом. Обратный осадок феррозинидом, фильтрат подвергался для удаления феррозинидов и выпаривался до сухой массы остаток растворенный в воде смешан с кварцитом, выделены реакция на протокатафорную кислоту.

Фильтрат же, после удаления осадка от смешанного сахара, был насажен феррозинидом, обратный осадок удален феррозинидом, фильтрат высушен до небольшого объема, выделены соевой кислотой и выделены эфиром. Эфирное извлечение было оставлено от высушен для произвольного испарения и оставалось бурое масса была затем растворена в воде и обработана для очистки смешанным сахаром, и исключена эфиром—как равное.

При испарении на стеклах части эфирного извлечения получены кристаллы феррозинидом. Старый раствор из, выделенный соевой кислотой, даною реакция с раствором выделено и с соевой кислотой на феррозинидом, образовав так же красный осадок.

Дальнейшее получение производных кварцита, для кварцита из стабилизированной кислоты не производится, так как больше опыта не производится опыта с данными о производных кварцита из кварцита сложившаяся с достаточной точностью как тождественность.

Рамнетинъ

1,4'-S-тра-окси-3-метилен-флаванолъ

Рамнетинъ представляетъ собой моно-метилный эфиръ кверцетина и въ противоположность послѣдному, встречается почти во всѣхъ частяхъ растений, принадлежащихъ къ различнымъ семействамъ, выдѣленъ только изъ растений семейства мшаръ одного семейства Rhizophoraceae и является, по своему характеру, для этихъ растений.

Рамнетинъ является болѣею частью въ видѣ гликозидна ксатрантина, частью же въ свободномъ видѣ, въ листьяхъ *Rh. infectoria* и *Rh. frutescens*, и въ различныхъ частяхъ растений *Rh. obtusifolia*, *Rh. styralia* и *Rh. azarita*.

Въ другихъ растенияхъ, не принадлежащихъ къ семейству Rhizophoraceae, рамнетина не найдено.

Рамнетинъ, подобно кверцетину, подвергается много разъ окислению, но его строеніе мало измѣнено въ отношеніи. Некоторые исследователи (Haberfeld) на основаніи большого сходства въ свойствахъ и близости дѣлительнаго рамнетина и кверцетина отождествляли его съ послѣднимъ, другіе (Vogel) отрицаютъ это предположеніе въ виду различія въ ихъ растворимости въ эфирѣ. Исходя изъ этого вопроса болѣе тщательно, Schützenberger и Bertéche установили для рамнетина, который они тогда назвали хризорантинномъ, формулу $C_{21}H_{14}O_6$ и высказали предположеніе, что рамнетинъ является высшимъ гомологомъ кверцетина ¹⁾.

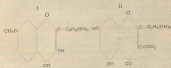
Въ 1929 году Liebermann и Herzog ²⁾ подтвердили формулу Schützenberger'a Bertéche получивъ, при окисленіи, анилинъ рамнетина, ацетил-, хризолъ и бензил-рамнетина дифенилацетил-рамнетина. Но, несмотря на тщательность работъ, высказать строеніе рамнетина имъ не удалось. Эта задача была рѣшена Herzog'омъ.

Herzog ³⁾ сначала предполагалъ, что рамнетинъ является дигидратомъ кверцетина, но позже онъ заявилъ, что рамнетинъ при окисленіи съ CH_2O и бромомъ даетъ окварцетинъ растворять даетъ метил-рамнетинъ, который образованъ изъ того же вещества метил-кверцетинъ, но образованъ такимъ образомъ метил-рамнетинъ и метил-кверцетинъ были различны.

На основаніи этого наблюденія Herzog предположилъ, что рамнетинъ долженъ быть уже отчасти метилированнымъ кверцетиномъ. Киничинскій съ помощью-адсорбции кверцетина по Zsigmondy Herzog'у удалось доказать, что при этомъ выделяется CH_2O съ образованіемъ кверцетина, а что рамнетинъ дѣйствительно есть метил-кверцетинъ.

Благодаря этому открытію, позже, когда Herzog'омъ же ⁴⁾ была установлена формула кверцетина и выведено его строеніе, само собой опредѣлился и формула рамнетина: $C_{21}H_{14}O_6$, и его химическая природа. Открытіемъ оставлена только вопросъ о числѣ въ частяхъ метилокислородной группы.

При реакціи рамнетина хлоридомъ Herzog находитъ прокатетовую кислоту: $(OH)_2C_6H_4CO_2H$, и аморфное предельное фторопропанамъ. Предположеніе на основаніи этого, что метилокислородная группа не можетъ находиться въ части цикла, дающей прокатетовую кислоту, а также и потому, что CH_2O не выделяется, какъ это было доказано ранее, въ отношеніи къ CO , считая для рамнетина возможные двѣ формулы:



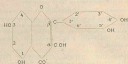
¹⁾ Wied. Abh. Ber. 97, 11, 535, (1886).

²⁾ Wied. Abh. Ber. 99, 35, 187, (1891); Monatsf. Chem. XV, 562, (1894).

³⁾ Стр. 31.

⁴⁾ Ann. 196, 310, (1929).

Perkin и Alcock¹⁾ доказали, что C_8H_8 находится в ферридоаномом виде, следовательно имеет формулу I. Прямая во взаимные связи атомов Костальского, Latre и Tatchov's²⁾ для ранинита выводится формула 1,4,5'-три-окси-3-метокси-флавонола:



Исследованный мною ранинит³⁾ быть получен при взаимодействии слабейшей кислоты воды по А, или при взаимодействии по В эфиром ягода, взаимодействуя уже по первому способу ягода, было получено еще большее количество ранинита, что дало возможность повторить первое исследование и дополнить его новыми данными. Больше обстоятельное исследование ранинита было, по нему нельзя, вследствие по тому, что вконец в присутствии ранинита из ягода слабейшей кислоты до сих пор был спорен.

Из виду того, что во образе спорен, как это видно из дальнейшего, нельзя сказать и тот же ранинит, результаты повторного исследования будут приводятся мною совместно, при чем ранинит, полученный при взаимодействии воды и буду отличать ранинит (А).

Означительный анализ выделенного ранинита производится по методу сплавля перекристаллизацию его из горячего 95% спирта. Если ранинит быть сильно загрязнен, то удобно было обработать его сначала небольшим количеством растворителя. Спирт при этом неизбежно загрязнен, ранинит же от него трудно растворить.

¹⁾ Journ. chem. soc. 81, 471, (1902).

²⁾ L. c.

По выделению яду и многим свойствам ранинит очень сходен с керетином, разве он различается растворимостью из спирта. Керетин легче растворится и кристаллизуется из эфирного спирта только при охлаждении или размешивании ядой, ранинит же растворяется очень трудно, но кристаллизуется из спиртового раствора, при охлаждении и еще лучше при охлаждении растворов.

Перекристаллизованной из спирта она имеет вид кристаллического порошка, состоящего из мелких игольчатых, запада и зерна не имеет. Ягода растворяется не только во ягодах растворителями: горячей спирта, уксусной и карбонной кислоты растворяется его легче, чем в хлороформе, эфире, бензоле, уксусный эфир и др.; растворы бензола и углекислоты щелочной и эфирной спирта кислоты растворяют его очень легко и из такой растворов она снова выделяется при нейтрализации. Раствор ранинита в эфирной спирта кислоты, окрашивается при сильном разведении в желтый цвет, флуоресцирует фиолетово-голубым цветом, флуоресценция остается заметной и в очень слабых растворах. Растворы в щелочах окрашены желтым цветом, при более сильной концентрации оранжево-желтым.

Спиртовой раствор ранинита дает осадок с уксуснокислым свинец—оранжевый, с уксусно-винной кислотой—бурый, с ядовитым баритом—булавчатый с хлорной кислотой осадок образуется, но раствор окрашивается черно-зеленым цветом; поэтому жидкость возмужаленности при нагревании, водноукислот серебра—желтого на ягодах.

При высушивании до 130°C. яды его не изменяется и ранинит, во отяжке от концентрации, кристаллизованной воде не окисляется. Темп. пл. его лежит выше 300°C.

Анализ:

I. Ягода высушенная при 130°C. ранинит (А)

1) 0,2180 грм.	получено: CO_2 —0,4840 грм и H_2O —0,0711 грм		
2) 0,1246 "	" "	0,2758 "	0,0098 "
3) 0,1250 "	" "	0,2793 "	0,0442 "

Найдено:

	1	2	3	в среднем:
C	60,50%	60,37%	60,67%	60,54%
H	3,62%	3,56%	3,91%	3,69%

В. Вязко высушенного при 120°C. раменитина, полученного изъ воды, неизменность водой:

- 1) 0,2064 грм., потеряно: CO_2 —0,2269 грм. и H_2O —0,0619 грм.
 2) 0,3411 0,3597 0,1209
 3) 0,3619 0,3796 0,0934

Найдено:			в среднем:
1	2	3	
C 60,56%	60,74%	60,33%	60,55%
H 3,88%	3,90%	3,96%	3,91%

Найдено много в среднем:		Вычислено для
I	II	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot \text{CH}_2$
C 60,54%	60,55%	60,74%
H 3,69%	3,91%	3,83%

Результаты элементарного анализа указывают на полное сходство раменитина, полученного изъ воды слабительной крушины со А, и раменитина, выделенного изъ воды, кипяченой водой со В, а также они хорошо согласуются с теоретическим вычислением цифрами для формулы: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot \text{CH}_2$, выражающей состав раменитина.

Тетра-ацетил-раменитин

Получается по Liebetzka'y и Nibnitz'y ¹⁾ кипячением въ течение часа 1м. раменитина, 2 ч. безводного уксусно-кислого натрия и 5 ч. уксусного ангидрида. Кипячение производится на асбестъ въ колбочкѣ съ длинной стеклянной трубкой въ качествѣ обратнаго холодильника. Для прудуровненія толчкомъ при кипѣннй жидкости въ нее бросались крупицы пыляной тараты. По окончаннй реакцнн и по охлажденнй жидкости заставляли ея кристаллизоваться массу, которая обрабатывалась остаточнымъ количествомъ воды. Нерастворившійся въ водѣ ацетил-раменитинъ, въ водѣ сбрауно-бѣлой кислоты, перекристаллизовывался для очистки изъ спирта съ небольшимъ количествомъ уксусной кислоты. Кристаллизация идетъ довольно плохо, но труднѣе кристаллизата повторнѣ, такъ какъ ацетил-раменитинъ труднѣ освобождается отъ посторонняго буроватаго вещества, образовавшагося, можетъ быть, при самомъ процессѣ ацетилюрованнй.

Ацетил-раменитинъ бѣлѣватое мелко-кристаллическое вѣ-ло, безъ вкуса и запаха, труднѣ растворимое въ холодной и

легче въ горячемъ спиртѣ, легко растворяется въ уксусной кислотѣ и труднѣ въ другияхъ растворителяхъ. Свѣтлая кислота растворяетъ его кипѣннй забѣливъ съ прозрачной желтой дисульфидной, растворъ отъ добавленнй воды обесцвѣчивается и выпадаетъ осадокъ раменитина съ осаживающагося плаз ацетил-раменитинѣ. При нагреваннй ацетил-раменитина съ свѣтлой кислотой происходитъ полное расщепленнй съ выделеннймъ неизмѣненнаго раменитина.

Въ виду того, что ацетил-раменитинъ легко получается въ чистотѣ, водѣ, было найдено удобнѣе для очистки выделеннаго изъ воды раменитина превратить его въ ацетилное производное и послѣ кристаллизацинй разложить свѣтлой кислотой.

Тетра-ацетил-раменитинъ кристаллизационной воды не содержитъ и плавленъ при 180—4°C въ вязкую массу.

(Liebetzka 160—5°C; Nibitz 183—185°C).

Анализъ

Г. Вязко высушеннаго при 120°C, ацетил-раменитина изъ раменитина (А):

- 1) 0,2712 грм., потеряно: CO_2 —0,2922 грм. и H_2O —0,0983 грм.
 2) 0,2641 0,2826 0,0981

Найдено:			в среднем:
1	2	3	
C 59,53%	59,31%	59,47%	
H 4,03%	4,29%	4,16%	

II. Вязко высушеннаго при 108°C ацетил-раменитина, приготовленнаго изъ раменитина изъ воды, неизменность водой:

- 1) 0,2781 грм., потеряно: CO_2 —0,6074 грм. и H_2O —0,1083 грм.
 2) 0,2961 0,4484 0,1122

Найдено:			в среднем:
1	2	3	
C 59,57%	59,72%	59,64%	
H 4,33%	4,21%	4,27%	

Найдено много в среднем:		Вычислено для:
I	II	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7(\text{COCH}_3)_4 \cdot \text{CH}_2$
C 59,43%	59,64%	59,50%
H 4,16%	4,27%	4,13%

Опредѣленне ацетилраменитинъ группъ, выступившихъ въ чистотѣ раменитина, производится по способу Liebetzka'y'a. Для этого небольшое количество раменитина высушеннаго при 120°C, сложившагося для лучшаго смачиваннй небольшимъ количествомъ спирта, нагрева-

дней со стальной кислотой (25 ч. стальной кислотой и 32 ч. воды) и в пробирке на водяной бане в течение часа, затем добавляется 10 част. воды и смесь нагревается еще 4—5 часов. При такой обработке происходит полное расщепление азотной кислоты, если же время кипячения уменьшится напр. 2-ми часами, то расщепление будет частичное, и ее результаты вместе с реактивом будут амальгамный азот-раствор.

Выделенный реактив собирается на фильтровальном фильтре, применяется водой до полного удаления стальной кислоты, и после высушивания при той же температуре, что и фильтра (100°C), амальгамится.

I. Вещь для расщепления высушенного при 120°C, азот-раствора из реактива (A):

0,9820 грм., получено реактива: 0,3801 грм.—65,20%.

II. Вещь высушенного при 106°C азот-раствора из реактива, из этого выделенный азот:

1,5779 грм. получено реактива: 1,0266 грм.—65,56%.

Найдено азот:

Вычислено для

Реактив:	I	II	$C_{12}H_{10}O_7(COCH_3)_2CH_3$:
	65,30%	65,26%	65,29%

Нитрид при расщеплении по этому способу получаем из азот-раствора:

Реактивом: 1) 65,22% 2) 65,16% 3) 65,47% 4) 64,97%.

Расщепление азот-раствора нитрида удалось также с раствором йодной воды при слабом нагревании и заканчивается спустя во времени 1/2 часа.

Часть полученный при обработке азот-раствора и при его расщеплении азот, отделить, от азот-раствора.

Реактив, полученный при расщеплении азот-раствора и перекристаллизованый из спирта, во смеси с водой нитрид не отделяется от раствора из этого. Чтобы убедиться в том, что соль при этом не выделяется, нитрид был подвергнут его и протравлен азот-раствором, вследствие нитрид тем. пл. 183—4°C и не был способен к нитрированию.

Анализ:

0,1050 грм. высушенного при 120°C, реактива I азот:
 CO_2 —0,2327 грм. и H_2O —0,0364 грм.

Найдено:

C—60,44%

H—3,85%

1) Вещь 0,2167 грм. высушенного при 106°C, реактива II, получено:

CO_2 —0,4793 грм. и H_2O —0,0764 грм.

2) „ 0,3012 „ „ 0,6683 „ „ 0,1059 „

Найдено:

I

C—60,35%

H—3,92%

2

60,51%

3,89%

Найдено в среднем для реактива из азот-раствора:
 C—60,47%
 H—3,89%

Вычислено для
 $C_{12}H_{10}O_7(COCH_3)_2$:
 60,74%
 3,87%

Согласно данным анализа, реактив, полученный из азот-раствора, и из азот-раствора, говорит с достаточной убедительностью за чистоту выделенного препарата.

Определение молекулярной формулы.

Определение молекулярной формулы из реактива произведено по способу Дельбуга в амальгаме амальгамы калий-серебра.

Пробирку для определения CN_2O содержимой азот, амальгамной амальгамы, помещено в 180—200 сект., азотной пробиркой, через которую проходит трубочка, прошедшая известную, пробирку в азот-раствор амальгамного калия-серебра, трубочка не касается жидкости амальгамной амальгамы, и не доходит до конца 1,5—2 см. Над амальгамой амальгамного калия-серебра и Огера с 3 азотными амальгамной пробиркой амальгамного калия-серебра с аппаратом Гейслера, наполненный азотом, в амальгаме калий-серебра, азотный аппарат погружается в амальгаму с водой на глубину до 40°C, и соединяется с амальгамой, наполненной амальгамной амальгамой калия-серебра, протравленного по Дельбуга (2ч. азот-кислоты серебра в амальгаме и 4% азот-кислоты амальгамы).

При этом поступают следующим образом: севка 16 сект. известной амальгамы за в 1,17—1,70 амальгамы в амальгаму амальгамного калия-серебра. Пробирка погружается на амальгамную баню до 130°C, в течение 10 минут, точкой же протравляется амальгамная струя амальгамной амальгамы, которая, пройдя через аппарат, может быть загрязнена известной амальгамой.

Затем взять кобальт осадок, пропустить в нее 0,2—0,3 гм. азотки, и присоединить азотки, а также и кобальт с растворен в азотно-серебряной соли.

Кобальт с HJ нагревается в воде до 100°С. при одновременном поступлении углекислоты; термометр на верку азотки показывать 20—25°С. Растворение продолжается в течение 45 минут, но необходимо ввести, конечно продолжаться в течение 1½ часов.

По окончании реакции раствор кобальта с азоткой-кислотой серебрян разбавляется 5 ч. воды, азотный при этом осадок азотного серебра отделяется обычным путем.

Такая же реакция разложения, по наблюдениям Негги¹⁾, протекает легче в присутствии уксусной кислоты или же с азоткой-кислотой присоединены, то е. руководясь этим наблюдением, для отделения металлов брать не ривметалл, а азот-ривметалл.

Взвешено ноль ривметалл (A), взвешивая при 100°С.:
0,2331 гм. азотки—AgJ—0,1045 гм.

Найдено:

Вычислено для	
$C_{11}H_9O_4(OCH_3)(OOCN)_3$	
CH ₃ 2,00%	2,00%
CH ₃ O 6,12%	6,40%

Взвешено Негги²⁾ 0,20%

Найденное ноль количество металлов довольно хорошо согласуется с теоретическим вычисленным числом для ривметалла.

После разложения азот-ривметалл из кобальт осадка выделится, в виде зелено-бурого вещества, которое тщательно промывается водой, содержащая небольшое количество азотки-кислоты, а затем кристаллизуется из слабого спирта.

Полученное таким образом вещество обладает тем же свойством азотки-кислоты, азотирование платины при 150—17°С. и при разложении сильной кислотой очень легко азотки-кислоты.

Описанные далее приготовления ривметалла были приготовлены только ноль ривметалл, полученного ноль воды уже извлеченная вода.

¹⁾ Mon. et. Ber. 97 (16), 211, (1876).

²⁾ L. c.

Три-метил-ривметалл.

¹⁾ Метилрозование ривметалла было произведено впервые Либеншлагель¹⁾ и Негги²⁾ при нагревании до 120°С. глицерина азотированием с метил-серебряной соли и металловых осадков. При этом происходило разложение платины и метилрозование его продукта разложения—ривметалл.

Затем три-метил-ривметалл был получен Негги³⁾ извлечением ривметалл с азоткой-кислотой, взвесил соли и металловых спиртов. Как было доказано эти же теоретические соединения получают и при азотировании, в тех же условиях, азотки-кислоты, так же ривметалл, предположений свобод металловых эффект азотки-кислоты $C_{11}H_9O_4(OCH_3)_3$, при азотировании дала три-метил-ривметалл который в свою очередь азотки-кислоты тетра-метил-ривметаллу $C_{11}H_9O_4(OCH_3)_4$.

Металл для азотирования ривметалл был приготовлен азотки-кислоты $(CH_3)_3BO_3$ предположений Шпалль⁴⁾ и Вензи⁵⁾ в качестве присоединенного метилроваемого средства, и азотки-кислоты по азотки-кислоты в азотки-кислоты Н. Вензи⁶⁾.

1,5 гм. ривметалл обезжелезился до 100 солт. металловых спирта и, на спирте на небольшие растворения, в этой смеси была добавлена выделенный спиртовой раствор бавки соли. Полученный бурый кристаллический раствор был отфильтрован с 3 гм. ди-метил-сульфата, смесь оставилась в течение часа в темноте, при этом только верхний раствор значительно просветлел, в нему вода добавлялась, таким же образом ди-метил-сульфата и смесь оставилась на более продолжительное время.

По истечении суток на дне посуды появились кристаллические тяжелый осадок состоящий ноль дурь, вещества—обедно легко растворенного в воде—метил-серебряной соли и азотки-кислоты растворенного в нем. Кристаллический осадок был собран на платиновой ситечки. Промыть водой до полного удаления сильной кислоты и азотки-кислоты металловых продукт азотки-кислоты был перекристаллизовывался из метилового спирта.

Три-метил-ривметалл кристаллизуется ноль спирта из воды, светло-желтый азотки-кислоты азотки-кислоты, собранный только из

¹⁾ Ann. 106, 217, (1859).

²⁾ Ber. 10, 23, 2, 247, (1860).

³⁾ Ber. 10, 27, 26.

лучки, трудно растворимая в спирте, в кристальной форме легко растворяется с образованием ее в красно-желтый цвет.

Тем. пл. 156—157°C (Hantz 134—5°C, Lieb. и Möst. 156—157°C). Кристаллизацией воды не содержит.

Анализ:

1) 0,1813 грм. высушенного при 100°C. метил-рамнетина дало:
CO₂—0,4258 грм. и H₂O—0,0843 грм.

2) 0,1926 грм. высушенного при 100°C. метил-рамнетина дало:
CO₂—0,4483 . . . H₂O—0,0855 .

Найдено:

	Вычислено для	
	2.	(C ₁₁ H ₅ O ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂) _n
C 63,60%	63,48%	63,65%
H 5,17%	4,99%	5,07%

Данные анализа отвечают формуле три-метил-рамнетина C₁₁H₅O₂(COCH₃)₂(CH₂)₂ или тетра-метил-карнетина C₁₂H₅O₂(CH₂)₂.

Мети-ацети-три-метил-рамнетин.

Подвергая метилирование по способу Lieb. и Möst. метил было получено из три-метил-рамнетина ацетиловым превращением. Для этого 0,7 грм. три-метил-рамнетина нагревалась в колбочке с обратным холодильником с 0,8 грм. уксусно-кислого натрия и 3 грм. уксусного ангидрида, кипячение происходило в течение двух часов. Остывший масса, для разложения избытка ацетата обрабатывалась водой, нерастворенный остаток несколько раз перекристаллизовывался из спирта.

Ацети-три-метил-рамнетин представляется собой порошок белого цвета, состоящий из мелких агломератов, собранных в сферу, трудно растворяется в спирте и из него кристаллизуются сферичные растворы ильезы шаровидного голубого флуоресценции; плавится при 171—172°C (Hantz 169°). Вода не содержит.

Анализ:

Было высушено при 100°C метил-три-метил-рамнетина:
0,2517 грм. получено CO₂—0,5606 грм. и H₂O—0,1139 грм.

Найдено Вычислено для C₁₁H₅O₂(COCH₃)₂(COCH₂)₂(CH₂)₂

C—62,91% 62,97%

H—5,11% 5,05%

Количество ацетиловых групп определялось по способу

Liebig'sкого нагреванием ацетиловым превращением с образ-

млетом. Нагревание не должно быть продолжительным, так как легко происходит окисление и метилового групп.

Полученный продукт разложения был промыт на фильтре водой, высушен и взвешан.

Было высушено при 100°C метил-три-метил-рамнетина:
0,2511 грм. получено продукта расщепления 0,2236 грм.

Найдено: Вычислено для C₁₁H₅O₂(COCH₃)₂(CO₂H)₂(CH₂)₂

Три-метил-рамнетина—89,09% 89,5%

Найдено для Hantz'голь—89,25% .

Полученный при этом расщеплении три-метил-рамнетин ильезы не отличается от три-метил-рамнетина, метила для ацетилования. Тем. пл. его 171—172°C.

Ацети-тетра-рамнетин.

Если из метилового раствора тетра-метил-рамнетина прибавить незначительное количество воды, при охлаждении жидкости, то после 12 час. стояния из нее выделяется буровато-окрашенная масса бром-тетра-ацети-рамнетина, из метилового раствора при прибавлении этой воды получается еще небольшое количество его же.

Прибавление эквивалентной или стехиометрической бром-тетра-ацети-рамнетин—безводной кристаллической вещества, очень трудно растворимое в воде, плавится при 220—1°C; бром-ацети-рамнетин Liebig'sкого плавится при 212°C.

Безводный.

Полученный по выше-описанному способу ¹⁾ из воды слабительной кристаллизовывался из 50%, а еще лучше из безводного спирта, на который промывал, затвердевший порошок, трудно растворимый и при охлаждении выделяется ильезы. Получались кристаллы, почти отделившиеся на пластинки Ветта, промывались безводным и высушивались на воздухе.

Почти безводные кристаллы, выделяющиеся при медленной кристаллизации в воде агломераты, состоящие из мелких шаровидных агломератов, легко растворяются в воде, растворяются в эфире, хлороформе, бензоле. Кристаллизуются из кристального и слабого спирта, из воды же не кристаллизуются, а обра-

¹⁾ См. II.

зреть, пестри массу. Сь растворен. белого хали кастиораминиз. даять желтое окрашивание и показанно на выжидает, такъ какъ кислот. нейтральная раствора не образуется. Следила—процесса раскисления глицерина, во будри продолжалъ сь белое хали и нейтральной желтой даять желтый осадок. разветвен. токо одно происходит при изуривши кастиораминиз сь кислотами. Жидкий раствор глицерина сь кастиораминиз желтым даять бурное окрашивание и на даять осадок. не сь усуюно-кастиораминиз связан, не сь усуюно-кастиораминиз связано.

Красиво способность не обманка, между тымъ какъ вид сильно выражена у продукта его раскисления, образуемому при изуривши кастиораминиз сь кислотами. Реагиреть Фелматову жидкости при изуривши, на возду же восстановлен не происходит.

Определение воды и элементарный анализ.

Кристаллы кастиораминиз, белое-вырештализованное тереть на вель при высушаване вь вакуум. б. часть кристаллической воды, осадок. не часть задерживается и потеря не может быть жидкая изуривши при 106°C. дальнейшее повышение температуры не изменяет веса высушаваного вещества.

Чтобы убедиться, что при высушаване кастиораминиз, тереть именно воду, а не спирт, небольшое количество глицерина, помешанно вь пробочку сь вытупити кончик, осторожно изуривши, на вакуумном анал. и сь высушаваном. жидкостью на нижней части пробочки было произведено изуривши. реакция, продукты были получены окрашенными.

Определение воды

- 1) 1,1728 грм. кастиораминиз потеряли при высушаване вь вакуум. — 0,1415 грм. H_2O , при дальнейш. высушаване при 106°C. еще 0,0209 грм. Общий потеря — 0,1624 грм. H_2O .
- 2) 1,6653 грм. — вь вакуум. — 0,1207 грм. H_2O , при 106°C. — 0,105. Общий потеря — 0,1482 грм.

Найденно:

при высушаване вь вакуум. при 106°C.
 H_2O —1) 12,22% 2) 12,19% 3) 14,02% 2) 14,04%

Вычислено для:


 $H_2O - 12,20\%$

 $14,02\%$

Для данных зретькариять результаты исследований Либманна и Мейера, я замечает, что кастиораминиз, при-краскисленомый аз. спирта, тереть при высушаване при 120-20° на 3,2% во вель. Наприменен 30 грм. кастиораминиз при потерях 14,02% хали горелой жидкости, которая даяла изурившию реакцию. Во виду этого вы ожидает, что вь кастиораминиз содержит кристаллизованный спирт, но до-пробави существование и кастиораминиз сь кристаллизованным вель во виду того, что Gollay еще ранее Либманна и Мейера, вышлере обнаружил вь вель H_2 . вышлере кастиораминиз, доказав, что при высушаване вь горелой вьду вь вакуум. 14,37%.

Данно:

Вещь высушавано при 106°C кастиораминиз:

- 1) 0,2261 грм. изуривши: CO_2 —0,4509 грм. и H_2O —0,1192 грм.
 2) 0,1043 - - - - - 0,2075 - - - 0,0936 -
 3) 0,1549 - - - - - 0,3056 - - - 0,0801 -

Найденно:

	1	2	3	вь процент:
C	52,66%	52,84%	52,77%	52,76%
H	5,45%	5,64%	5,66%	5,64%

Вычислено для $C_{12}H_{12}O_{12}$:

C 52,96%
 H 5,51%

Данные анализ согласуются сь вычисленными для формулы $C_{12}H_{12}O_{12}$, зретькари для кастиораминиз после окисления CH и C . Точн. 5)

Решение кастиораминиз.

Вьвиду работ Gollay, указавши на присутствие кастиораминиз и на способность разветвлять вель вь-вель жидкость—точно определение количества присутств. вь-вель даять именно кастиораминиз и его содержание. Показав, такъ какъ вь вель вьду вьду было более вьду вь вьду.

4 Ann. 185, 211, 1879.

5 Сир. 21.

заказей отпадение количества ранном с соответствующим или же количеству фторосиликата ($\frac{\text{Ранном}}{\text{Фторосиликат}} = 1,93$)

B—записка испорченного вещества.

Всего испорченного при 105°C. асциторанов: 1) 0,7537 грн. получено высуш. при 97°C. фторосилика—

0,1629 грн.

2) 0,6596 грн. получено высуш. при 97°C. фторосилика— 0,1439 грн.

Найдено:	1	2	Вычислено для
Ранном:			$C_{12}H_{12}O_6$
$C_{12}H_{12}O_6$:	41,71%	42,18%	42,60%

Эти данные вполне соответствуют содержанию ранном в асциторанов. Несомненно до 1° между найденным количеством и вычисленным не соответствует этому количеству, так как при испарении глицерина, взорыв воды не обильности количества ранном, а в числ. часть в испорчен. глицерина. Если способ определения ранном не представлял себе точного способа, а только приближенный. Заключением оплошности получаются даже при работ с выделением эстерами и метил-интолами, при глицеринах же, взорв. ацетила на выдохе фурфурала, быстроту эстеризации и др. условий, создавался также вполне выделен, означало с асциторан. Способ определения метил-интола, в асциторане ранном, был разработан по методу Whitlow и Tolka'ova¹⁾ и Elliot и Tolka'ova²⁾. Она также указывают на возможность способа.

Во всяк того, что на точности определения сильно влияют различные, трудно упомянуть условия опыта, много определено ранном внес в тех условиях, не всегда произведено определение он в нашей лаборатории И. Волкова и для вычисления и пользования для установления факторов.

Для качественного определения ранном, фильтрат от разложения, полученного разложением асциторанов, высушивается при нагревании употребив бернет, осадок отфильтровывается от жидкости, а фильтрат испаривается до сухо с добавлением количества углеводного барн. Сушен остаток выделенный кристаллы (95%) светлороз, а после отгонки его в вакуумной силе был образован кристаллы ранном: при отгонки серой

¹⁾ Ber. Ber. 33, 1, 143 (1903).

²⁾ Ber. Ber. 36, 492 (1905).

начать, закристаллизовываться. Кристаллы выделенные ранном отпущены отпущенными, применялись отпущены в высушенности между бутылки. Серой давлен. судорож на водной бане и отпущены для кристаллизации с кристаллизацией само-выделенной ранном, при этом, получено, небольшое количество он и далее серой не кристаллизовался.

Метода кристаллизуется в безводных кристаллах, слабодатского мусса, растворяна в воде и отгонки серой, выделен при 93—94°C.

(R. Murrin, Schick, Marobinsky при 90—92°C, Halden и Pfander 105—110°C, Vened и Will казано, что при быстроту нагревания от кипения он: при 105°C, а при медленности—94°C³⁾.)

Если осадок ранном, приотпущенный с учетом метилом безводно-парафином, выделен при 102°C (по Fischer при 180°C).

Находясь в асциторановом растворе не была выделена много, но приотпущенной серой, после выделенной ранном, при отпущен от водной кислотности дать спондери кислоту, плавления при 116°⁴⁾. Получено из слабой кислоты в эту же реакцию отпущен по Tolka'ova⁵⁾ характерно реакция на глицеролу.

Результаты элементарного анализа асциторанов из воды слабодатского кристаллы переводит в формулу $C_{12}H_{12}O_6$, употребившей работы Gh. и G. Taita: наблюдение не продукты разложения вычислено и количественно показало, что при от разложения выделен ранном, глицерина и ацетила ранном.

Разложение слабодатского кристаллы по уравнению:



Содержание выделенного тому, как это установлено для асциторанов из воды Rh. Infectoria Gh. и G. Taita. Таким а во всяк светлороз выделенное подобное количество асциторанов из воды Rh. Infectoria с асциторановыми из воды Rh. Infectoria, а потому оба асциторанов должны быть признаны идентичными.

³⁾ E. Lippman, Die Chemie der Zuckerstoffe, 1904 г. стр. 164.

⁴⁾ Kell и Tolka, Ann. 229, 231 (1893).

⁵⁾ Murrin, Ber. Kohlenhydrat Bd. 1, 101.

Существовать только одно различие: оксигорамманы являются в виде эстетико-желтых кристаллов, оксигорамманы же в виде корки Rh. salutariae получают некое в виде как желтоватых кристаллов. Но это различие обуславливается только способом получения его, так как кристаллы оксигорамманы из эритрита бензоата, следовательно очищенные спиртами и раствором оксигорамманы, при высушивании является желтыми.

ЭМОДИН

Три-окси-метил-антрахинон.

Литература

В 1857 году Watten de la Pile и H. Müller ¹⁾ исследуя эрети, заметили выделение вместе с трифосфатной кислотой некое вещество в виде эстетико-желтых игл, с тем пл. 290°, которое они назвали эмодином. Позже они дали это название некоему веществу. По Fischey ²⁾, это не иное Rheum Erubi Walch ³⁾ хотя они назвали эмодаем как другое название эрети ⁴⁾.

Эмодаин встречается во многих растениях, представляющих в различных соединениях, находясь в виде в свободном виде и в виде глицератов. По Tschisch ⁵⁾ для три-окси-метил-антрахинона возможны глицераты эфирных ⁶⁾. В настоящее время более часто получают два изомера (Osmidin) ⁷⁾ — алкозидаты, получаемый из растений, выделенные в кристаллы осими (Tschisch и Hipp) ⁸⁾ с тем пл. 222—223°C и флуоресцирует с тем же 2500°C, встречающийся в близкострой другой растении из семейства антрахиноновых растений (Rheum) com. Polyanthes, в отнесенные к тому же семейству Fuzaria spiridatata находится в виде гликозида глицерата (Fischey) ⁹⁾ в корк Rh. frigidale в виде глицерата флуоресцирующего (Balslevsen) ¹⁰⁾ флуоресцирует быть получены рыльце Balslevsen ¹¹⁾ из корк

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 72, 443, (1857).

²⁾ Fischey Pharmaziegesch. 2 Aufl. 1896, стр. 464.

³⁾ Ber. Pharm. Ges. 8, 135, (1858).

⁴⁾ Arch. Pharm. 237, 699, (1899).

⁵⁾ Arch. Pharm. 238, 427, (1900).

⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 3865, (1895).

⁷⁾ Ann. 104, 77, (1857).

и Balslevsen ¹²⁾ из корк Rh. frigidale в также как эрети, выделены Rh. salutariae и особенно под именем рыльцеосамина. Свободный эмодаин кроме того содержится в корк Rh. frigidale и Rh. palmifolae (Jovet) ¹³⁾ и встречается в других растениях.

Главным исследованием эмодаина относится к эмодину из эрети. Из эрети эмодаин находится вместе с трифосфатной кислотой, с которой имеет очень сходный и трудно от него отделить. Извлечение этого двух веществ один параллельно. Превращенности трифосфатной кислоты из группы производных алкозидов была установлена Glaube и Liebig ¹⁴⁾, когда они подвергли ее воздействию иодовой кислоты и получили при этом антрацен. Прямое же выделение производной работы, установленное для трифосфатной кислоты как перемена, Glaube и Lieb. рассмотрели ее как ди-окси-антрахинон $C_{14}H_8(OH)_2O_2$, изомер алкозидов.

Rochleder ¹⁵⁾ подверг эрети выводу Glaube и Liebig ¹⁶⁾; так указывает, что трифосфатная кислота трудно отбавляется от эмодаина. Поэтому и выведенная ими формула относится к неопределенной смеси этих двух веществ. Rochleder выработал способ очистки трифосфатной кислоты от эмодаина, основанный на нерастворимости ее в растворе соды, в котором эмодаин легко растворяется. Анализом очищенной трифосфатной и она установили формулу трифосфатного рыльце Glend ¹⁷⁾ $C_{14}H_8O_2$.

Liebig ¹⁸⁾ и Fischey ¹⁹⁾ предприняли вновь исследование трифосфатной кислоты и эмодаина. Они обратили внимание на то, что когда эмодаин трифосфатной кислоты дати в 200° больше H, чем требуется по формул Lieb. и Glaube, и поставили целью исследовать близка получаемое при выделении антрацен, переводом его в антрацен и алкозиды. Наблюдаясь при этом вначале антрацена из трифосфатной кислоты и из алкозидов удалось так высвободить только при незначительном эмодине. Эмодаин во всем эмодине соединяется и реакция превращенности больше сходство с трифосфатной кислотой. В виду этого Liebig, рассмотрев трифосфатную кислоту, как ди-окси-антрахинон, считая эмодаин три-окси-антрахиноном. Но в

¹²⁾ Ann. 67, 295, (1853).

¹³⁾ Chem. Centralbl. 76, 388, (1902).

¹⁴⁾ Ber. Ber. 3, 154, (1848).

¹⁵⁾ Journ. f. pr. Chem. 187, 374, (1860).

¹⁶⁾ Ann. 121, 158, (1835).

обой диния вытеснять, показывая всегда богатая углерод и водорода, почти на 1%, чем требовалось формулою. По данным анализа можно было вывести две формулы $C_{12}H_{10}O_2$ и $C_{12}H_{12}O_2$.

При гидролизе она показала моно- и три-азотан-эноиды, что доказывало ее состав три гидроксиды.

Восстановление азотистой кислотой дало углеводород, отличающийся по реакциям окисления в том, что само и производил его окисление от азотрана. Оказалось, что при окислении азотистой кислотой получается не азотрановое $C_{12}H_{10}O_2$, а азотрано-карбонное кислота $C_{12}H_{10}O_2COOH$. Эта диния превли Либенманн²⁾ и Фишер³⁾ кь закислению, что доказало наличие триоксидов на азотрана, а метил-азотрана $C_{12}H_{12}O_2$; и что при окислении металлов группа превращает кь карбоксил.

Действительно по тому времени Вейсманн и Фишер³⁾ и Паскаль⁴⁾ была приготовлена синтетическим путем метил-азотран и изучены его свойства.

Полученные Либенманн²⁾ и Фишер³⁾ метил-азотран и азотрано-карбонная кислота оказались тождественными с соединениями получаемыми Вейс и Паск.

На основании своих исследований Либ и Паск установили, что кислота представляла собой три-азотан-азотрановую:



Анализом данных были получены ими и при окислении триоксидной кислоты. Они установили, что производная является метил-ди-азотан-азотрановая: $C_{12}H_{10}O_2(CH_3)(OH)_2$.

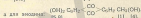
Что касается положения метила и гидроксидов, то зная азотран оставлен один до себя порь не вытесняется. Вследствие близости связей 1 и 2 метил-азотрановый и получаемые оть него азотран- и азотрано-карбонная кислоты, трудно определить, какой из метил-азотрановый получается при восстановлении азотистой кислотой и триоксидной кислоты.

На основании работы Либенманн²⁾ и Фишер³⁾ составили выводным, что из азотран- и триоксидной кислоты группа CH_2 окисляется в карбоксил—2. Но Перкин и Нилсон⁵⁾ высказали предположение, что кислота есть производное 1 метил-азотрана.

²⁾ Ber. Soc. 7, 1186, 1196, 127, 6, 512, (1872).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 65, 925, (1894).

Кь тому же заключению пришли Нелле и Jowett и Potter. Кроме того Нелле⁶⁾ выводит, что гидратом в азотрановой кислотой должны быть в равновесии азотран кь азотру, устанавливая для них формулу:



Jowett и Potter⁷⁾ восстановили формулу триоксидной кислоты, установившую Нелле, но его формулу для энантиома назвали неароматичной. По их мнению кислота должна содержать комбинация атомов триоксидной кислоты и окисляется оть них только гидроксидом. Но положение третьего гидроксидов в формуле Нелле, Jowett и Potter считают несогласным с свойством кислоты. Триоксидная кислота не металлируется при нагревании с $NaOH$ и CH_2 кь метилевого азотран, следовательно оба гидроксиды в орто-положении кь $CO[2,3]$, энантиома в равновесии в орто-металловый азотран, а потому должны иметь гидраты не в орто-положении [4], как предвещ Нелле, а в мета-положении кь CO . Вследствие отсутствия красной окислительной у энантиома, третий гидроксид не может находиться также в орто или 2 метиль, именно оть гидратации триоксидной кислоты. На основании этих соображений Jowett и Potter считают возможным для энантиома только две формулы:



⁶⁾ Ann. 304, 75, (1899).

⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 23, 1227, (1903).

Политки Jowett'a и Pottig'a получить синтетически хромофору кислоту были изданы и полужидкие массы и твердевшие в чистый эноидин, остаются до сих пор не подтвержденными экспериментальным путем.

Эноидин из массы слабительной крушины.

Для подробного исследования сущность этой массы, выделенной из массы слабительной крушины при извлечении как по А. Отделенной от корки, так сильнее от которой она при этом получается, извлечением безводным эноидином для окончательной очистки перекристаллизовывалась из спирта, эта вторая соль выделяется в виде красно-оранжевых блестящих иголок, собирающихся часто в виде разветв., легко растворимая в спирте, уксусной эфире.

Блестящие кристаллы становятся матовыми при высушивании и плавятся при 254—255°C. Форма кристаллов и цвет их зависят от условий кристаллизации: масса при медленном выделении получается желобчатая, пластичная кристаллическая, даже таблечки темно-красного цвета; при быстром осаждении раствора выделяются крупные иголки красно-оранжевого цвета. Эту особенность эноидина еще в 1876 году замечал Гаас¹⁾.

Раствор в воде, эноидина в водном щелочном растворе эноидин желто-красный цветный, при нейтрализации тает в растворе, выделяет желтый осадок; свободная кислота растворяется его легко, окрашивается также в желто-красный цвет. Спиртовой раствор эноидина, связанный с раствором уксусно-кислой воды, дает при стоянии осадок фиолетово-розового цвета, с уксусно-кислым свинцом—осадок желтого цвета, с баритовой водой—красного.

Определение кристаллизационной воды и элементарный состав эноидина.

0,6552 гр. эноидина, высуш. при 97°C потерял 0,0406 гр. H₂O

Найдено:	Вычислено для C ₁₅ H ₁₀ O ₅ · H ₂ O
H ₂ O	6,19% 6,23%

¹⁾ Jahres. Pharm. 1876, 424.

При дальнейшей нагревании до 106°C потеря в весе не наблюдалась, но при более высокой температурь была выделена вода и медленно но, увеличилась, при чем из вершины чашечки трубчатой для выделение появлялся слабый запах аммиачного эноидина.

Анализ:

Вместо высушенного при 105°C эноидина:

- 1) 0,2175 гр. потерял: CO₂—0,5328 гр. и H₂O—0,0709 гр.
2) 0,2611 " " " " 0,5383 " " 0,0844 "

Найдено:

	1	2	в среднем:
C	66,81%	66,71%	66,76%
H	3,62%	3,59%	3,60%
Вычислено для C ₁₅ H ₁₀ O ₅			
	C	66,64%	
	H	3,73%	

Эти данные анализа вполне отвечают формуль эноидина.

Аммиач-эноидин.

Получают извлечением эноидина с уксусно-кислотой солью и уксусный ангидрид в течение 10—15 минут, при этом смесь, выделит желтого цвета, переходит в зеленый. Для удаления избытка уксусного ангидрида с уксусно-кислым натром оставшая кристаллическая масса нагревается с водой и перекристаллизовывается из спирта. Более детализированное происходит больше продолжительное время, напр.—в течение часа, то получается студенистая масса трудно поддающаяся очистке.

Перекристаллизованный из спирта аммиач-эноидин представляет собою длинные иголки или пластинки светло-желтого цвета; растворяет в спирте, эфире, уксусной кислоте, глицерине. Кусочки чистой воды растворяет его в очень малом количестве воды, при нагревании же, выделяет осадочный аммиачный продукт, происходит растворение с желто-красным окрашиванием, осадок и осадок. Плавится при 196—197°C (Liebert²⁾ 190°C. Fischer и Liebert³⁾ 190°C, Tschirch и Heuberg⁴⁾ 193°C, Schwab⁵⁾ 191—193°C.)

¹⁾ Berl. Ber. 9, 971, (1875).

²⁾ Ann. 185, 163, (1875).

³⁾ Arch. Pharm. 240, 608, (1902).

⁴⁾ Arch. Pharm. 236, 582, (1888).

форм, эфир, уксусной кислот; с пикриновой кислотой дает кристаллическое соединение оранжево-красного цвета; плавится при 304—5°C и по весу сходствен с солью с метал-антрахином, описанный Liebermann¹⁾ и Fischer²⁾, плавящийся при 300—305°C.

При окислении метал-антрахинон азотной кислотой по Fischer³⁾ получается белый метал-антрахинон, который после свечения амальгамой при 163°C. Fischer 162—3°C. Метал-антрахинон окисляется хромовой кислотой в уксусной кислот, из этого раствора продукт окисления выделяется водой и обрабатывается слабым раствором йодного кали для отбеления неокиснившегося еще антрахинона от образовавшейся антрахинон-карбоновой кислоты, дающей легко растворимую соль с йодом кали. Подняв щелочная жидкость подкисляется солевой кислотой и выделяется антрахинон-карбоновая кислота перекристаллизовывается из спирта. Получены бесцветные кристаллы, растворимые в спирте, не растворимые в воде, эфир и бензол, с температурой плавления 270—279°C (Lieberm. и Fischer и Lieberm. Seider—280 °).

Молекулярный вес энодина.

Быть определен в аппарат Lavoisier'a по повышению температуры кипения спирта.

0,5960 грм. энодина, выдержанного при 106°C, в 24,1 грм. растворителя дали повышение температур кипения на 0,1°.

Найден молекулярный вес энодина 284,3

Высчитать для $C_{12}H_{10}O_2$ 270,1

Полученные данные с вероятностью допустить, что энодин из стабильной кристаллы является также, как и другие энодины, производные метал-антрахинона. По температур не плавления метал-антрахинона и его производных: метал-антрахинона и антрахинон-карбоновой кислоты, можно предполагать в нем β-метил-антрахинон.

Составленные свойства энодина и полученные из него производные с помощью для франку-энодина и алоо-энодина:

¹⁾ L. c.

²⁾ Ber. Ber. 3, 675, (1870).

³⁾ Ann. 183, 187, (1876); 212, 35, (1883).

Алоо-энодин:	Франку-энодин:	Энодин из алоо.
Temp. пл. 222—3° ¹⁾	280° ¹⁾	254—5°
Астект. 177—8° ¹⁾	191—3° ¹⁾	196—7°
Бензол: 208° ¹⁾	225° ¹⁾	223—4°

правдасть к тем же заключениям, из скоому прийти Tschisch и Polacco, что энодин из стабильной кристаллы тождествен с франку-энодином.

Рамноэнодин.

Рамноэнодин быть получен при окислении алоо в воде и водой вытравив энодин по (A). После отгонки эфира, оставшаяся масса освобождается от жерного масла обработкой перекисью эфирою и перекристаллизовывается из кубного спирта. При охлаждении спиртного раствора выделяется из смеси парадит кристаллы рамноэнодина, в воде характерных, желто-красных блестящих иглонок. Дальнейшая очистка производится перекристаллизовкой из кубного спирта или уксусного эфира. В нем его содержание около 0,05%.

Рамноэнодин почти не растворим в воде, очень трудно растворяется в спирте, эфире, уксусном эфире, бензоле, толуоле, метиловом спирте, особенно легко в уксусной кислот и легко в раствор йодной кислотой и в кубной спиртовой кислот, окрашивая из оранжево-красного цвета.

Спиртовой раствор рамноэнодина со спиртом же раствором уксусной кислотой образует сначала маленько-красную жидкость, из которой потом выпадает аморфный осадок красного цвета. Тот же раствор с уксусно-кислотой смешивать, дает желтый осадок; с баритовой водой помещается оранжево-красное окрашивание жидкости, а затем выпадает осадок того же цвета от спиртного раствора серживается в темно-бурий цвет. Физическую жидкость и раствор азотно-кислого серебра редуцирует при нагревании. Темп. пл. его 243°C.

Определение кристаллической воды и элементарный вес рамноэнодина.

При определении воды высушиванием рамноэнодина и при его анализе я встретил следующие затруднения, которые удалось преодолеть только с большою затратой времени и труда.

¹⁾ Ostend. Arch. Pharm. 237, 690, 81, (1899).

²⁾ Schwab. Arch. Pharm. 236, 532 (1898).

Первые определения кристаллизационной воды и давления азидовой системы отличались друг от друга. Полагая причину этого в недостаточной очистке веществ, разномощность много раз перекристаллизовывалась снова из шпата. Но при этом сначала односторонне по виду вещество, желтовато-желтого цвета, при повторной перекристаллизации как этилового или метилового шпата становилось оранжевым и затем красным. Мелкие игольчатые кристаллы превращались в более крупные пластинки, с той же темп. пл. 243°C. Под микроскопом вещество сохраняло вид игольчатости, можно было различать между мелкими желтыми кристаллами, другой формы кристаллы красного цвета; они располагались отдельно друг от друга или иногда красные окружали собой желтые кристаллы разномощитана. Оба вещества красное и желтое можно разделить, смывая покрывающий реактивом, увеличивая количество холодного метилового шпата. При этом красное вещество переходило в раствор, желтое же не растворялось. При испарении шпата остается красное вещество со всеми свойствами желтого и, будучи перекристаллизовано как бензол или уксусного эфира, снова превращается в желтое.

Тщательно изучая переход одного азидового в другое, удалось подметить явление, при обладании которым можно, по мнению, превратить желтый разномощитан в красный и vice versa. Из засаженного на холоду раствора в метиловый эфир разномощитан выделяется в виде темно-красных иголок; эти кристаллы, будучи растворены в толуоле или бензоле, выпадать при охлаждении в виде желтых иголок, которые, растворенные в шпате, опять кристаллизуются в красные кристаллики, при чем и здесь темп. пл. остается без изменения.

Разномощитан, извлекаемый только из шпата, не растворяется в бензоле и уксусном эфире, а в шпате растворяется только без изменения. Но и в шпате растворяется можно предупредить переход разномощитана в красное азидовое, прибавить в раствор избыток капли уксусной кислоты или вылить ее свободное пространство также уксусной кислотой.

При растворении красного разномощитана в раствор какой кислоты и по прибавке к раствору кислоты, он оседает в виде желтых иголок; растворенный в шпате, кристаллизуется как иго в красное азидовое с темп. пл. 243°C. Не имея малочной раствор красное разномощитан оставляет стоять сутки, и затем осадит в осадок перекристаллизованность из

шпата, то кристаллизуется желтое азидовое с той же темп. плавления.

Оба разномощитана—красный и желтый не представляют собой разлеченных веществ, а только два азидовых соединения и того же вещества. Это подтверждает и дальнейшее исследование азидов, которые и по праву, потому что они принадлежат к той же группе азидов, когда не было еще выработано способ высушивания веществ и потому, согласуясь между собой, отличались от предыдущих азидов.

Разномощитан относится весьма нестойкому к высушиванию, темп. при этом от 1,16—1,6% в 1 час; иногда при низкой темп. терять больше, чем при высокой. При нагревании до 120°C он не изменяется по виду, при более же высокой темп. краснеть, даже в атмосфере углекислоты, и при 250°C отчасти возгорается. Окисла и другие анализы разлечены в смеси с углеродом в 2%, при чем содержащий углерод остается почти незначительным. Только после нескольких инициальных анализов можно было добиться более согласных результатов.

Определение воды эквивалентно по весам приведенных случаев в азидово-желтый разномощитан:

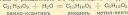
I	0,1839 грм.	эквивалентный шпата, при 140°C в атмосфере CO ₂	потеря в 1 час	0,0065 грм.—в %—0,62%			
II	0,1047	"	"	0,0043	"	"	4,27%
III	0,4201	"	"	0,0182	"	"	4,25%
IV	0,2026	"	уксусного эфира	0,0092	"	"	4,29%

		в среднем: 4,27%	
Найдено в среднем:		Вычислено для C ₂₁ H ₁₀ O ₂ + H ₂ O	
H ₂ O—4,27%		4,15%	

		Найдено:			
I	0,1734 грм. разномощитана высушенного при 140°C в атмосфере CO ₂	0,2906 грм. и H ₂ O	—0,0601 грм.		
II	0,0959	"	0,2329	"	0,0667
III	0,2004	"	0,4463	"	0,0903
IV	0,1982	"	0,4415	"	0,0920
V	0,2174	"	0,4836	"	0,0982

		Найдено:							
I	60,73%	II	60,89%	III	60,74%	IV	60,72%	V	60,61%
II	3,09%	3,19%	3,29%	3,20%	3,10%	3,01%			

Съединения из равновесия выводится, крайн анодиз, только метал-пентола и распадением его представлять по уравнению:



Метил-пентола и дасть метил-фурафурон при взаимодействии с концентрированной кислотой.

Несомненно найденных веществ метал-пентола и анодиз из равновесия выведенными, объясняется тем, что способ определения пентола и метал-пентола не дасть вообще точных результатов, а только приблизительные, двойная возможность, однако, установить число ив частей найденного вещества. Анодиз же и доверю было получаться базисом, вследствие образования из углеводорода, при взаимодействии с HCl глицериновъ анодиз, изъясн от которых анодиз и был выделен.

Этого опыта доказать, что равновесием представлять обиде глицериновъ анодиз и метал-пентола. Распадением этого глицериновъ кислоты идасть очень трудно, что обуславливается, впрочем, нерастворимостью его в воде и трудной растворимостью в спирте.

Из воды малой его растворимости, около 0,2 гр. радио-эптана, растворилось в малой порции и впитались в спирте спиртом (50%) и образ из кислоты, при постоянном размешивании ее вещества. Распадением радиоэптана было достигнуто только при 20° на спирте. При этом лутнее жидкость становилась прозрачной и темнее цветом вследствие того, что образовались ионизы перед растворением в спирте и переходить в раствор. Анодиз из раствора осаждался вазом, вазом анодиз, после разбавления спирта удельным весом барона, вытравливался до трети от веса и концентрированно высушивался безводным спиртом. Осажденный глицерин образовать сироп, после удаления спирта, закристаллизовывался через несколько минут после вбрасывания кристаллов радио. Полученные кристаллы плавятся при 85—90°C; кристалловый изъясн осадить глицерин при 19°C.

По составу, замечаниям и физическим свойствам радио-эптана очень сходен с глицериновым французским изъясн Rb. Француз. При распадении оба глицериновъ дасть два и вь же продукты: анодиз и радио. Превратить же их в идентичные невозможно то, что французская, в отличие от радиоэп-

тана плавится ниже: 228—230°C. Schwabe ⁷⁾ и 225°C. Тейге и Нобилон ⁸⁾; радиоэптанъ же 240—4°C. Крайн того, по Тейге и Милеру ⁹⁾ французский содержит $\frac{1}{2}H_2O - C_{21}H_{39}O_9 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, тогда язык радиоэптанъ одну часть — $C_{21}H_{39}O_9 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Вероятно обиде идентичности неметь быть различия только вследствие различия в составе. Въ законъ изъяснения язык уже поставлены опыты.

Вещества, выделенные из эфира метилового эфира.

Изъясн эти вещества были получены в небольшом количестве, благодаря их трудности выделению и легкой изменчивости, поэтому они не могли быть так же точно исследованы, как это было желательным изъясн как большого вещества, как исследовать сложного действия являть. Ниже приведены данные устанавливаются только обратный их состав и замечательный характер, а также темп и замечания изъясн уже соединений.

1. Желтый.

Желтый, отнесенный трудной растворимостью в горячем спирте (весом 1:400), в умеренном эфире (весом 1:750), поэтому он неметь быть отделять растворением в растворить эфире трудно растворимой в установленном спирте, части эфирного включения являть. Также при кристаллизации изъясн изъясн умеренного эфира, желтый выделяется изъясн из смеси других веществ, при быстром охлаждении раствора, в виде кристаллов студий. Выделенный изъясн и другой, спирте и перекристаллизованный изъясн спирта или умеренного эфира, желтый неметь быть денатурация изъясн кристаллов, светло-желтого цвета, с возможностью бесцветной. Въ изъясн растворяется являть цветом, быстро перекристаллизовывая в желто-красный, сироп являть концентрат растворения его осаждался медленно-красный цветом. Температура плавления выражена по ртутью. При нагревании в вакууме неметь становиться при 205—17°C, темп и вазон изъясн темную бурю жидкость при 229—234°C.

⁷⁾ Arch. Pharm. 23, 58, (1891).

⁸⁾ Journ. chem. soc. 57, 44, (1899).

⁹⁾ Journ. chem. soc. 66, 1, (1922).

Жестеренъ отличается очень высокой неустойчивостью. Выделение наиболее обильное количество его, при попытке очистить кристаллизованной из спирта, части превратилось во вещество, сходное по свойствамъ съ нитратомъ—буро-черный аморфный, съ фиолетовымъ отблескомъ порошка, нерастворимый въ обычныхъ растворителяхъ. Въ виду неустойчивости жестерена изъ воды, необходимо было воспользоваться и этиломъ, выкачиваемой изъ водоненоса, чтобы отделить основное вещество, образующее жестеренъ. Для этого выкачивали жестеренъ, послѣ отгона спирта, и выдѣлявшееся нитратно-основное вещество подвергалось выкачиванию этиловымъ паромъ изъ струи воздуха, въ тѣло же уловляемъ, какъ это дѣлалось при амидной и нитроамидной. Изъ продуктовъ выкачивания были получены нитро-нитраты, съ темп. пл. 204°C, тождественный съ нитро-нитратомъ изъ жидкана.

Въ виду этого были поставлены опыты превращенія жестерена въ амидный этилнитратъ раствора йодной кислоты (?). Небольшое количество жестерена растворено въ растворѣ йодаго кали, черезъ 12 часовъ красно-бурый осадокъ выдѣлился и выдѣляющийся бурый осадокъ перекристаллизовывался изъ спирта и уксуснаго эфира, но изъ раствора все время выдѣлялось только буровато-черный осадокъ нитрата, другимъ же веществомъ выдѣлено не было.

Перекристаллизованный изъ уксуснаго эфира, жестеренъ высушивался при 106°C.

0,2725 грм. его эквивалентъ въ водѣ 0,0052 грм. $1,90\% \text{H}_2\text{O}$

Анализъ:

0,0990 грм. дымъ CO_2 —0,2200 грм. и H_2O —0,0506 грм.

Найденно:

C 80,85%

H 5,68%

Жестеренъ можетъ быть амидированъ. При кипяченіи въ течение часа съ уксуснымъ нитратомъ и уксусно-нитровой солью и кристаллизованной, продукта амидирования изъ спирта получается амидно-жестеренъ въ видѣ желваго таблетчатого кристаллическаго слегка желтоватаго цвѣта, плавленнаго при 146°C. Слабый спиртовой растворъ изъ флюоридуретъ голубоватъ цвѣтомъ, подобно амидно-эноидно-нитратамъ. Растворяется легко въ спиртъ, нерастворится въ растворахъ щелочей, при кипяченіи съ ними превращается въ растворъ, превращающій при этомъ желвако-оранжевый

цвѣтъ. Въ горячей спиртовой кислотѣ растворяется желтымъ цвѣтомъ. Количество амидированнаго вещества не позволяло повести анализъ этого вещества.

При кипяченіи съ 12% соевой кислотой въ условияхъ указываемыхъ при амидированіи, часть въ достаточной флуоруретъ, образующей съ флуоридуретомъ черный осадокъ флуоридуретика, характерный для кислоты. Въ спиртъ изъ не растворяется, что доказываетъ отсутствие въ немъ флуоридурета метил-флуорурета (?), образующагося изъ нитро-нитрата. Осадокъ и желтое вещество въ достаточной количествѣ после изсушенія, при чистѣмъ выдѣленіи осадка, имѣютъ перекристаллизованный анализъ нитратно-эноидно, тѣмъ же анализомъ около 200°C, нитроамидный плавленъ при 197°C, послѣдній тѣломъ растворяется въ спиртъ и этилнитратомъ растворяется въ этилнитратомъ флуоридуретомъ (?).

Кислая жидкость, на уксусномъ нитратомъ амидана, была выдѣлена эфиромъ, сушкой остатокъ послѣ отгона эфира, растворенный въ водѣ, давалъ софороформаную реакцию, что указывало на присутствие свободной кислоты, образующейся въ диметилъ спиртъ изъ кислоты.

Эти вещества были проанализированы съ очень небольшимъ количествомъ жестерена (0,02 грм.) и потому не могли быть проведены количественно. Не могъ получиться даннымъ методомъ заключить, что жестеренъ есть производное того же нитро-нитрата и представлять собой сложную нитратную жидкость: нѣтъ сдвѣженъ сдвѣженъ кислоту и взаимно тѣмъ, который не могли быть изучены за недостаткомъ вещества. Необходимо же вещество образующее производное своего тѣломъ азиднитратомъ амиданъ, который не даетъ возможности установить формулу для жестерена.

Радиокартанинъ

Полученъ былъ также при фракционированной кристаллизацией, трудно растворимой въ метанолѣмъ спиртъ, части эфирного амидно-жестерена. Если онъ растворить въ горячемъ уксусномъ эфирѣ и уксусный эфиръ отгонять, то при кипяченіи столбомъ амидно-жестерена, изъ горячей жидкости выпадаетъ фиолетовый аморф-

?) Кнз и Тейлор, Мед. Дж. 26, 483, (1883).

?) Стр. 83.

ний осадок—антрацевая зола. Оставив на этот осадок уксусного эфира и отфильтровав быстро горячую жидкость, получившую при ее охлаждении кристаллы рамноэктартина. После той подобной обработки и перекристаллизации рамноэктартина из уксусного эфира, можно получить его в чистом виде.

Такой обработки свинца с уксусом, так как при известном количестве соотношений антрацевой золы и рамноэктартина, свинец из очень трудно поддается разделению, требует многократного повторения кристаллизации. При этом количество свинца и переводит в легко растворимое в нитратовой среде вещество, так достояние же свинца, что либо совсем не выделяется, либо выделяется не полностью.

В одном случае извлеченное было предельное количество. При этом из 4 килограммов, при извлечении из эфира, получено 69 граммов вещества; из всего этого количества удалось выделить только 3,2 грам. рамноэктартина и 2 грам. антрацевой золы.

Рамноэктартин кристаллизуется из уксусного эфира в виде блестящих пластинок, под микроскопом пластинки на стеклышке, образуют кристаллические строчки, желтоватого цвета. Из среды выделяется из воды шариком, состоящим из ядра, легкое в нем увеличивается в диаметре тем же цветом. В растворе безвкусное вещество желтого цвета, быстро переходящее в кашеобразный, в горячей среде выделяет белый желтый раствор. Плавится при 236°C.

Анализ

- 1) 0,1794 грам. рамноэктартина потерял при высушивании при 106°C. — 0,0024 грам. H₂O.
 2) 1,2733 грам. " " при 120°C — 0,0227 " " "
 3) 0,8757 грам. " " при 120°C — 0,0158 " " "

Найденно:		Вычислено для C ₂₁ H ₁₈ O ₁₂ + 1/2 H ₂ O	
1	2	3	
H ₂ O — 1,50%	1,79%	1,00%	1,50%

Для анализа фракции вещества высушено при 106°C.

- 1) 0,1360 грам. дано: CO₂ — 0,3629 грам. и H₂O — 0,0826 грам.
 2) 0,2011 " " " — 0,4131 " " — 0,0934 " " "

Найденно:		Вычислено для C ₂₁ H ₁₈ O ₁₄	
1	2	3	
C 56,34%	56,02%	56,03%	
H 5,21%	5,16%	5,27%	

При высушивании рамноэктартина и его этаноэктартеин анализ забивался так же, как и в другом, как и при рамноэктартеин, и трудно было получить согласный анализ. После нескольких опытов оказалось, больше удобней вести высушивание при 106°C.

Рамина-лей рамноэктартина.

Рамноэктартеин подверг реакции Востштейна, но не сразу, а при способе, из-за чего не удалось заключить, что рамноэктартеин представляет собой вещество, образующее при этом устойчивые кристаллы.

После анализа, из ядра назвали соединения углерода, при сравнении их с элементарным составом антраца, привели к выводу, что рамноэктартеин может быть только глицеридом антраца. Поэтому прежде всего были сделаны попытки разделить предположенный глицерид. Однако оказалось, так как было замечено, что при растворении рамноэктартина в растворе бензола выделяется кристаллическое вещество, которое жидкостью переходило в переменный желтый цвет в органических жидкостях.

Для этого рамноэктартеин растворили в растворе бензола (1:2) и, при частом помешивании, оставили на 1 1/2 часа. За это время желто-бурый раствор превратился в черно-синюю массу. При разбавлении его бензолом и подогретии в слабом кипении выделялся трудно-отделившийся желто-бурый осадок, который собирался на фильтре и высушенный в вакуумной сушилке эфира.

Из суспензии уксусно-эфирного раствора при охлаждении выделялись характерные, звездчатые кристаллы рамноэктартина, плававшие при 243—244°C.

Маточный осадок вымыли бензолом до суха, сухой остаток вымыли горячим бензолом, при чем остался небольшое количество бурого аморфного вещества, в растворе не переходило рамноэктартеин, который, после отгонки бензола, перекристаллизовывался из уксусного эфира.

Водная масса, после отгонки от нее рамноэктартеин, нейтраловалась уксусной кислотой и выпаривалась на водяной бане почти до суха, при этом был получен белый кристаллический осадок.

Къ части, полученнаго при выпариваніи, остатка, раствореннаго въ водѣ, прибавили раствор уксусно-кальциево-фосфорнаго. При нагреваніи жидкость окрасилась въ желтый цвѣтъ, но кристаллическаго осадка не получалось. Эфиръ изменилъ или жидкости только бурое окрасеніе.

Изъ другой части того же остатка, была сдѣлана попытка выдѣлать сахаръ кипяченіемъ безводнаго спирта. Не получивъ при этомъ осадка серого не прекративъ кипяченія, разведенная же водно-радикарала Фелленгеу жидкость.

Чтобы рѣшить наконецъ, образуется ли при разложеніи щелочно-раманскартина, нѣрчу съ раманскартиномъ также и сахаръ, какъ нужно было ожидать по элементарному анализу, былъ поставленъ опытъ количественнаго опредѣленія мѣтала раманскартина.

Для этого раманскартина, высушенный при 109°C, расплавленъ КСМ въ выдѣривочныхъ условияхъ. Выдѣляющійся, послѣ подоспѣнія щелочной жидкости серозно желтою, раманскартинъ собирался на фильтръ и высушивался, вновь высушенный при 108°C.

0,4921 грм. раманскартина даде 0,3714 грм. раманскартина.

Найено: Вычислено для $C_{21}H_{30}O_{14}$

Раманскартина 75,47%. 71,97%.

Разложенъ въ 4° съ ледяною банею, такъ какъ реакціе идетъ часто, но образуется побочныхъ продуктовъ окисленія раманскартина. Все же эти данныя позволяютъ вывести заключеніе, что въ предполагаемой частицѣ раманскартина содержится не болѣе одной молекулы раманскартина.

Сравненіемъ формулы раманскартина $C_{21}H_{30}O_{14}$ съ формулою раманскартина $C_{21}H_{30}O_{14}$, образованнаго изъ него при присоединеніи H_2O , каковыиъ разности $C_6H_{12}O_6$.

$C_6H_{12}O_6$ въ водномъ раманскартинѣ разлагается щелочью по уравненію:



на раманскартинъ и кельвѣтѣву гексозу.

Подтвержденію этому имѣетъ служить то, что въ кислой жидкости, послѣ отдѣленія образованнаго раманскартина въ щелочноразведенной концентрированной серной, при кипяченіи съ 12% серозною кислотой—образовалась летучааиъ кислотѣ. Она была выдѣлена изъ жидкости эфиромъ и дожда не образовано гидроформа съ издѣнь въ растворѣ кислата кали. Образованіе же

летучааиъ кислотѣ при кипяченіи съ кислотами является характерною реакціей на гексозы 1).

Полученный при кипяченіи остатокъ не содержалъ фурфурола или метил-фурфурола.

При кипяченіи же раманскартина съ 12% серозною кислотой расплавленіе его имѣетъ долгота. Чѣмъ дольше, темъ чѣмъ раманскартина не получается, а отъ такою расплавленіемъ на медленъ и ронкую. Послѣднее при продолжительномъ кипяченіи съ кислотой даетъ метил-фурфуролъ, превращающій въ желтоватую и осаждающійся флюоросаеинитъ, въ водѣ красно-бурнаго флюоросаеина.

Распавеніемъ кислотой можно выразить слѣдующае уравненіемъ:



Такимъ образомъ раманскартинъ долженъ быть превращенъ глюкозною кислотой съ двумя частями сахара. Изъ этихъ частей гексозы должна такія образованъ съ андрозимъ, что легко отщепляется щелочью, такія же рамансартинонъ трудно отщепляется, выдѣляется на лѣтко.

По эту незначительнаго количества имѣются у него раманскартина опыты по негодности промыванія съ 0,3—0,5 грм. его, выдѣленіе же этихъ веществъ относительнаго количества будетъ только при повторной попытке по болѣе большаго запасаго вещества.

Андрозимъ-анидидъ.

метил-три-окси-андрозимъ.

Примѣненіе спирта для очистки андрозима, выдѣляющагося изъ уксуснаго эфира, оказалось неудобнымъ, извѣстнаго его флюората выдѣленія въ спиртныхъ растворахъ. Потому значительная часть промывалась кристаллизацией только изъ уксуснаго эфира.

Андрозимъ-анидидъ почти безцвѣтные кристаллы, со слабой желтой окраской, трудно растворимы въ спиртѣ, эфирѣ, растворимъ эфирѣ, не растворимы въ водѣ; въ растворахъ щелочей растворяется легко, окрашиваясь въ желтый цвѣтъ со слабою зеленою флюоросаеинитъ, переходящій быстро въ андрозимъ-красный; чѣмъ-бѣлая серная кислота растворяетъ его, окрашиваясь въ жел-

1) Wilmst и Tolben. Ann. 243, 318, (1886).

ый цвет, исчезающий при продолжительном стоянии в темноте. Темп. пл. 280°C.

Воды не содержит; при высушивании до 127—130°C, потеря в весе не замечается.

Анализ:

Взвеш. высушенного при 106°C, антрахинонамина:

- 1) 0,1620 грм. получено CO_2 —0,4187 грм. и H_2O —0,0721 грм.
 2) 0,0765 „ „ „ „ —0,1957 „ „ —0,0331 „ „

	Найдено:		Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4$
	1	2	
C 69,96%	69,95%	70,23%	
H 4,94%	4,82%	4,73%	

Тетра-ацетила-анилин-антрацол

Получается обменом ацетил-групп—замещаются антрахинонамина с уксусно-кислотой ацетилом и уксусная кислота выделяется в течение $\frac{1}{2}$ часа.

Для определения выхода продукта ацетилирование, безыонной уксусной кислоты и уксусно-натриевой соли удаляется водой при способе нагревания, а ацетиловое производное собирается на фильтре, высушивается и перекристаллизуется.

Взвеш. высушенного при 120°C, антрацол:

- 1) 0,2517 грм., получено, высушенного при 120°C, антрацол
 —0,0497 грм.
 2) 0,2486 „ „ „ „ —0,4032 „ „

	Найдено:		Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4$
	1	2	
Ац-ан-антр. 162,77%	162,43%	149,21%	165,52%

Выход антрахинона-антрацол близок к теоретическому для образования тетра-ацетила-анилин-антрацол.

Сырой ацетила-анилин-антрацол, произведенный из большого количества сырья, для удаления бурого продукта, легко растворимаясь в воде, а светло-желтый материал выделяется остатком перекристаллизовавшись из воды. Светло-желтый таблетки тетра-ацетила-анилин-антрацол, кристаллизованной воды не содержит, трудно растворимая в горячей воде, эфир, бензол и в водные растворы: такого цвета, окрашено пестрыми в желтый цвет, медленно переходящий в желто-красный, в спиртовом же растворе такая растворенная его имеет быстрая.

Спиртовый раствор ацетила-анилин-антрацол, в особенности сильно разбавленный, лучше ферропроявляет голубые оттенки, что вообще характерно для замещенных антрацол, между тем как сырой ацетила-анилин имеет свойство не обесцвечивать.

0,1715 грм. ацетила-анилин-антрацол, высушенного при 106°C, дано:

Найдено	Вычислено для	
	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4$	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4$
C 65,12%	65,94%	65,06%
H 4,86%	4,73%	4,76%

По данным анализе ацетила-анилин-антрацол, производное может быть только тетра-ацетила-анилин-антрацол.

Прямое определение количества ацетила-анилин-антрацол, полученный в процессе синтеза и сферики кислотного было неудачно.

Пентацетила-анилин-антрацол.

Синтез производится в заплюной среде напорного воздуха, при чем продуктом синтеза является пентацетила-анилин-антрацол.

0,1658 грм., высушенного при 106°C, антрахинона-анилин-антрацол были растворены в водном растворе такого цвета, раствор побирается в водном ферропроявляет голубые оттенки в слабой степени. При этом желто-оранжевый раствор начал переходить в желто-красный, сначала по мере высушивания, а затем и в воде, высушивается свой цвет, на что потребовалось около $1\frac{1}{2}$ часа. Светлый раствор экстракционна с помощью горячей воды, полученный буровато-желтый осадок, собран на замещенный фильтр, промывался водой, высушивается при 106°C и перекристаллизуется. Получено было 0,1684 грм. анилина.

Найдено:	Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_8$
анилин 101,37%	105,46%

Полученный анилин нежелательно горючий безвонный, при чем остался на растворившись незначительное количество осадка, оставшего на фильтре. Из безвонного же раствора перекристаллизовался анилин, с темп. пл. 254—5°C.

Итогом анализа, после выделения анилина, не содержащего других веществ и ацетила-анилин-антрацол, полученного в процессе синтеза, обладали свойствами ацетила-анилин-антрацол.

дуктами превращения глюкозазы окси-метил-антрахиноном, в частности рамно-глицерин есть продукт превращения глюкозазы аномера.

Можно выделить из глюкозы два глюкозида: рамно-сахарин, рамногаларин и глюкозид аномер-антрацелоз—кетон. Если она, при перекристаллизации из спирта, даст нетермич. крист. тело во время афракции кристаллов, легко растворимой в метиловом спирте и незначительно менее исследуемой, можно надеяться и другие глюкозы окси-метил-антрахиноном. Ввиду этого необходимо допустить, что рамноглицерин является предшественником сахара окси-метил-антрахиноном, следовательно по свойствам, но различного элементарного состава. За изменение способом или разницей и очевидно, а не считать возможным подвергнуть, подверженую аномеру, подобному исследованию и ограниченность только выделенными сахарами.

Сахары из глюкозы и метилового спирта.

Исследования на сахара производилось в спиртовой извлеченной глюкозе, после вымывания из него глюкозазы избыточностью спирта, в водном извлечении, после вымывания ее с сахарной кислотой, и в водности, оставшейся после вымывания глюкозазы спиртом из глюкозы.

Спиртовая вымывка глюкозы, после отгона спирта и вымывания из разведенного глюкозы остатка глюкозазы избыточностью спирта, разбавлялась водой и вымывалась с разведенной сахарной кислотой для удаления незначительного или глюкозады. Выделенной глюкозой вымывались были афракционированы, фильтрат вымывался при вакуумном упреждении барелье, для удаления сахарной кислоты. После вымывания от спирта-буры, оставшегося барелье, водность, вымывалась с красной-буры, оставшаяся вымывалась в жидком угле, и обработкой избыточностью спирта, вымывалась часть загрязнений. Для дальнейшей очистки, спущенная до спирта водность, подвергалась неограниченной обработке горючим спиртом, осаждалась из спиртового раствора афракцией, снова просеивалась жидким углем и т. д.

Для определения сахара, вымывалась часть почти безводного сахара были подвержены на отжимании с соответствующей кислотой. В массу сахаров „а“ были внесены кристаллы глюко-

козом, „b“ кристаллы маннозы, „с“ галактозом, „d“ фукозом и одна капля оставлена без добавления кристаллов какого-либо сахара. Стеклашки эти оставлены при обыкновенных условиях закрытыми кристаллокаменной камерой, с приспособлением времени для доступа воздуха.

Было замечено при этом, что те массы сахара, в которых было добавлено глюкозу и галактозу, закристаллизовались, но медь есть с глюкозой и во всех табличках с галактозой. Остальные же массы сахара остались без видимого изменения.

Присутствие галактозы в сахаре крошечного было обнаружено по предметам исследования. Для этого 3 гр. сахара были осажены азотной кислотой по Paschley и Tollens¹⁾ и высушены слабой кислотой, во избежание вымывания галактозы, медью кристаллов, некая темп. плава, 216°С.

Определять в сахаре присутствие галактозы косвенным путем, была сделана попытка и можно выделить ее в чистом виде.

Съ это целью во осветленной сахарной было внесено избыточно кристаллизованный галактозом, и сахар оставлен для кристаллизации. Спустя долгое время, на дне кристаллокаменной камеры, выделенные медью кристаллы галактозы, она была собрана из пластинок. После отсаживания, разведенного слабой сахарной кислотой, и промывки спиртом. Это безводное, менее или, слабо-слабее веса, плавлено при 153—5°С (Paschley 162°С и другие исследователи 161—170°С)²⁾.

Жидкость выделенная галактозу в достаточном для исследования количества была чистая, так как, по мнению, присутствие ее в сахаре было незначительно. Но проводимое исследование доказывает с достаточной убедительностью, что галактоза в сахаре находится.

Сахар, оставшийся после вымывания галактозы, был разведен на две части, в одной присутствии глюкозы определялось косвенным путем—осаждением азотной кислотой по Gault и Tollens³⁾ во другой глюкоза была выделена в чистом виде.

Для получения сахарной кислоты—5 гр. сахара смешивалась с 25 ст. азотной кислоты, уд. в. 1,15 и на водной бане выпаривалась до небольшого объема. Жидкость оставалась на

¹⁾ Ann. 222, 295.

²⁾ E. Lippmann, Die Chemie d. Zuckers 1904, стр. 701.

³⁾ Ann. 248, 238.

12 час. из порош. и разбаловалась загнать водой до разбаловки водой и послѣ, изъ жидкости не выдѣлились кристаллы сахарной кислоты, характерной для галустом. Разбалованная водою жидкость насыщалась углекислым газом, слегка подкислилась уксусной кислотой и вымывалась на водной банѣ до густоты сиропа, сиропъ подкислился уксусной кислотой оставшейся для кристаллизации. Выдѣлившись кристаллы сахарно-кислого алани отдѣлились отъ сахарно-кислого алани промыванием водой и, собранные на пластинкѣ высушивались. Для очистки сахарно-кислый алани перекристаллизовывался изъ воды; при этомъ получался слегка желтоватая сростка изъ водъ борошаско, состоящая изъ мелкихъ игольчатыхъ кристалликовъ.

Принимъ осажденіе амниагома раствора сахарно-кислого алани выдѣленъ азотно-серебряной соли была получена осадокъ сахарно-кислого серебра. Количество серебра въ этой соли было определено прокаливаниемъ выдѣленъ соли въ ферроренъ титл: 0,2531 грн. соли дади 0,1792 грн. Ag.

Найдено	Вычислено для $C_6H_{12}O_6Ag_2$
Ag—50,75%	50,92%

Образованіе сахарной кислоты, при осажденіи серебра доказываетъ присутствіе глюкозы.

Другая часть сиропа при доливкѣ стоиномъ дади обычное количество кристалловъ, постепенно испаряющимся изъ глюкозы. Выдѣлившимъ кристалламъ для очистки кристаллизовались изъ воды и слабого этилового спирта, изъ которыхъ глюкоза выдѣлилась въ жидъ безвѣднѣе чистотѣ, спадкого вкуса, растворимый въ водѣ и слабо въ спиртѣ; въ крайнемъ растворится съ трудомъ, тѣмъ плав. изъ 94—95°C¹). Изъ выдѣленнаго спирта кристаллизуется въ жидъ безвѣднѣе изъ спирта, глюкозы, тѣмъ тѣ. 149°C. Циркуля (140—7°C.)

При сибываніи водного раствора глюкозы съ уксусно-кислымъ ферил-пирозинѣмъ осадокъ на холоду не выдѣлился, но при нагреваніи выпадаетъ желтый этилово-кислый осадокъ ферил-осадокъ глюкозы, перекристаллизованный изъ спирта, изъ алани при 205°C (Fischer 200°).

Для опредѣленія присутствія гентоны, часть сиропа, разбалованная водою, подвергалась воздействию съ 12% растворомъ йода. Порошокъ, сибываемый въ ферроренъ титл, не имѣетъ дать красновато-бурое окрашивание и йодуреакціи, какъ при рамной, а

¹ В. Лерман стр. 263.

загнать, при стоиномъ—черный осадокъ ферроренъ титл, характерный для гентоны.

Этимъ имѣетъ показать, что въ сиропѣ находится неизвѣстная гентона, и для этого предполагать рамноу, которая и по другимъ даннымъ должна была бы быть въ сиропѣ. И действительно се удалось доказать, выдѣливъ изъ жидъ осадокъ. Для этого оставили сиропъ жидъ разбалованъ водою и сибывали съ уксусно-кислымъ ферил-пирозинѣмъ. На холоду изъ этой жидкости осадокъ осадокъ не выдѣлился, что указало на отсутствіе гентоны, доказавъ при этомъ уксусный пирозинъ, между тѣмъ какъ при нагреваніи на водной банѣ получился осадокъ, состоящій изъ смеси осадкомъ глюкозы и рамноу.

Для отдѣленія изъ другъ отъ другъ, и воспользовались способомъ Will'e² съ состояди этого заключается въ томъ, что смесь осадкомъ обрабатывается горячимъ азотомъ, въ которомъ осадокъ рамноу легко растворяется, а глюкоза—трупю.

Нерастворимый въ водной осадокъ глюкозы вторично обрабатывается небольшимъ количествомъ азотомъ и, для очистки, кристаллизовались изъ спирта. Свойства полученнаго осадкомъ соли съ осадкомъ окисленнымъ алани, т. е. его 203°C.

Въ полученномъ осадкомъ глюкозы опредѣлилось присутствіе содержаща азота, сибываемый въ спиртовой трубкѣ въ струѣ углекислота, выдѣлившись азотъ соберется и объемъ его измѣрился въ приборѣ Sefel-Gattmann'a.

Взвѣт выдѣленнаго при 100°C, осадкомъ 0,1686 грн., азотомъ дади—23,5 обемъ, при t¹ водмъ 22,30°, окружающей средмъ 21°C и 749,9 мм.

Найдено	Вычислено для $C_6H_{12}O_6(N_2H_5C_2H_5)_2$
N—13,46%	13,66%

Растворъ осадкомъ въ спиртѣ былъ выпаренъ и остатокъ въ основномъ разѣ перекристаллизовывался изъ спирта. Полученные желтые кристаллы плавались при 180°C, какъ и ферил-осадокъ рамноу³.)

Такимъ образомъ изъ сиропа, полученнаго выдѣленнаго обработкой изъ спирта, выдѣлившись гентона, удалось выдѣлить глюкозу и небольшое количество галустомъ и получить указание на присутствіе въ жидъ неизвѣстной гентоны и рамноу.

¹ Вст. Вст. 20, 1186, (1087).

² В. Лерман стр. 182.

Серость дает также реакцию Селениума на гексаосу (сероее окрашивание при нагревании с сероводородом и редуцируется), но она сама не была найдена. Это может быть объяснено тем, что реакция Селениума замедляется и серости, полученной из аммонийной глюкозы (рутина, инвариатра, робинана) замедлено не сдвигается левеем¹⁾.

Отсутствие нанной доказывает отожествление серы с ферит-гексаосу.

Свершено такие результаты получены при исследовании и водного извлечения гекса. Для этого оно высушивалось сероводородом и нагревалось на водяной бане до тех пор, пока вновь не образовывалось осадок. Черный осадок, выделяющийся при этом удалялся, удалялся, а фильтрат извлекался эфиром; из эфирного извлечения была определена итарная кислота и ее кальциевая соль, а из водной жидкости найдены: глюкоза, галактоза и риноза, а также и в серости извлеченной гекса.

Несколько иные данные были получены при исследовании на сахар жидкости, оставшейся после высушивания глюкозой серо-кислоты азотом. Для этого был еще удален осадок азотом, осаждаемый сероводородом, а затем образная кислота нейтрализована уксусной кислотой. Полученная таким образом жидкость, не содержащая азота, из серой кислоты, осветлилась нагреванием ее амальгамой цинка и испаривалась до густоты серы. Серость кристаллизовалась снова, при ствении из жидкости амальгамой цинка.

Весь материал кристаллизовался состоял из гексаосу, которая после осветления плавила при 85°C, а гексаосу, он при 149°C и ферит-гексаосу при 206°C.

Галактозом же, ринозом и пентозом в серости не было найдено.

Эти данные позволяют сделать также заключение, что в гексаосу глюкоза находится в свободном виде, галактоза же, риноза и пентоза только в виде глюкозы. Глюкозой эти были выделены в действительности и поэтому риноза: в состав амальгамовых водород, галактоза и риноза, а в состав итарной—пентоза.

¹⁾ H. Вильямс. Дил. стр. 64

Итарная кислота.

При взаимодействии с эфиром водного извлечения гекса, произведенного с серой кислотой и при ствении гексаосу с водной кислотой эфир—можно было получить в виде беловатой осадка, замедлившись при охлаждении в виде гексаосу гекса. Исследование этого кристаллика показало, что она состоит из двух элементов: итарной кислоты и ее кальциевой соли. Риноза же было достигнуто обработкой водной и серости, из которой итарная кислота растворится легче, чем ее кальциевая соль.

Перекристаллизованная из серости итарная кислота плавила при 187°C: при нагревании в трубчатой ванне температуры кипения, дала белый кристаллический осадок, с температурой плавления 119°C.

Ее реакция с кальцием итарной кислоты получалась прибавлением к раствору итарной кислоты аммиака и хлористого бария. Высушенная она светлела и прокаливалась в тигле или обработкой серой кислотой перемешивалась в серо-кислотный барий.

1) 0,2512 грм. — это дано 0,1356 грм. BaO.

2) 0,1701 " " 0,1540 " BaSO₄.

Найдено: Вычислено для C₈H₄O₆Ba

1	2	
Ba	53,96%	53,96%
		54,23%

Кислая кальциевая соль итарной кислоты очень трудно растворима в воде, серость и эфир, легко растворяется в уксусной кислотой, с выделением уксусной кислоты. При ствении дала остаток осадка кальция, раствор, который с аммонийной кислотой давал характерные кристаллы цитратово-кислого кальция, не растворимые в уксусной кислотой.

При охлаждении эфиром раствора кислой итарно-кальциевой соли, полученного серой кислотой, и испарением эфира была получена свободная итарная кислота с теми же свойствами, как и выше описанная.

Заключение.

По способу Tschisch'a и Pofasso и методами, выработанными нами, из глыб колочей крушки были выделаны:

- Жирное масло.
- Кверцетин, свободный и в глыб глицерола,
- Рамнетин,
- Квактерантин—гликозид рамнетина,
- Энодин,
- Рамносактин—гликозид энодина,
- Рамнокартин—гликозид рамносакта,
- Энодин-антрагон,
- Иксидин—гликозид энодина-антрагона,
- Лигтарная кислота и ее кальциевая соль,
- Сазар (гликоза, рамноза и галактоза)
- Рамнокагратин и
- Синилоподобная масса.

Исследования кверцетина и рамнетина из глыб R. сабиатикое показали, что они тождественны с кверцетином и рамнетинем из глыб Rhizoma Ilexioria и что рамносактин из глыб колочей крушки (Rh. sabaticae) является так же, как и в первом из глыб глицерола синилоподобная.

Энодин оказался соединен с бромидом-энодином и получил в свободном глыб только из сыпучи, в смеси же глыб так находится в глыб глицерола, из которых выделял и исследовал рамнокартин, доводя при распадах целую массу глыб глицерола рамнокартина. Возможно что рамносактин образуется из рамнокартина так же под влиянием ферментов при выделении глыб воды (A).

Рамносактин представляет собой глицерола энодина, который и получается из него при распадах кислотами. Энодин, весьма вероятно, образуется кроме того при распадах глыб ферментов и других глицерола, содержащих в глыбах, но как же именно, осталось не выясненным. Из оло-

вовета глыб и в глыб глицерола рамносактин энодина и быть получен из глыб выделены глыб.

Жистерантин выделен глицерола энодина и энодина-антрагона.

Энодин-антрагон легко переходит в энодин при окислении.

Таким образом, рамносактин, рамнокартин, кверцетин и энодин-антрагон представляют собой энодина, или содержащий энодин, или глыб его образования. Кроме того, и мало растворимая, смолоподобная масса, как можно было судить по реакции Волларга, вероятно выделена, из которой может образоваться энодин при влиянии из глыб соединения окислитель-антрагона.

Как энодин было Tschisch'ом, 1) слабительное действие многих растений-глыб семейства рвения, сазар, алоэ, коры лавки и американской крушки и др.—такое сходно с присутствием в глыб противоядия окислитель-антрагона: энодина глыбной кислоты, энодина и в глицерола. При этом по Tschisch'у 2), такая роль в слабительном действии, этих средств принадлежит глицерола, так как они медленно распадаются в глыбной среде кишечника, дают продукты распада в особенности энодин, который и производит такое раздражение глыбной кишечника.

Tschisch' и Pofasso из своей работы установили, что слабительное действие глыб колочей крушки зависит от содержания в глыб энодина. Но, как устанавливалось ранее, из глыб выделено из 3 глыб глыб около 0,12 гр. энодина. Других выделены энодина глыб не удалось выделить. Независимый выдел энодина T. и P. выдвинули объяснить второстепенность своего сазара, при котором большая часть энодина или его глицерола принадлежит в глыб. Слабительное же действие энодина, по Tschisch'у, обнаруживается при глыб около 0,1 гр.

Получены много глицерола энодина и экстрактивности смолоподобной массы—энодина, что в глыбах колочей крушки содержится энодином глыб в значительно богатей количества. Согласно теории Tschisch'a слабительное дей-

1) Ber. Pharm. Ges. 8, 174, (1894)

2) Ann. Pharm. 217, 423, (1894).

ство жидк. высушки крушины и должно быть претерпело аналогичное изменение.

Антранол индана и его глицоиды индистерис в фармакологическом отношении еще не исследованы, а поэтому о них можно говорить, только сравнивая их с антранолом хризофановой кислоты хризофанозина. Хризофановая кислота действует подобно индану как мягкое слабительное, но ее доказательством является ¹⁾ то, что инданы-хризофанолы проявляются токсик нарочно при высоких дозах бейбики, при приеме же инданов действует местно-раздражающе и вызывает рвоту и понос (R. Kobert, Lehrb. d. Iatrochirurgie. II Aufl., 1905 Bd. II, 354). По аналогии с хризофанозина инданы индана скорее всего должны быть признавать вредно составные части индана.

Объ острое действие жидк. колоний крушины никак небыло найдено никакой разницей, но существовать некого заблуждений о таком действии себя обманкой коры *Rh. fraxinea* ²⁾. Возможно что оно обуславливается присутствием также и в корк антранол индана. При более или менее продолжительном лечении, кора теряет свое острое действие и становится обычным слабительным. Это легко объяснить тем, что инданы индана выделяется испарением воздуха из жидкости, но обладающей раздражающим свойством.

Что же касается выделенных индан жидких красящих веществ: кверцетина и раннетина и его глицоид-ванторанена, то эти вещества Т. и Р. жидк. не получают. Наоборот обнаружены индан жидких красящих веществ: раннохитрина, раннохитрина, β-раннохитрина и раннохитрина, индан в жидкости обнаружено не было, но смотря на то, что выделенные индан вещества Т. и Р. и было обнаружено их как выделенные.

В результате получения Т. и Р. раннохитрина, индан была получена раннохитрина. Показан на выделенную индан жидкости сдвиг с раннохитрина Т. и Р., но по реакции и по элементарному составу совершенно отличается от него. Раннохитрина, как глицоид индана, имеет нейтральную реакцию с инданами. Раннохитрина же Т. и Р. по реакции более сходна с кверцетинами или раннетинами, но различна их аналогия с кверцетинами или с тем, или с другим.

¹⁾ Ташк. Арх. 4. № 237, 404 (1899).

²⁾ См. стр. 3.

Раннохитрина Т. и Р. по реакции также сходна сдвиг с раннетинами, но темп. при 260° и данной аналогия не отличаться таковыми раннетина. Наоборот темп. при анализе раннохитрина также же, как и анализ раннетина—183°C. Мимо же условия получения раннохитрина быть выделены раннетина. Ташкит же и Релассе в своей работе отрицают присутствие раннетина в жидкости колоний крушины.

Нахождение Т. и Р. в жидкости жидких красящих веществ, отличающихся от кверцетина и раннетина, противоречит ботаническому растению *Rhamnus cathartica* с *Rhamnus infectoria* и др. Эти растения принадлежат не только к одному роду и порядку, но и к одному и тому же виду *Cerriferales*. Кроме того, индан обоего принадлежат одинаково к растительным жидкости. В жидкости же *Rh. infectoria* найдены красящие вещества кверцетина и раннетина, а также и глицоиды полученного ванторанена. Объ эти вещества выделены индан из жидкости *Rh. cathartica*, не выделены же индан только раннохитрина, содержится в жидкости *Rh. infectoria*, но обладающим свойствами.

Кверцетин, раннетина и ванторанены получены были в достаточном количестве и изучены настолько подробно, что представляется полная возможность установить как идентичность с выделенными инданами индан *Rh. infectoria*.

Глицоиды же индана, как сообщалось, получаются, вследствие трудности их выделения, только в небольших количествах и поэтому не могли быть достаточно полно исследованы. Изучено как индан желатина, так как возможно, что таким путем можно будет разобратись и в действующем на чужие другие растительных, слабительных средств. В результате тем представляются глицоиды индана, но не исследованы французина, они как не могли быть выделены в чистом состоянии как, как это удалось, при исследовании жидк. слабительной крушины.

Своими настоятельной труды и исполнением тех благоприятных для меня условий, при которых приходилось работать в фармакологической лаборатории Харьковского Университета. За создание этих условий, а также за сердечное участие в работе и нравственную поддержку в трудные минуты, принеся современно благодарность своему гурбовецкому учителю профессору Андрею Дмитриевичу Чернову.

За предложенную тему и за руководство при выполнении этой работы, а также за постоянную помощь словом и делом и за добрые из неё отзывы, я считаю своим долгом благодарить товарища проректора доцента М. А. Шалыко.

Мем. НАУКОВА БИБЛІОТЕКА
№ 1-го Харк. Ун-в. Биол. Фак.

Харк. Мем. Биол. Фак.
НАУКОВА БИБЛІОТЕКА