

Glykoside enthaltende Drogen.

Als Glykoside¹⁾ bezeichnet man im Pflanzenreich vorkommende, feste, häufig kristallisierte, oft bitter schmeckende, zum Teil optisch aktive Verbindungen, welche unter gewissen Einflüssen mehr oder weniger leicht in eine Zuckerart und in irgendwelche andere, nicht zuckerartige, der aromatischen Reihe oder der Fettreihe angehörige Verbindungen gespalten werden können²⁾.

Die Spaltung kann bewirkt werden durch Kochen mit Wasser, ev. unter Druck, durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien. Gegen die verschiedenen chemischen Agentien verhalten sich die Glykoside oft verschieden, d. h. gewisse Glykoside werden leichter durch verdünnte Salzsäure, andere durch verdünnte Schwefelsäure usw. gespalten. Die Glykosidspaltung kann in einigen Fällen auch durch den elektrischen Strom bewirkt werden. Sie erfolgt ferner in gewissen Fällen durch die Einwirkung von Fermenten. Häufig finden sich glykosidspaltende Fermente mit Glykosiden zusammen in den betreffenden Pflanzenteilen vor. So wird z. B. das Amygdalin vom Emulsin, das Sinigrin vom Myrosin, das Gaultherin von der Gaultherase, die Ruberythrinsäure vom Erythrozym begleitet. Die Wirkung der Fermente ist in der Weise beschränkt, daß jedes Ferment nur ein bestimmtes oder nur wenige Glykoside zu spalten vermag. Die Fermentwirkung steht außerdem in Beziehung zur sterischen Konfiguration des Glykosides. α -Glykoside werden durch Emulsin nicht hydrolysiert, wohl aber durch Hefe-Enzym; β -Glykoside werden dagegen durch Emulsin gespalten und durch Hefe-Enzym nicht

¹⁾ Jacobsen, Die Glykoside in Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie. van Rijn, Die Glykoside, Berlin 1900. Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organischen Chemie, Achter Band. Bearbeitet von Brühl, Hjelt und Aschan. Braunschweig 1901, S. 577—747. Euler, Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie, Braunschweig 1908, Bd. I, 106.

²⁾ Unter Glykosiden in weiterem Sinne versteht man alle äther- und esterartigen Abkömmlinge der Zuckerarten.

zerlegt¹⁾. Als weitere Regelmäßigkeit hat sich gezeigt, daß alle durch Emulsin spaltbaren, in der Natur vorkommenden Derivate der d-Glukose linksdrehend sind²⁾.

Die Spaltung der Glykoside erfolgt meist unter Aufnahme von Wasser. Die Zahl der bei der Spaltung eintretenden Moleküle Wasser ist verschieden.

Der bei der Spaltung resultierende Zucker ist in vielen Fällen Glukose, in andern Fällen entstehen Rhamnose, Galaktose oder besondere Zuckerarten wie Chinovose (aus Chinovin) Antiarose (aus Antiarin) usw. Enthält ein Glykosid mehrere Zuckerreste, so können dieselben in dem Glykosid in Form einer Biose (z. B. im Amygdalin) oder einer Triose (z. B. im Xanthorhamnin), d. h. als Polysaccharid vorhanden sein.

Nach den Zuckerarten, welche die Glykoside bei der Hydrolyse liefern, unterscheidet man³⁾:

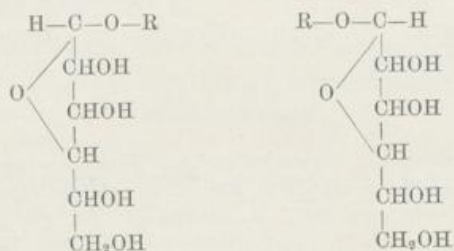
Glukoside, bei der Spaltung Glukose liefernd;

Rhamnoside⁴⁾, bei der Spaltung Rhamnose liefernd;

z. B. Quercitrin, Baptisin, Glycyphyllin, Fustin, Frangulin, Datiscin usw.

¹⁾ Fischer, B. 27 (1894) 2985, 3479; 28 (1895) 1429. Pottévin, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 17 (1903) 199.

Die Stereoisomerie der, von Hexosen sich ableitenden, α- und β-Glykoside wird durch nachstehende Formeln veranschaulicht:



²⁾ Bourquelot & Hérissé, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 172; Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 27 (1908) 421.

³⁾ Schmidt, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 211.

⁴⁾ Die Glykoside, welche bei der Spaltung Rhamnose, eine Pentose, liefern, werden auch als Pentoside bezeichnet.

Rhamno-Saccharide	{	Rhamno-Glukoside, bei der Spaltung Rhamnose und Glukose liefernd; z. B. Hesperidin, Isohesperidin, Globulariacitrin.
		Rhamno-Galaktoside, bei der Spaltung Rhamnose und Galaktose liefernd; z. B. Xanthorhamnin.
		Rhamno-Mannoside, bei der Spaltung Rhamnose und Mannose liefernd; z. B. Strophanthin.
	{	

Eine besondere, bei der Hydrolyse meist Glukose und wahrscheinlich auch Galaktose liefernde Gruppe von glykosidischen Verbindungen wird unter dem Namen Saponine zusammengefaßt¹⁾. Die Saponine sind durch gewisse, ihnen gemeinschaftlich zukommende Eigenschaften charakterisiert. Sie besitzen kratzenden Geschmack, erregen in Pulverform Niesen und lösen die roten Blutkörperchen. In Wasser sind sie leicht löslich; die Lösungen schäumen beim Schütteln stark und vermögen feine Niederschläge in Suspension zu halten.

Der elementaren Zusammensetzung nach scheinen die Saponine homologe Reihen ($C_nH_{2n-8}O_{10}$ und $C_nH_{2n-10}O_{18}$) zu bilden²⁾.

Außer nach der Art des bei der Hydrolyse abgespaltenen Zuckers ist eine Einteilung der Glykoside auch nach der Natur der nicht kohlenhydratartigen Komponenten vorgeschlagen worden. Die Gruppierung gestaltet sich alsdann folgendermaßen³⁾:

Kohlenwasserstoff-Glykoside:

Picrocrocin.

Glykoside der Benzophenole und deren Derivate:

Arbutin, Phloridzin, Glycyphyllin, Hesperidin, Naringin, Iridin usw.

¹⁾ Über Verbreitung, Eigenschaften und Wirkungsweise der Saponine vgl. Schär, Jahresb. d. Pharm. 35 (1900) 372. Kobert, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Stuttgart 1904. Rosenthaler, Aufsatz „Saponine“ in Real-Enzyklopädie der gesamten Pharmacie (1908) Bd. 11. Eine Tabelle der Saponinpflanzen, mit Literatur-Angaben, ist von Rosenthaler (Real-Enzykl. Bd. 11, S. 110) ausgearbeitet worden.

²⁾ Kobert, Arbeiten aus d. pharmak. Institut Dorpat 6 (1891) 29; Flückiger, Arch. d. Pharm. 210 (1877) 532.

³⁾ Roseoe-Schorlemmers Lehrbuch der organ. Chemie. Braunschweig 1902. Bd. 8, S. 586.

Glykoside, welche bei der hydrolytischen Spaltung Alkohole geben:

Salicin, Populin, Coniferin, Syringin.

Glykoside, welche bei der hydrolytischen Spaltung Aldehyde geben:

Amygdalin, Salinigrin.

Glykoside, welche bei der hydrolytischen Spaltung Säuren geben:

Glykobernsteinsäure, Scillaïn, Convolvulin, Jalapin usw.

Säureester-Glykoside:

Gaultherin.

Oxycumarin-Glykoside:

Äsculin, Scopolin, Daphnin, Fraxin, Skimmin.

Oxyanthrachinon-Glykoside:

Ruberythrinsäure, Rubiadinglykosid, Frangulin, Polygonin, Morindin usw.

Oxyflavon-Glykoside:

Apiin, Vitexinglykoside, Fustin, Quercitrin, Robinin, Rutin, Osyritrin, Myrticolarin, Sophorin, Violaquercitrin, Xanthorhamnin.

Oxyxanthon-Glykoside:

Datiscin.

Indoxyl-Glykoside:

Indican.

Senfölglykoside:

Sinigrin, Sinalbin, Glukotropäolin, Glukonasturtiin.

Glykosidische Gerbsäuren:

Fabianagerbsäure, Chinagerbsäure, Chinovagerbsäure, Ratanhiagerbsäure, Filixgerbsäure, Helianthsäure, Granatapfelgerbsäure, Terminaliagerbsäure.

Saponin-Glykoside:

Quillajasaponine, Saponaria-Sapotoxin, Levant-Sapotoxin, Sapindus-Sapotoxin usw.

Digitalis-Glykoside.

Auf die Konstitution der nicht zuckerartigen Spaltungsprodukte, für welche der Name „Aglykone“ vorgeschlagen wurde, gründet sich auch folgende, neuerdings aufgestellte Einteilung¹⁾:

¹⁾ Rosenthaler, Pharmaz. Centralhalle 28 (1907) 949.

A. Glykoside mit N-freien Aglykonen¹⁾.

I. Aglykone aliphatisch.

1. Alkohole

- | | |
|-------------------------------|---------------------------|
| a) mit Monosacchariden. | b) mit Disacchariden. |
| α) mit Pentosen: | α) mit Hexosemethylpento- |
| Methyl-Arabinosid. | siden: |
| Äthyl-Arabinosid. | Methylmannorhamnosid. |
| β) mit Methylpentosen: | β) mit Dihexosiden: |
| Methyl-Rhamnosid. | Methylmaltoside. |
| γ) mit Hexosen: | Methyl-Laktosid. |
| Methyl-, Äthyl-, Propyl- usw. | |
| Glukosid. | |
| Glykolglukosid, Glycerin- | |
| glukosid. | |
| δ) mit Heptosen: | |
| Methyl-Glykoheptoside. | |

2. Meraptane.

Arabinoseäthylmerkaptal.

Galaktoseäthylmerkaptal.

3. Aldehyde.

Chloralglukoside.

(Chloralosen).

4. Ketone.

Acetonglukosid.

5. Säuren.

Glukosepentacetate, Glukosido-Glykolsäure, Glukosido-Milchsäure,
Jalapin, Convolvulin.

II. Aglykone hydrocyklisch.

Picrocrocin.

¹⁾ Von den als Beispiele angeführten Glykosiden sind die natürlich vorkommenden kursiv gedruckt.

III. Aglykone aromatisch.

- | | |
|---|--|
| a) Derivate des Benzols | b) Derivate des Styrols. |
| 1. Alkohole:
Benzylarabinosid. | 1. Alkohole:
<i>Coniferin, Syringin.</i> |
| 2. Mercaptane:
Glukose-Benzyl-Merkaptal. | 2. Säuren:
<i>Tetrarin.</i> |
| 3. Phenole:
Phenolglukosid,
Guajakolglukosid,
<i>Arbutin,</i>
<i>Methylarbutin,</i>
Thymolglukosid,
Phloroglucinglukosid. | 3. Phenolsäuren u. Laktone:
<i>Daphnin, Äsculin,</i>
<i>Scopolin, Frazin.</i> |
| 4. Phenol-Alkohole:
<i>Salicin, Populin,</i> | 4. Ester von Phenolsäuren:
<i>Naringin, Hesperidin.</i> |
| 5. Phenol-Aldehyde:
<i>Helicin, Salinigrin,</i>
Vanillinglukosid. | c) Derivate des Naphthalins:
β -Naphtholglukosid. |
| 6. Phenol-Ketone:
<i>Picein.</i> | d) Derivate des Anthracens:
<i>Ruberythrinsäure,</i>
<i>Rubiadinglukosid,</i>
<i>Purpuringlukosid,</i>
<i>Chrysophanein,</i>
<i>Emodinglukosid,</i>
<i>Rheinglukosid,</i>
<i>Frangulin, Morindin.</i> |
| 7. Phenol-Säuren:
Salicylsäure-Glukosid,
<i>Glukogallin,</i>
Gerbsäure-Glukosid. | |
| 8. Ester von Phenolsäuren:
<i>Gaultherin, Phloridzin,</i>
<i>Glycyphyllin, Iridin.</i> | |

IV. Aglykone heterocyklisch.

- | | |
|---|--|
| a) Derivate des Xanthons:
<i>Datiscin.</i> | b) Derivate des Flavons:
<i>Apin, Fustin, Quercitrin,</i>
<i>Rutin, Xanthorhamnin.</i> |
|---|--|

B. Glykoside mit N-haltigen Aglykonen.

- a) Blausäure liefernde Glykoside.
(Nitrilglykoside.)

- | | |
|---|---|
| I. HCN-freies Aglykon aliphatisch.
<i>Phaseolunatin.</i> | II. HCN-freies Aglykon aromatisch.
<i>Mandelsäurenitrilglukosid,</i>
<i>Prulaurasin, Sambunigrin,</i>
<i>Amygdalin, Dhurrin.</i> |
|---|---|

III HCN-freies Aglykon heterocyklisch.

Lotusin.

b) Nicht Blausäure liefernde Glykoside.

I. Aglykone aliphatisch.

Harnstoffglukosid, Aminoguanidin-
glukosid, Lecithinglykoside.

II. Aglykone aromatisch.

Anilinglukosid, Phenetidinglukosid.

III. Aglykone heterocyklisch.

1. Purinderivate und Verwandte:

Coffein und Theobrominglykoside, Vicin, Convicin.

2. Indolderivate:

Indikan.

C. Glykoside mit N- und S-haltigen Aglykonen.

a) Isorhodanderivate liefernde Glykoside.

I. Aglykone aliphatisch.

Sinigrin.

II. Aglykone aromatisch.

*Glukonasturtiin, Glukotropäolin,
Sinabin.*

b) Aglykone Eiweißstoffe.

Glykoproteide?

Zur Isolierung der Glykoside aus Pflanzenteilen bedient man sich der verschiedensten Arbeitsweisen. Bei leicht kristallisierbaren Glykosiden genügt es oft, die Pflanzenteile mit Wasser oder Weingeist zu extrahieren und die Auszüge, nötigenfalls nach Entfärben mit Tierkohle, durch Einengen zur Kristallisation zu bringen. Häufig müssen aber aus den wäßrigen oder alkoholischen Auszügen die Verunreinigungen durch umständliche Reinigungsverfahren entfernt werden. Sehr oft benützt man zu diesem Zwecke Bleizuckerlösung, durch welche verunreinigende Substanzen gefällt werden. Das Filtrat wird alsdann durch Schwefelwasserstoff, Natriumphosphat oder Natriumsulfat entbleit und, nach Abstumpfung der durch Schwefelwasserstoff frei gewordenen Säure, zur Kristallisation verdunstet. In gewissen Fällen werden die Glykoside aus den Extraktionsflüssigkeiten durch Bleiessiglösung gefällt, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben. Aus dem Niederschlag werden die Glykoside durch geeignete Mittel frei gemacht. Nicht selten kommen glykosidspaltende Fermente mit den Glykosiden zusammen in Pflanzenteilen vor; in diesen Fällen wird es nötig, die Fermentwirkung zu beseitigen. Es gelingt dies

gewöhnlich durch Behandlung der zu verarbeitenden Pflanzenteile mit Alkohol oder durch längeres Erhitzen auf 70—80°.

Der Gehalt an Glykosiden schwankt in den Pflanzen während der Vegetation und ist auch in den verschiedenen Organen der Pflanze wechselnd¹⁾. Nach ihrer physiologischen Bedeutung werden die Glykoside als ausnutzbare Produkte der Zelltätigkeit, die wichtige Bau- und Reservestoffe darstellen, aufgefaßt²⁾.

Die Wirkung der Glykoside ist meist verschieden von derjenigen der Spaltungsprodukte. Gewöhnlich wirken die Glykoside intensiver als der nicht zuckerartige Spaltling derselben³⁾. Die Wirkung des Glykosides kann aber auch von derjenigen des Spaltungsproduktes wesentlich verschieden sein⁴⁾.

Synthetisch ist eine Reihe von Glykosiden erhalten worden durch Einwirkung von Acetochlorhydrose (s. S. 415), auf Alkaliverbindungen von Phenolen und durch Kondensation verschiedener Alkohole mit Zuckerarten mittels Salzsäure.

Folia Uvae Ursi.

Arctostaphylos Uva Ursi *Spr.* (*Arbutus uva ursi* *L.*) — Ericaceae
— Arbutioideae — Arbuteae.

Bestandteile: Arbutin, Methylarbutin, Urson, Gerbstoff, Gallussäure (s. b. Gallae).

— *Arbutin*⁵⁾, $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, kristallisiert in farblosen, seiden-glänzenden, bitterschmeckenden Nadeln, welche wasserfrei bei 187°

¹⁾ Für den Nachweis der durch Emulsin spaltbaren Glykoside in Pflanzenteilen ist von Bourquelot (*Journ. d. Pharm. et d. Chim.* [6] **23** (1906) 369; *Jahresb. d. Pharm.* **41** (1906) 324) ein Verfahren ausgearbeitet worden.

Zum mikrochemischen Nachweis von Glykosiden soll nach Tunmann (*Pharm. Centralhalle* **29** (1908) 305) Chlorzinkjod wertvolle Dienste leisten. Über den mikrochemischen Nachweis von Saponinen siehe Combes, *Compt. rend.* **145** (1907) 1431; *Journ. d. Pharm. et d. Chim.* [6] **27** (1908) 247.

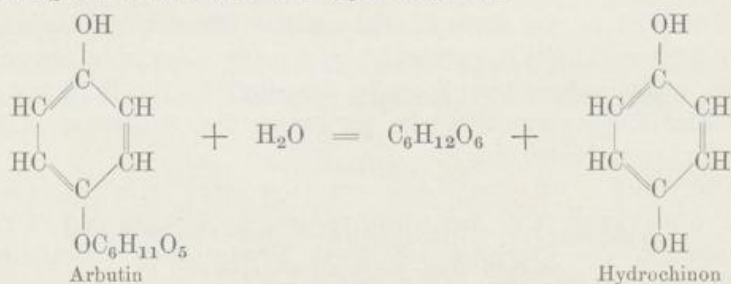
²⁾ Tunmann, *Pharm. Centralhalle* **48** (1907) 102; Weevers, *Pharm. Weekbl.* **1902**, No. 48; *Jahresb. d. Pharm.* **37** (1902) 392; Russel, *Compt. rend.* **139** (1904) 1230; *Jahresb. d. Pharm.* **40** (1905) 383.

³⁾ Fränkel, *Die Arzneimittel-Synthese* Berlin 1906, S. 656; vgl. Tschirch, *Ber. d. d. pharm. Gesellsch.* **8** (1898) 174.

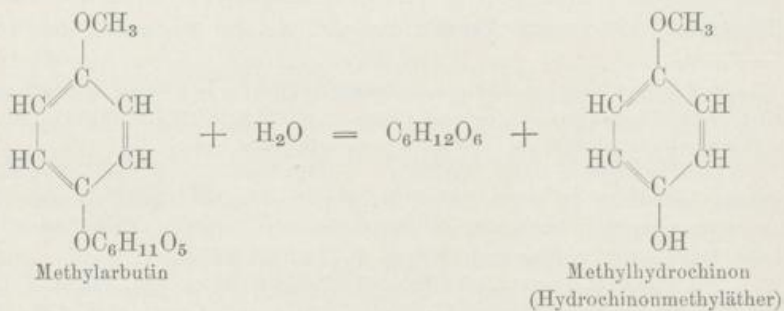
⁴⁾ Digitalin ist ein Herzgift, das daraus abgespaltene Digitaliresin ist ein Krampfgift (Fränkel, l. c.).

⁵⁾ Kawalier, *A.* **82** (1852) 241; **84** (1852) 356. Arbutin kommt in zahlreichen Ericaceen vor, es ist identisch mit dem Vaccinin aus *Vaccinium Vitis Idaea*. Maisch, *Americ. Journ. Pharm.* **46** (1874) 314; Strecker, *A.* **107** (1858) 228;

schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, wenig löslich in Äther und in kaltem Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert neutral, ist linksdrehend und wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure wird aus Arbutin Chinon und Ameisensäure gebildet, durch Emulsin oder verdünnte Säuren wird es zerlegt in d-Glukose und Hydrochinon:



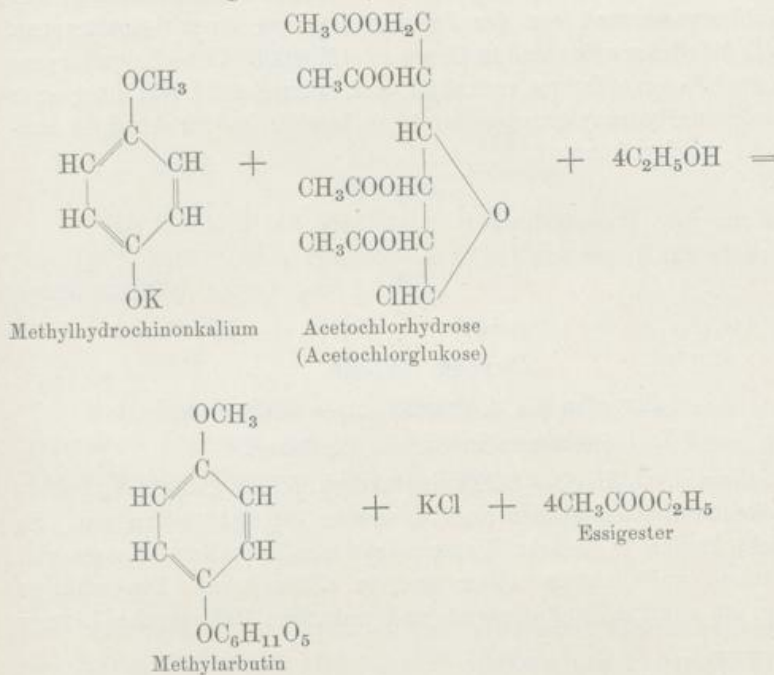
*Methylarbutin*¹⁾, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$, begleitet das Arbutin in den meisten arbutinhaltigen Pflanzen. Es kristallisiert in farblosen, seidenglänzenden, bitterschmeckenden Nadeln vom Schmelzpunkt 175—176° und ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Äther wenig löslich. Durch Eisenchlorid wird die wäßrige Lösung nicht gebläut. Emulsin und verdünnte Säuren bewirken die Spaltung in Methylhydrochinon und Glukose:



Zwenger und Himmelmann, A. 129 (1864) 207; Schiff, A. 154 (1870) 237; A. 206 (1881) 159. Hlasiwetz und Habermann, A. 177 (1875) 334; Habermann, Monatsh. f. Chem. 4 (1883) 753; Vulpius, Arch. d. Pharm. 223 (1885) 432. Schunck und Marchlewski, A. 278 (1894) 354. Bourquelot und Hérissé, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 27 (1908) 421. Fichtenholz, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 28 (1908) 255.

¹⁾ Schiff, A. 206 (1881) 159; A. 221 (1883) 365.

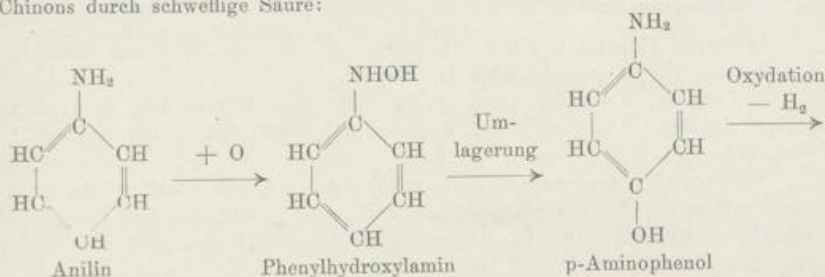
Synthetisch ¹⁾ kann Methylarbutin gewonnen werden durch Methylieren des Arbutins in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Kalilauge oder durch Einwirkung von Acetochlorhydröse ²⁾ auf eine alkoholische Lösung von Methylhydrochinonkalium ³⁾:



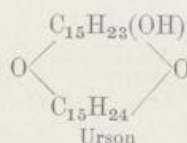
¹⁾ Schiff, B. 15 (1882) 1841, Michael, B. 14 (1881) 2097.

²⁾ Acetochlorhydröse entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glukose oder von flüssigem Chlorwasserstoff auf Pentacetylglucose (Fischer und Frankland-Armstrong B. 34 (1901) 2885).

³⁾ Methylhydrochinon wird dargestellt durch Methylieren von Hydrochinon mit Jodmethyl und Kalilauge. Hydrochinon selbst kann dargestellt werden durch Oxydation von Anilin mit Chromsäuregemisch und Reduktion des entstandenen Chinons durch schweflige Säure:



— *Urson*¹⁾, $C_{30}H_{48}O_3$, kristallisiert in feinen, nadelförmigen Kristallen, welche bei 265° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, leicht löslich in der Wärme in Toluol und Xylol. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$. Möglicherweise sind im Urson zwei Moleküle dieses Sesquiterpens durch zwei Sauerstoffatome verknüpft, was, unter Berücksichtigung einer vorhandenen Hydroxylgruppe, durch nachstehendes Strukturbild ausgedrückt werden könnte:

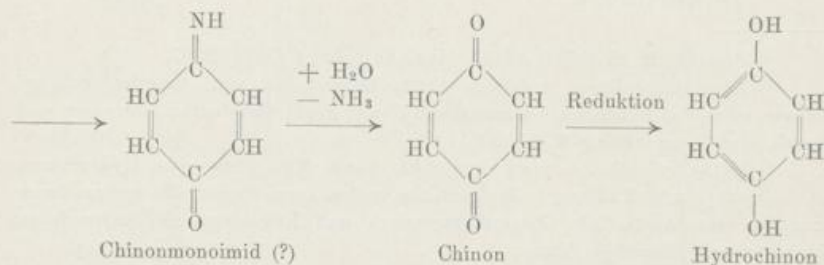


Cortex Salicis.

Salix alba L., *S. fragilis* L. — Salicaceae.

Bestandteile: Salicin, Gerbstoff.

— *Salicin*²⁾, $C_{13}H_{18}O_7$ (Saligeninglukose), bildet glänzende, bitter-schmeckende Blättchen oder Nadeln, welche bei 201° schmelzen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther und in Chloroform. Die wäßrige Lösung ist neutral, linksdrehend und reduziert Fehlingsche Lösung

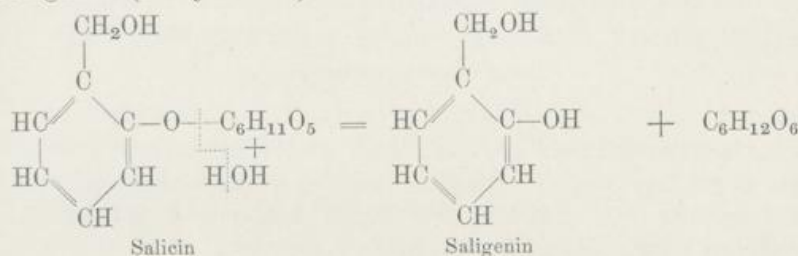


¹⁾ Gintl, Monatsh. f. Chem. **14** (1893) 255. Jahresh. d. Pharm. **1893** 94. Hirschsohn, Chem. Centralbl. 1903 II, 1026.

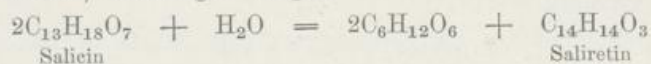
²⁾ Leroux, Ann. chim. phys. (2) **43** (1830) 440. Piria, Ann. chim. phys. (2) **49** (1838) 281. Schmidt, Arch. d. Pharm. **235** (1897) 536. Visser, Arch. d. Pharm. **235** (1897) 544.

Salicin ist in den meisten *Salix*- und *Populus*-Arten enthalten. In *Salix cinerea* soll neben dem Salicin noch ein anderes Glykosid, das Salicinerein, $C_{18}H_{26}O_7$, vorkommen. Die Spaltungsprodukte dieses Glykosids sind aber nicht näher bekannt (Jacoby, Dissert. Dorpat. 1890).

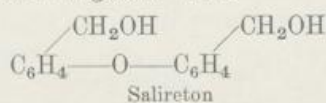
nicht. Durch Ptyalin oder Emulsin (s. S. 406) wird Salicin zerlegt in Saligenin (Salicylalkohol) und Glukose:



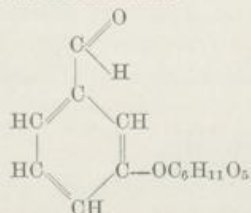
Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren¹⁾ oder mit Wasser auf 150° wird Salicin gespalten in Glukose und Saliretin, einen gelblichweißen, harzartigen Körper:



Saliretin²⁾ geht beim Erhitzen mit Glycerin auf 100° in Salireton (farblose, bei 121,5° schmelzende Nadeln) über, das als Anhydrid des Saligenins aufgefaßt wird:



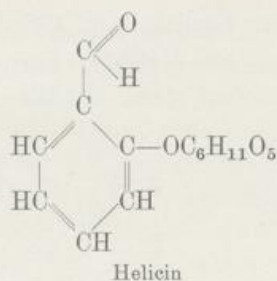
Bei vorsichtiger Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus Salicin das, durch Hydrolyse in Glukose und Salicylaldehyd zerfallende, Helicin³⁾, welches die Struktur



¹⁾ Über die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Salicins durch Säuren vgl. Noyes und Hall, Zeitschrift f. phys. Chem. 18 240.

²⁾ Voswinkel, B. d. d. pharm. Gesellsch. 10 (1900) 31.

³⁾ van Waveren, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 561. Ein dem Helicin isomeres Glukosid, das Salinigrin, wurde von Jowett und Potter in der Rinde von *Salix discolor* Mühlb. aufgefunden. (Proc. chem. Soc. 16 (1900) 89; Chem. Centralbl. 1902 II, 803.) Bei der Hydrolyse liefert es Meta-oxybenzaldehyd und Glukose und besitzt demnach die Konstitution:

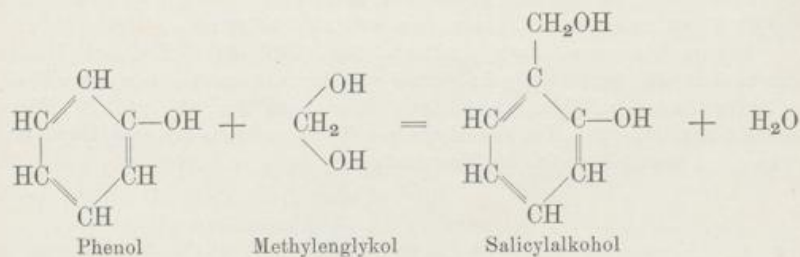


besitzt.

Synthetisch¹⁾ wird Helicin dargestellt durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Acetochlorhydrose (s. S. 415) und Salicylaldehyd-kalium. Aus Helicin kann durch Reduktion mit Natriumamalgam Salicin gewonnen werden²⁾.

Durch Oxydation mit Permanganat wird Salicin in Glukosalicylsäure übergeführt, durch Chromsäuremischung wird es zu Salicylaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure oxydiert. Mit Benzoësäureanhydrid bildet es eine Benzoylverbindung, welche identisch ist mit dem, in der Rinde und den Blättern von *Populus tremula* und anderen Pappelarten aufgefundenen Populin.

Saligenin, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ (Salicylalkohol, o-Oxybenzylalkohol), bildet glänzende, bei 82° schmelzende und bei 100° sublimierende Tafeln. Es kann synthetisch gewonnen werden durch Reduktion von Salicylaldehyd mit naszierendem Wasserstoff oder durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol in alkalischer Lösung³⁾. Bei der Annahme, daß der Formaldehyd als Methylenglykol reagiert, verläuft der Prozeß folgendermaßen:



¹⁾ Michael, **B. 15** (1882) 1922.

²⁾ Lisenko, *Zeitschr. f. Chemie* **1864**, 577.

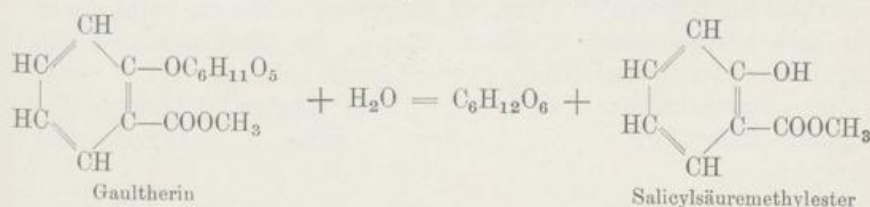
³⁾ Manasse, **B. 27** (1894) 2410.

Folia Gaultheriae.

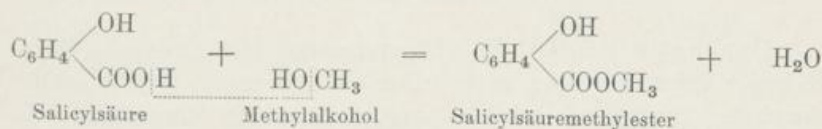
Gaultheria procumbens L. — Ericaceae — Arbutoideae — Gaultherieae.

Bestandteile: Gaultherin, Arbutin¹⁾ (s. S. 413), Ericolin, Zucker, Gaultherase (s. S. 406).

— *Gaultherin*²⁾, $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$ (Betulin), kristallisiert in farblosen, bitterschmeckenden Nadeln, die keinen deutlichen Schmelzpunkt zeigen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig und ist in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol fast unlöslich. Die wäßrige Lösung reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung. Durch Gaultherase, verdünnte Mineralsäuren und durch Barytwasser wird Gaultherin gespalten in Glukose und Salicylsäuremethylester:



— Salicylsäuremethylester (Wintergrünöl)³⁾ bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 220° und dem spezifischen Gewicht 1,1819 (16°). Er kann künstlich dargestellt werden⁴⁾ durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von Salicylsäure mit Schwefelsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Salicylsäure in Methylalkohol:



¹⁾ Droelle, Americ. Journ. Pharm. (4) 18 (1887) 229.

²⁾ Procter, Journ. prakt. Chemie 29 (1843) 467. Schneegans und Gerock, Arch. d. Pharm. 232 (1894) 437. Gaultherin findet sich auch in anderen Gaultheria-Arten (Köhler, B. 12 (1879) 246), in Betula lenta, in Spiraea Ulmaria, Monotropa Hypopitys und in einigen Polygala und Erytroxylonarten.

³⁾ Wintergrünöl enthält außer Salicylsäuremethylester noch ca. 1% andere Verbindungen, darunter Triakontan, $C_{30}H_{62}$ (Schmpt. $65,5^\circ$), und Octylenalkohol, $C_8H_{18}O$ (Sdpt. $160-165^\circ$). (Power und Kleber, Pharm. Rev. (New York) 13 (1895) 228.)

⁴⁾ Über natürlichen und künstlichen Salicylsäuremethylester siehe Dodge, Chem. Zeitg. 1907 642.

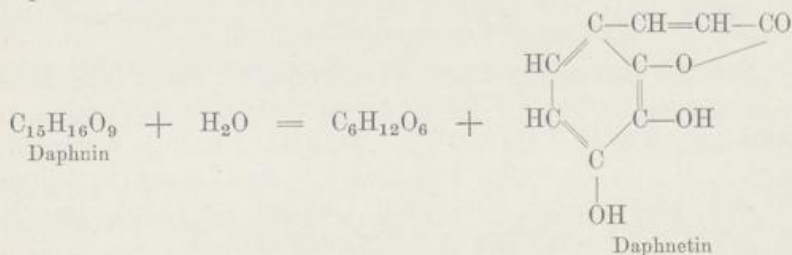
*Ericolin*¹⁾, $C_{34}H_{56}O_{21}$ (?), bildet ein braungelbes, amorphes, bitter-schmeckendes, bei 100° klebrig werdendes Harz, das beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Zucker und Ericinol ($C_{10}H_{16}O$), ein farbloses, eigentümlich riechendes Öl gespalten wird.

Cortex Mezerei.

Daphne Mezereum L. — Thymelaeaceae — Thymelaeoideae.

Bestandteile²⁾: Daphnin, Umbelliferon.

*Daphnin*³⁾, $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, kristallisiert in farblosen Nadeln, welche, wasserfrei, bei 200° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Daphnin ist unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol. In Alkalien löst es sich mit goldgelber Farbe. Die wäßrige Lösung reduziert in der Siedehitze ammoniakalische Silberlösung. Durch Emulsin oder durch verdünnte Mineralsäuren wird Daphnin gespalten in Glukose und Daphnetin:



*Daphnetin*⁴⁾, $C_9H_6O_4$ (3-4-Dioxycumarin), bildet hellgelbe, lichtbrechende Prismen, welche, unter teilweiser Zersetzung, bei 253—256° schmelzen. Synthetisch wird es dargestellt durch Einwirkung von

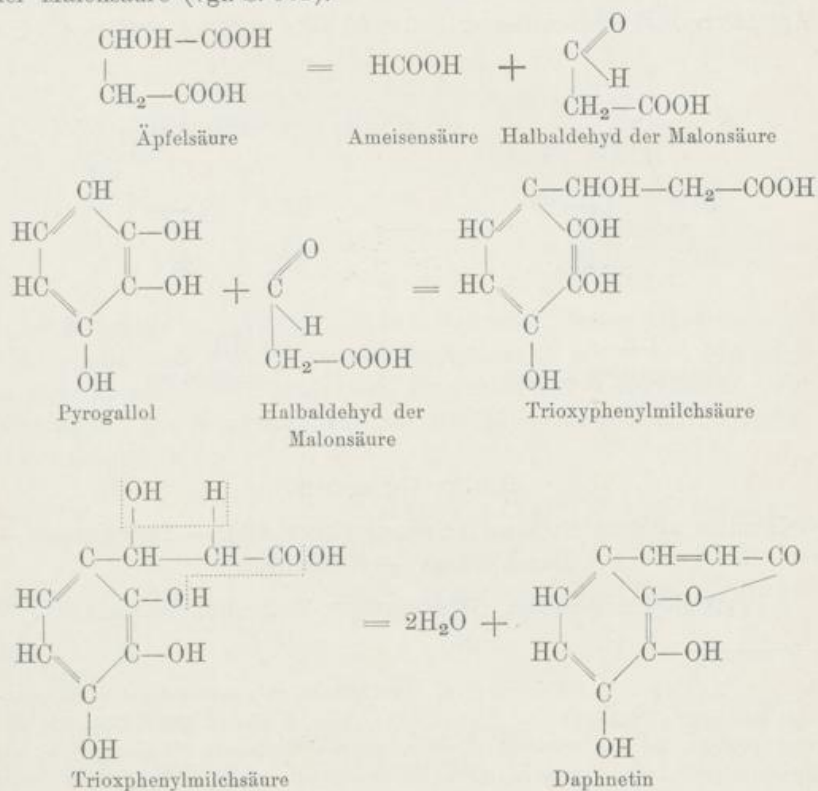
¹⁾ Rochleder und Schwarz, Sitzg.-Ber. Wien. Akad. 9 (1852) 308. Thal, B. 16 (1883) 1502. Ericolin ist ein, bei den Ericaceen weit verbreitetes Glykosid. Dieselben Spaltungsprodukte liefert Pinipikrin, ein aus den Nadeln und der Rinde von *Pinus sylvestris* und aus den grünen Teilen von *Thuya occidentalis* und *Juniperus sabina* isoliertes Glykosid.

²⁾ Als Träger der reizenden Wirkung wird ein harzartiger Körper betrachtet, der als Anhydrid der Mezereinsäure bezeichnet wurde (Buchheim, Jahresb. d. Pharm. 1873 558).

³⁾ Vauquelin, Ann. d. chim. 84 (1812) 173. Gmelin und Baer, Schweigg. J. 35 (1822) 1. Zwenger, A. 115 (1860) 1.

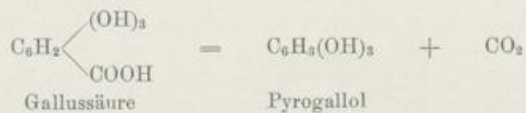
⁴⁾ Stünkel, B. 12 (1879) 109.

Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Pyrogallolaldehyd¹⁾ (vgl. S. 391) oder durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf ein molekulares Gemenge von Pyrogallol und Äpfelsäure²⁾. Dabei zerfällt die Äpfelsäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure vorerst in Ameisensäure (bzw. Kohlenoxyd und Wasser) und den Halbaldehyd der Malonsäure (vgl. S. 392):



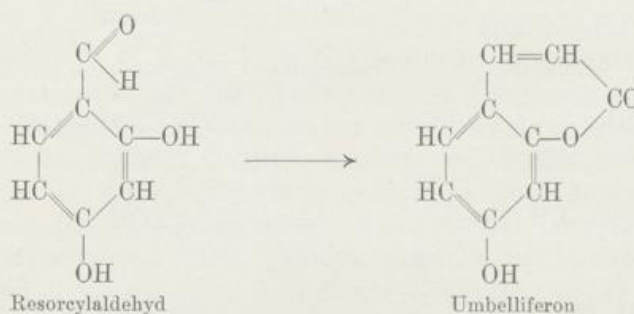
¹⁾ Gattermann und Köbner, B. 32 (1899) 287. Pyrogallolaldehyd entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas und Cyanwasserstoff auf Pyrogallol in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink. Über den Verlauf der Reaktion vgl. S. 267.

Pyrogallol erhält man aus Gallussäure (siehe bei Gallae) durch Erhitzen auf 200–210°:



²⁾ Pechmann, B. 17 (1884) 929.

— *Umbelliferon*¹⁾, $C_9H_6O_3$ (4-Oxycumarin), bildet farblose, bei 225° schmelzende Prismen, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die wäßrige Lösung zeigt, namentlich auf Zusatz von Alkali, blaue Fluoreszenz, ebenso die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Synthetisch wird es aus β -Resorecylaldehyd²⁾ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder aus Resorcin durch Behandlung mit Apfelsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhalten (vgl. S. 421):



Radix Gelsemii.

Gelsemium nitidum Michaux (G. sempervirens Ait.). — Loganiaceae —
Loganioideae — Gelsemieae.

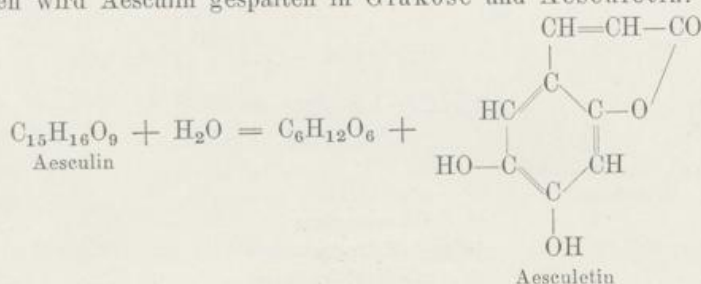
Bestandteile: Aesculin, Gelseminsäure, Gelsemin, Gelseminin³⁾.

¹⁾ Zwenger und Sommer, A. 115 (1860) 15. Umbelliferon ist im Sagapenharz enthalten (Tschirch und Hohenadel, Arch. d. Pharm. 233 (1895) 259) und wird gebildet bei der trockenen Destillation von Galbanum. Skimmetin, das Spaltungsprodukt des Skimmins, eines aus *Skimmia japonica* dargestellten Glykosides ist wahrscheinlich identisch mit Umbelliferon (Eykmán, Rec. d. Trav. chim. d. Pays-bas 1884, 204). Der Methyläther des Umbelliferons ist das Herniarin in *Herniaria hirsuta* (Barth und Herzig, Monatsh. f. Chem. 10 (1889) 161).

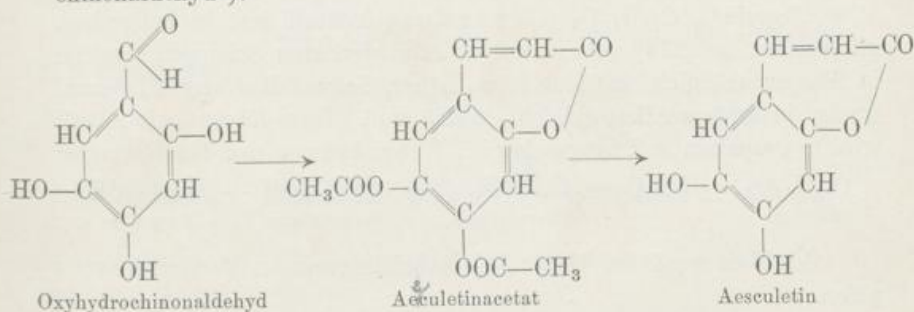
²⁾ Resorecylaldehyd wird dargestellt aus Resorcin durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Gattermann und Köbner, B. 32 (1899) 278).

³⁾ Die Kenntnis der Gelsemiumalkaloide ist noch lückenhaft. Die Angaben über die Zusammensetzung differieren und auch die Nomenklatur zeigt keine Übereinstimmung. Als Gelsemin wird sowohl die kristallinische fast ungiftige Base, als auch die amorphe, sehr giftige Base bezeichnet. Dieselben Basen werden aber auch als Gelseminin beschrieben. Über Gelseminin siehe Goeldner, B. d. d. pharm. Gesellsch. 5 (1895) 330.

*Aesculin*¹⁾, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet weiße, schwach bitter schmeckende Nadeln, welche wasserfrei bei 160° schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Wasser und in heißem Alkohol, wenig in Äther. Die wäßrige Lösung fluoresciert blau und reduziert Fehlingsche Lösung bei anhaltendem Kochen. Durch Emulsin und durch verdünnte Mineralsäuren wird Aesculin gespalten in Glukose und Aesculetin:



*Aesculetin*²⁾, $C_9H_6O_4$ (4-5-Dioxycumarin), feine, glänzende, bei 270° schmelzende Nadeln, die sich in Ammoniak mit roter, allmählich in Blau übergehender Farbe lösen, ist synthetisch³⁾ zugänglich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Oxyhydrochinonaldehyd⁴⁾:



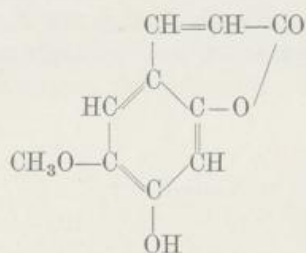
¹⁾ Sonnenschein, **B. 9** (1876) 1182. Rochleder und Schwarz, **A. 87** (1853) 186. Zwenger, **A. 90** (1854) 63. Aesculin findet sich namentlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* (Minor, *Arch. d. Pharm.* **38** (1831) 130).

²⁾ Tiemann & Will, **B. 15** (1882) 2072; **B. 16** (1883) 2106. Will und Albrecht, **B. 17** (1884) 2098.

³⁾ Gattermann und Köbner, **B. 32** (1899) 288.

⁴⁾ Oxyhydrochinonaldehyd wird gewonnen durch Sättigen einer mit Blausäure und Chlorzink versetzten ätherischen Lösung von Oxyhydrochinon mit Salzsäure (Gattermann und Köbner, **B. 32** (1899) 282) (vgl. S. 267). Oxyhydrochinon entsteht durch Eintragen von Chinon (s. S. 416) in schwefelsäurehaltiges Essigsäureanhydrid und Verseifen des gebildeten Oxyhydrochinondiacetates (Thiele, **B. 31** (1898) 1247).

— *Gelseminsäure*, $C_9H_5(CH_3)O_4$ (vgl. S. 55), kristallisiert in glänzenden blaßgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°. Durch siedende Jodwasserstoffsäure wird sie in Aesculetin übergeführt. Sie besitzt die Struktur¹⁾:



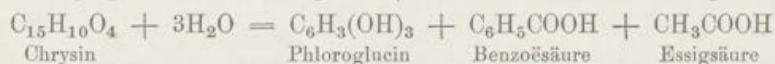
Gelseminsäure
(4-Oxy-5-Methoxycumarin)
(Aesculetinmethylläther)

Gemmae Populi.

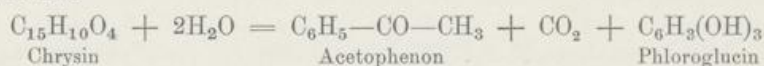
Populus nigra L. und andere Arten. — Salicaceae.

Bestandteile: Salicin (s. S. 416), Populin (s. S. 418), Chrysin, Tectochrysin, ätherisches Öl²⁾, Harz, Wachs, Gerbstoff.

— *Chrysin*³⁾, $C_{15}H_{10}O_4$ (Chrysinsäure), kristallisiert in hellgelben, glänzenden, bei 275° schmelzenden, sublimierbaren Schuppen, welche in Wasser unlöslich, in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol wenig, in heißem Alkohol leicht löslich sind. Beim Kochen mit Alkali wird es gespalten in Phloroglucin, Benzoësäure und Essigsäure:



Als Nebenreaktion bildet sich dabei in geringen Mengen Acetophenon:



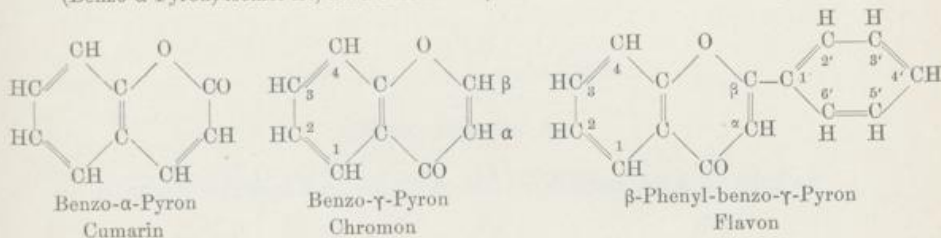
¹⁾ Schmidt, Arch. d. Pharm. 236 (1898) 324. Aesculetinmethylläther wird auch aus dem Fabianaglykotannoid, einer in den Blättern von *Fabiana imbricata* enthaltenen glykosidischen Gerbsäure abgespalten (Kunz-Krause, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 1).

²⁾ Das ätherische Öl besteht zur Hauptsache aus einem Gemenge homologer Paraffine. Fichter und Katz (B. 32 (1899) 3183) wiesen darin Humulen ($C_{15}H_{24}$) nach.

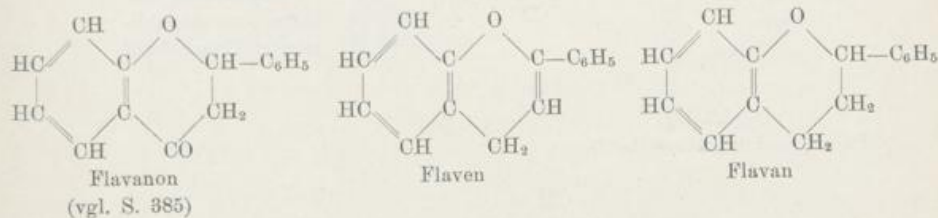
³⁾ Piccard, B. 6 (1873) 884, 1160; 7 (1874) 888, 1485; 10 (1877) 176. Kostanecki, B. 26 (1893) 2901.

Chrysin besitzt die Konstitution eines Dioxyflavons¹⁾:

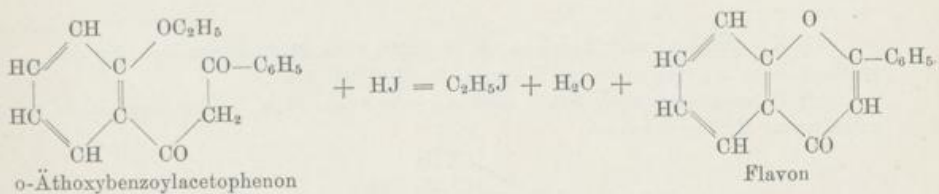
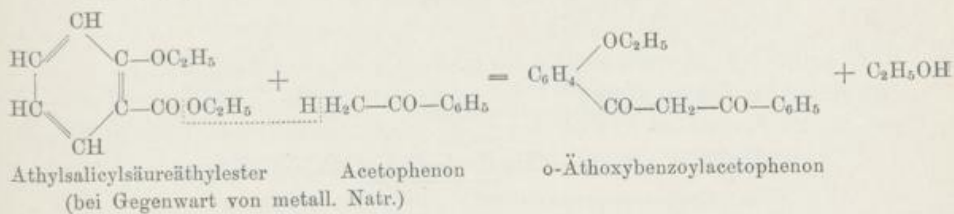
¹⁾ Das dem Chrysin und anderen gelben Pflanzenfarbstoffen zugrunde liegende Flavon leitet sich ab vom Chromon (Benzo- γ -Pyrone), welches mit dem Cumarin (Benzo- α -Pyrone) isomer ist, durch Ersatz des β -Wasserstoffatoms durch den Phenylrest.



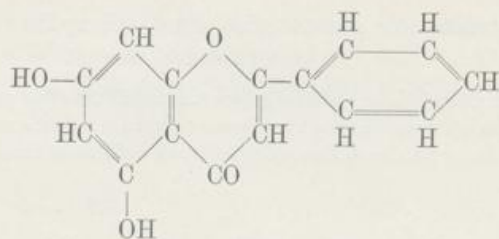
In Beziehung zum Flavon stehen:



Flavon wird nach folgenden Reaktionen erhalten (Kostanecki und Tambor, B. 33 (1900) 330):

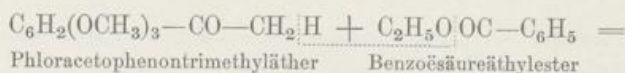
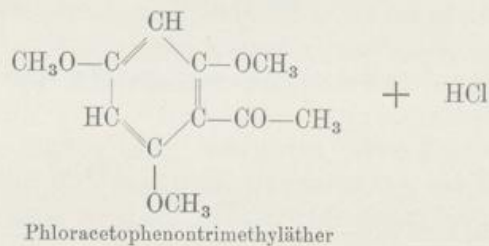
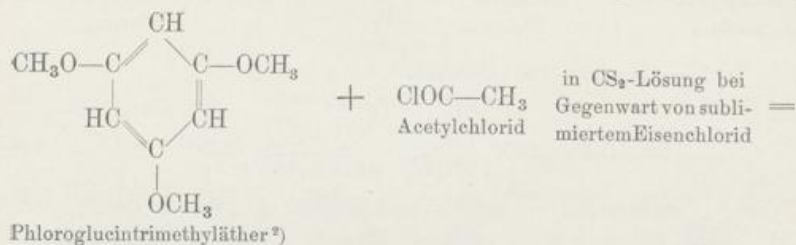


Flavon bildet farblose, bei 97° schmelzende Nadeln, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Die Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz. Andere Flavon-Synthesen siehe Feuerstein und Kostanecki, B. 31 (1898) 1757. Kostanecki und Szabrański, B. 37 (1904) 2634 (vgl. auch Anmerkung S. 385).



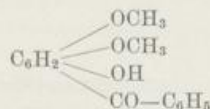
Chrysin
(1-3-Dioxyflavon)

Es kann nach folgenden Reaktionen synthetisch dargestellt werden¹⁾:



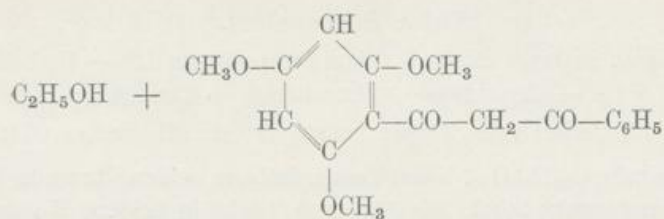
¹⁾ Kostanecki und Tambor, B. 32 (1899) 2260, 2448, eine andere Chrysin-synthese siehe Kostanecki und Lampe, B. 37 (1904) 3167.

²⁾ Phloroglucintrimethyläther wird dargestellt aus dem, in der Coto-Rinde enthaltenen, Hydrocotoïn:

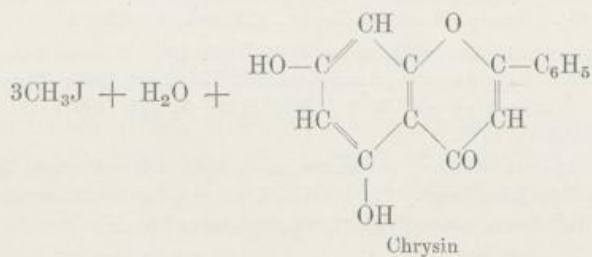
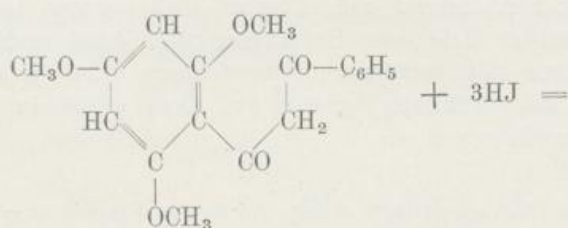


Dasselbe wird vollständig methyliert und durch Destillation mit Atznatron in Phloroglucintrimethyläther und Benzoëssäure zerlegt:



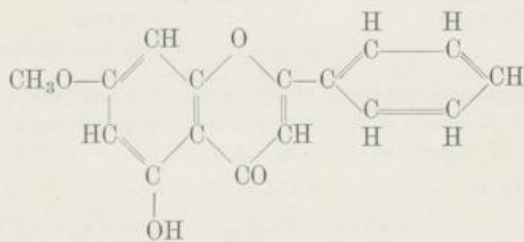


2-4-6-Trimethoxy-Benzoylacetophenon



Chrysin

Tectochrysin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (1-Oxy-3-Methoxyflavon), kristallisiert in langen, gelben Nadeln oder bildet (aus Benzol) große, schwefelgelbe Kristalle. Der Schmelzpunkt liegt bei 163° . In Benzol ist es bedeutend leichter löslich als Chrysin. Es besitzt die Struktur



Tectochrysin
(1-Oxy-3-Methoxyflavon)

und wird erhalten durch Methylierung des Chrysin mit methylalkoholischer Kalilauge und Methyljodid.

Folia Petroselini.

Petroselinum sativum *Hoffm.* (*Apium Petroselinum L.*) — Umbelliferae
— Apioideae — Ammineae — Carinae.

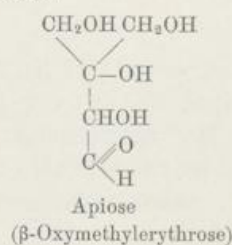
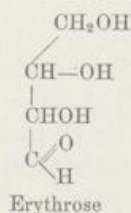
Bestandteile: Apiin, Oxyapiinmethylläther, ätherisches Öl¹⁾.

— *Apiin*²⁾, $C_{26}H_{28}O_{14}$, bildet kleine, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 228°. Es löst sich leicht in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, gar nicht in Äther. Die wäßrige Lösung ist linksdrehend und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch Emulsin, Hefe oder Hefeauszug wird Apiin nicht gespalten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zunächst in Apiose³⁾ und Glukoseapigenin und dann weiter in d-Glukose und Apigenin gespalten:

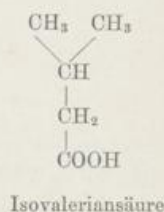
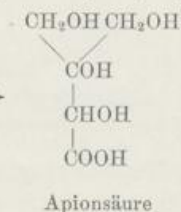
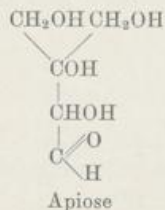
¹⁾ Das ätherische Öl (0,06—0,08% des frischen Krautes) ist grüngelb, dünnflüssig und besitzt das spezifische Gewicht 0,900—0,925. Es enthält nur sehr wenig Apiol (s. S. 365). Rump, Buchners Repert. d. Pharm. 6 (1836) 6.

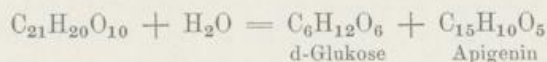
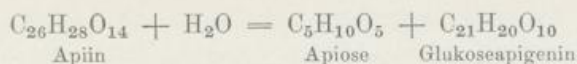
²⁾ Braconnot, Ann chim. phys. (3) 11 (1843) 250. Planta und Wallace, A. 74 (1850) 262. Lindenborn, Inaug.-Dissert., Würzburg 1867; Chem. Centralbl. 1897 I, 928. Vongerichten, B. 9 (1876) 1121; A. 318 (1901) 121. Müller, Inaug.-Dissert., Jena 1906.

³⁾ Die Apiose ist eine Pentose, welche jedoch weder Furfurol liefert, noch die Phloroglucinreaktion zeigt. Sie leitet sich ab von der Erythrose durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Oxymethylgruppe:



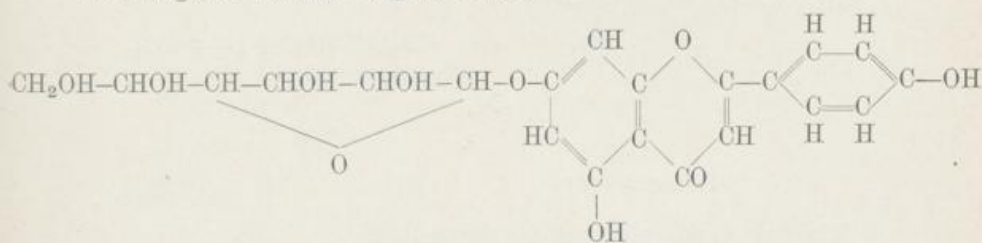
Bei der Oxydation mit Brom liefert sie Apionsäure (eine Tetraoxyvaleriansäure), die durch Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure in Isovaleriansäure übergeht (Vongerichten, A. 321 (1902) 71):





Das Apiin wird daher aufgefaßt als die Verbindung von Apigenin mit einem Disaccharid, das aus Apiose (β -Oxymethylerythrose) und d-Glukose zusammengesetzt ist (Apioseglukoseapigenin).

Dem, bei der Hydrolyse primär entstehenden, Glukoseapigenin wird folgende Struktur zugeschrieben:

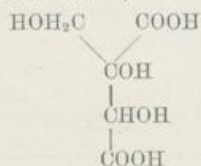


Glukoseapigenin

Es bildet ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches durch Hefe nicht gespalten wird, dagegen leicht durch Emulsin.

Durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge entsteht aus Glukoseapigenin Glukosephloroglucin, p-Oxyacetophenon und Kohlensäure¹⁾.

Durch Salpetersäure entsteht sowohl aus Apiose, als auch aus Apionsäure eine, den Trioxylglutarsäuren isomere Säure,

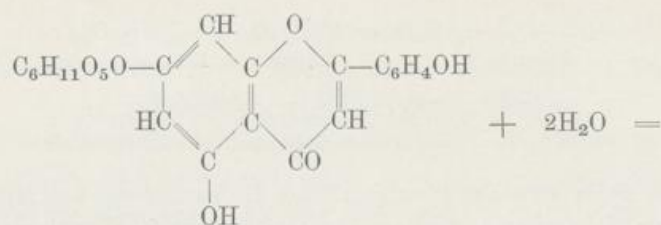


die bei weiterer Oxydation mit Silberoxyd Glykolsäure

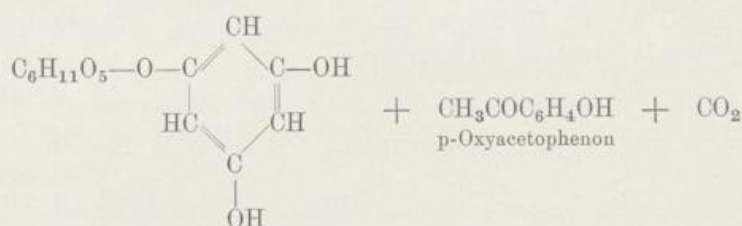


liefert. Vongerichten und Müller, B. 39 (1906) 235.

¹⁾ Vongerichten und Müller, B. 39 (1906) 241. Bei dieser Spaltung wird Glukosephloroglucin z. T. weiter zerlegt in Phloroglucin und β -Glukosan, das aus Essigäther, Alkohol oder Aceton in großen, farblosen, rhombischen Tafeln und Prismen vom Schmelzpunkt 177—178° kristallisiert. Für das β -Glukosan ist die Formel



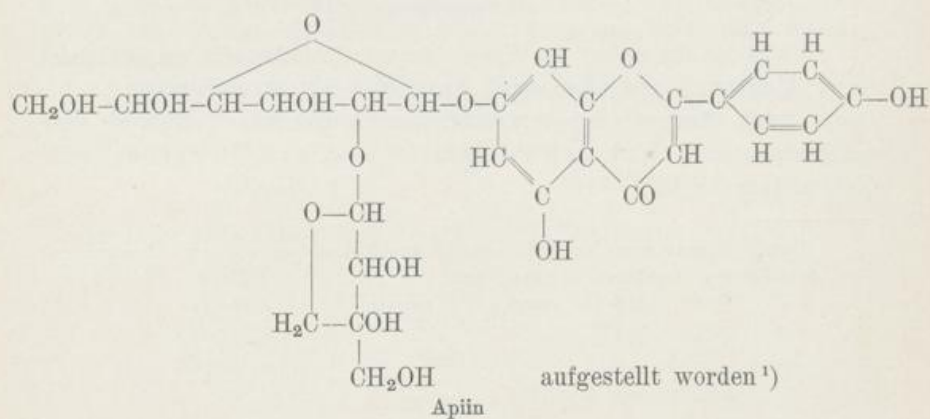
Glukoseapigenin



p-Oxyacetophenon

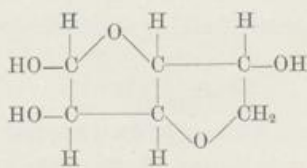
Glukosephloroglucin

Für das Apiin selbst ist das Formelbild



Apiin

aufgestellt worden¹⁾

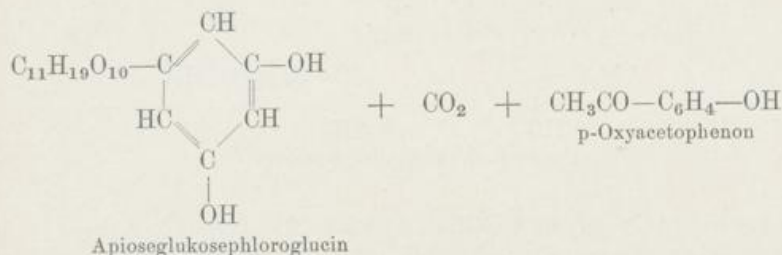
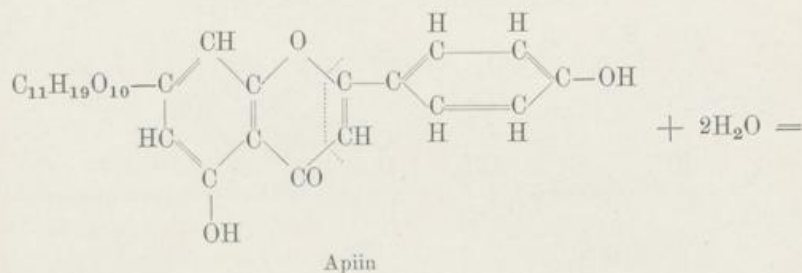


β-Glukosan

aufgestellt worden. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es aufgespalten in d-Glukose.

¹⁾ Vongerichten, A. 321 (1902) 73.

Durch 3- bis 4stündiges Kochen mit konzentrierter (25 %) Natronlauge spaltet sich Apiin glatt in p-Oxyacetophenon, Kohlensäure und in ein Glykosid des Phloroglucins — das Apioseglukosephloroglucin, in dem der Zuckerrest des Apiins unversehrt erhalten geblieben ist:



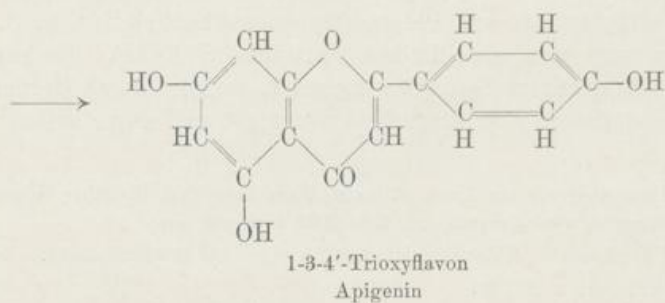
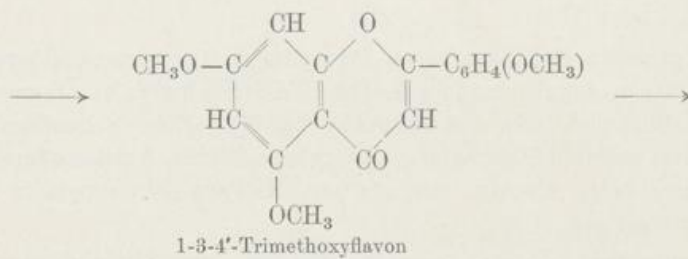
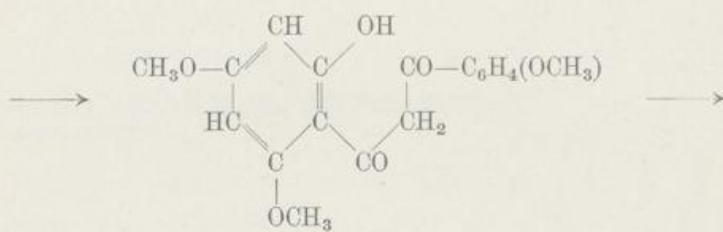
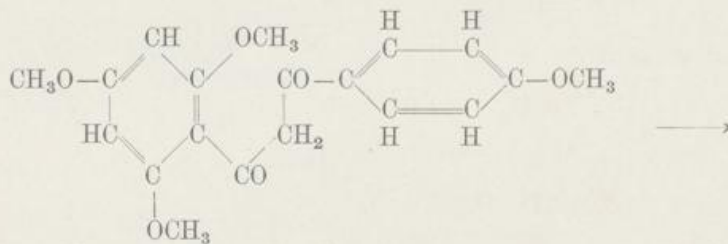
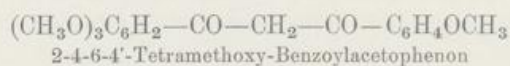
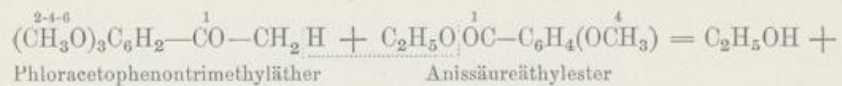
Apigenin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (1-3-4'-Trioxyflavon, Oxychrysin), bildet gelblich weiße, in Alkohol und in heißem Wasser schwer, in Äther nicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 347° ¹⁾. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloroglucin, p-Oxybenzoesäure, Ameisensäure und Oxalsäure, beim Kochen mit starker Kalilauge Phloroglucin und p-Oxyacetophenon.

Synthetisch²⁾ wird Apigenin erhalten durch Einwirkung von Anissäureäthylester³⁾ auf Phloracetophenontrimethyläther (s. S. 426) bei Gegenwart von metallischem Natrium (in Xylol). Es entsteht 2-4-6-4'-Tetramethoxy-Benzoylacetophenon, welches durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zum Ringschluß veranlaßt und entmethyliert wird:

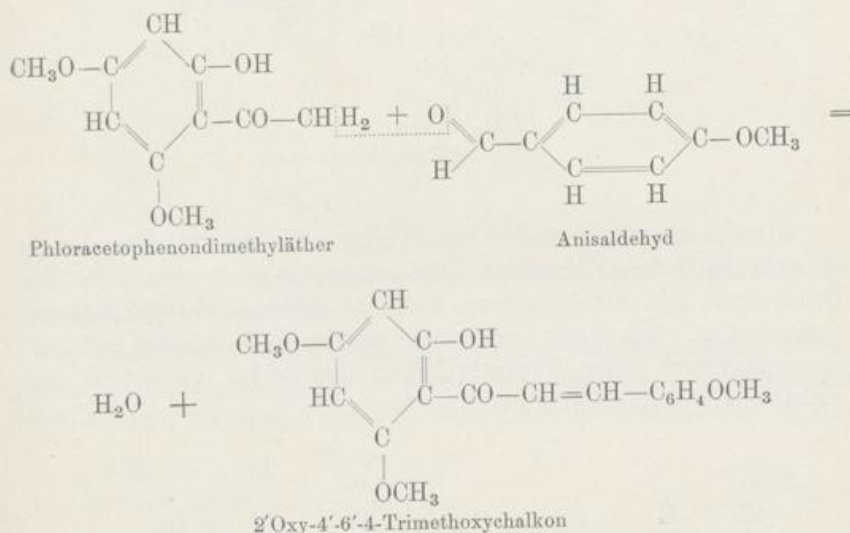
¹⁾ Dem Apigenin aus Apiin ist meist etwas Luteolinmethyläther beigemengt, der Schmelzpunkt wird dadurch auf $292-295^\circ$ herabgedrückt.

²⁾ Czajkowski, Kostanecki und Tambor, **B. 33** (1900) 1988.

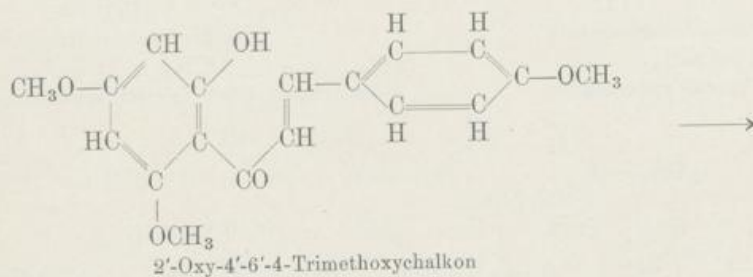
³⁾ Anissäure s. S. 338.



Nach einer anderen Synthese werden Phloracetophenondimethyläther¹⁾ und Anisaldehyd²⁾ in alkoholischer Lösung mittels Natronlauge zu 2'-Oxy-4'-6'-4-Trimethoxychalkon³⁾ kondensiert⁴⁾:



Diese Verbindung wird durch Kochen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in 1-3-4'-Trimethoxyflavanon umgewandelt⁵⁾:



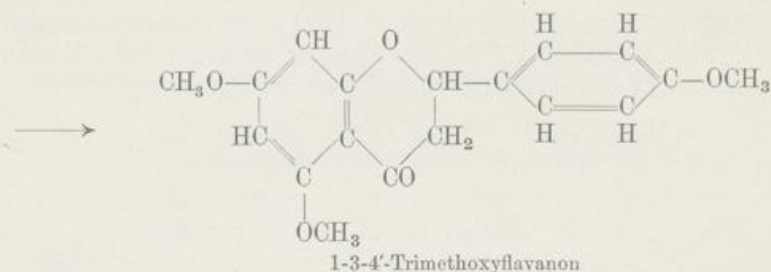
¹⁾ Aus Phloroglucintrimethyläther (s. S. 426) durch halbstündiges Erhitzen auf 110° mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid. (Friedländer und Schnell, **B. 30** (1897) 2152; Kostanecki und Tambor, **B. 32** (1899) 2262.)

²⁾ Anisaldehyd entsteht durch Oxydation des Anethols mit verdünnter Salpetersäure (s. S. 333).

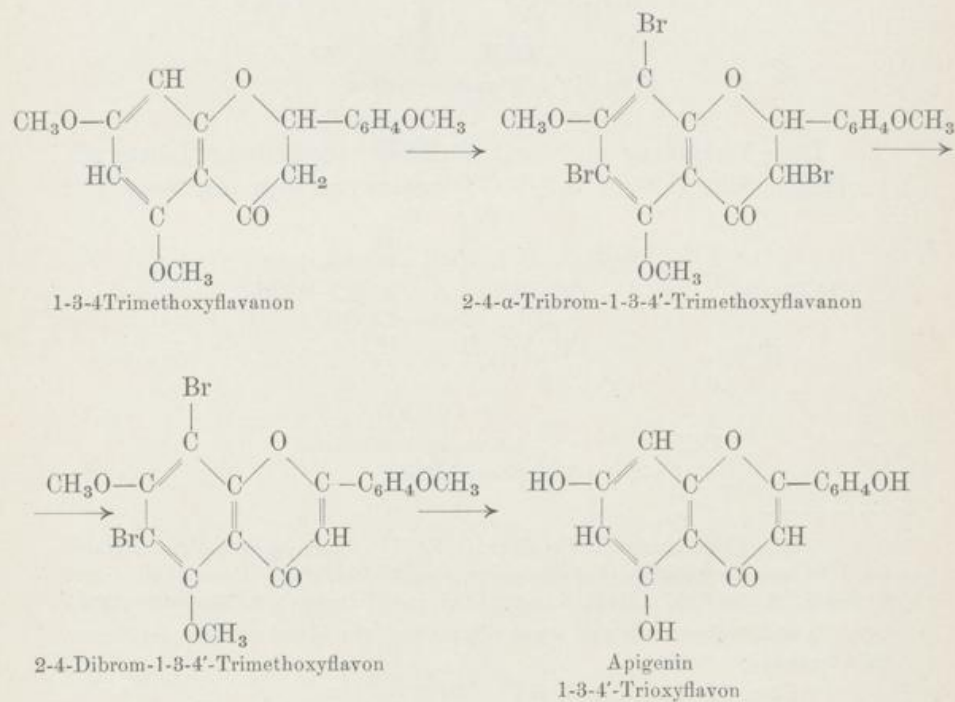
³⁾ Über Chalkon siehe S. 385.

⁴⁾ Kostanecki und Tambor, **B. 37** (1904) 792.

⁵⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, **B. 37** (1904) 2096.

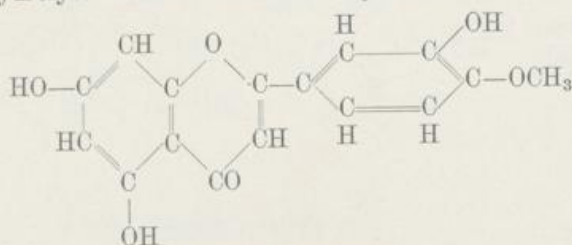


Durch Bromieren des Trimethoxyflavanons in Chloroformlösung entsteht das 2-4- α -Tribrom-1-3-4'-Trimethoxyflavanon, welches bei der Behandlung mit alkoholischem Kali 2-4-Dibrom-1-3-4'-Trimethoxyflavon liefert. Aus dieser Verbindung entsteht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Rücksubstitution der beiden Bromatome und vollständiger Entmethylierung Apigenin ¹⁾:



¹⁾ Breger und Kostanecki, B. 38 (1905) 934.

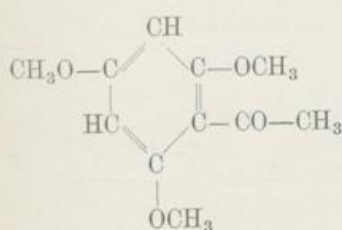
*Oxyapinmethyläther*¹⁾, $C_{27}H_{30}O_{15}$, ist dem Apiin analog konstituiert.
Bei der Hydrolyse entsteht Luteolinmethyläther,



Luteolinmethyläther

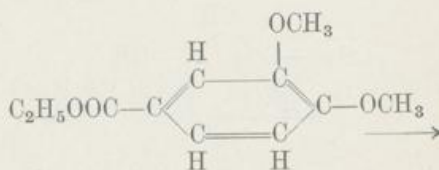
der bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung der Methylgruppe in Luteolin übergeht.

Luteolin²⁾, $C_{15}H_{10}O_6$ (Oxyapigenin, Dioxychrysin, 1-3'-4'-Tetraoxyflavon), bildet blaßgelbe, seidengänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 328—329,5°. Es ist nach folgenden Reaktionen synthetisch darstellbar³⁾:

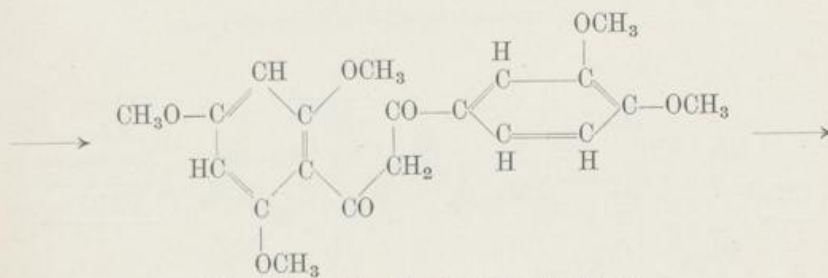


Phloracetophenontrimethyläther

Eintragen von
Na in das
geschmolzene
Gemenge



Veratruensäureäthylester

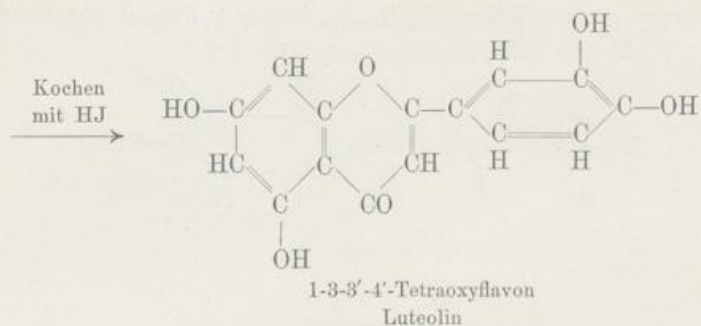


2-4-6-3'-4'-Pentamethoxybenzoylacetophenon

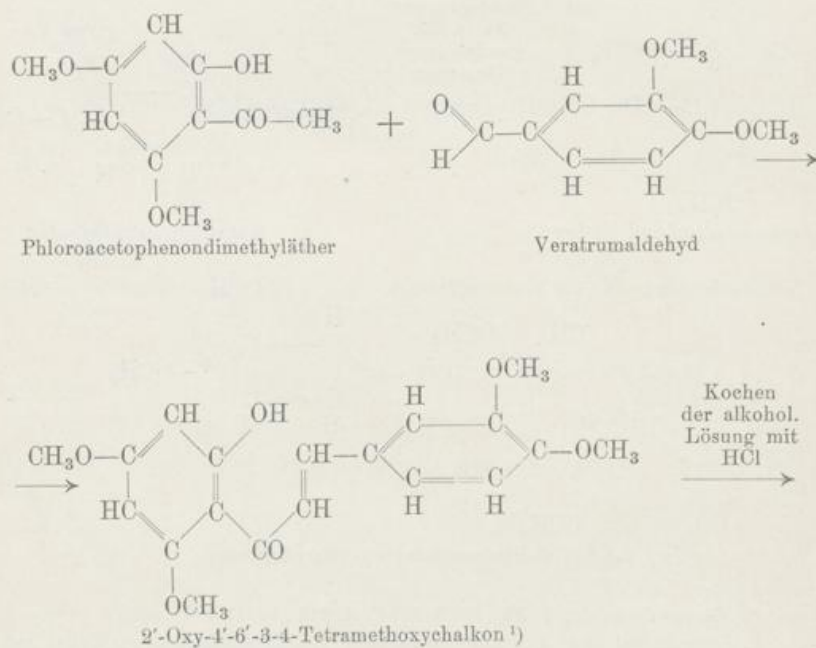
¹⁾ Vongerichten, B. 33 (1900) 2334; A. 318 (1901) 121.

²⁾ Luteolin ist der färbende Bestandteil von *Reseda luteola* (Wau); mit Luteolin identisch ist das Digitoflavin der Blätter von *Digitalis purpurea* (Fleischer, B. 32 (1899) 1184).

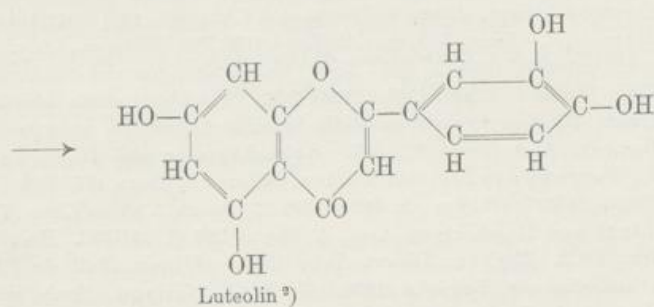
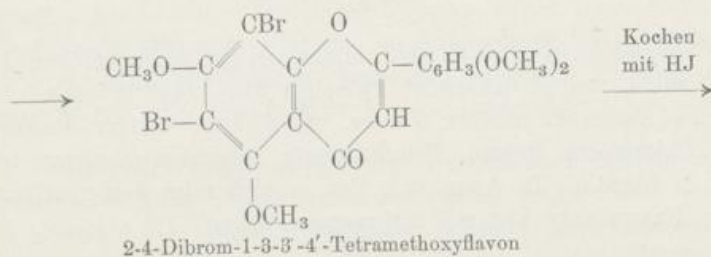
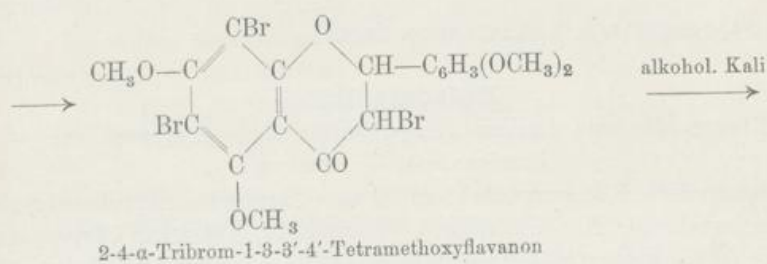
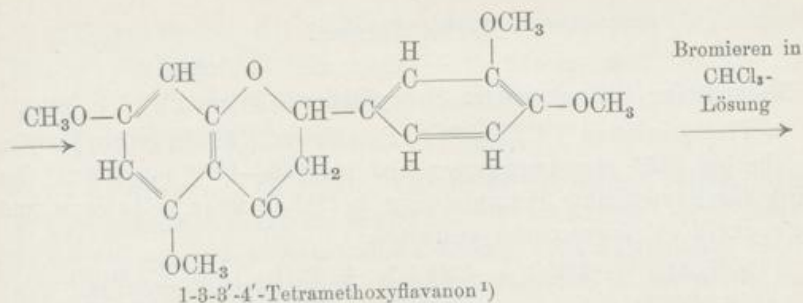
³⁾ Kostanecki, Różycki und Tambor, B. 33 (1900) 3410. Diller und Kostanecki, B. 34 (1901) 1449.



Die Synthese des Luteolins ist auch auf folgendem Wege durchgeführt worden:



¹⁾ Kostanecki und Tambor, B. 37 (1904) 793.



¹⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 37 (1904) 1403. Durch Nitrosieren dieses Flavanons, Kochen der entstandenen Isonitrosoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Entmethylierung mittels Jodwasserstoffsäure entsteht Quercetin (1-3-3'-4'-Tetraoxyflavonol).

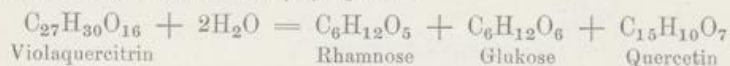
²⁾ Fainberg und Kostanecki, B. 37 (1904) 2625.

Herba Jaceae.

Viola tricolor L. — Violaceae — Violeae.

Bestandteile: Violaquercitrin, Salicylsäuremethylester¹⁾ (s. S. 419).

— *Violaquercitrin*²⁾, $C_{27}H_{30}O_{16}$, kristallisiert in feinen gelben Nadeln, welche bei 185° zusammensintern und bei 188—190° schmelzen. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure in Rhamnose, Glukose und Quercetin (*Violaquercetin*) gespalten.



Quercetin s. b. Cort. Querc. tinct.

Rhizoma Rhei.

Rheum officinale Baillon, *Rh. palmatum* L. — Polygonaceae —
Rumicoideae — Rumiceae.

Bestandteile³⁾: Rheopurgarin (besteht aus: Chrysophanein, Rheochrysin, Emodinglykosid, Rheinglykosid⁴⁾, Glukogallin, Tetrarin, Chrysophansäure (s. b. Chrysarobin), Emodin (s. S. 443), Isoemodin, Rheïn, Catechin (s. S. 475).

— *Chrysophanein*⁵⁾, $C_{21}H_{20}O_9$, bildet geruch- und geschmacklose gelbe Nadeln, welche undeutlich zwischen 242—249° schmelzen. Es ist wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, wenig löslich in Eisessig, leicht löslich in Pyridin. In Ammoniak löst es sich sehr wenig, mit roter Farbe. Natronlauge löst mit rotbrauner Farbe.

¹⁾ Desmouillères, Journ. d. Pharm. et d. Chim. VI, 19 (1904) 121.

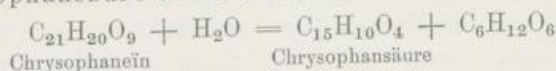
²⁾ Mandelin, Pharm. Zeitsch. f. Rußland 1883 329. Wachs, Dissert. Dorpat 1893, Chem. Centralbl. 1894 I, 50. Nach Untersuchungen von Schmidt und Wunderlich (Arch. d. Pharm. 246 (1908) 224) ist Violaquercitrin identisch mit Rutin und wird daher auch als Viola-Rutin bezeichnet.

³⁾ Geiger, A. 9 (1834) 91, 304. Schloßberger und Döpping, A. 50 (1844) 196. Warren de la Rue und Müller, Jahresb. d. Chem. 1857 516. Kubly, Arch. d. Pharm. 1868 7. Hesse, A. 309 (1899) 32; Journ. f. prakt. Chem. 77 (1908) 383. Tschirch und Heuberger, Arch. d. Pharm. 240 (1902) 596. Heuberger, Dissert. Bern 1902. Eijken, Dissert. Bern 1904. Gilson, Bull. de l'Academ. royale de médecine de Belgique 1902 (27. XII). Gilson, Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Therap. 14 (1905) 256. Tschirch und Edner, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 139. Edner, Dissert. Bern 1907. Tschirch, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 680.

⁴⁾ Die Glykoside des Emodins und des Rheïns sind noch nicht rein dargestellt worden.

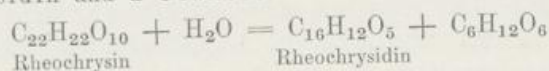
⁵⁾ Gilson, Arch. internation. de Pharmacodyn. et de Therap. 14 (1905) 487.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren spaltet sich Chrysophanein in Chrysophansäure und d-Glukose:



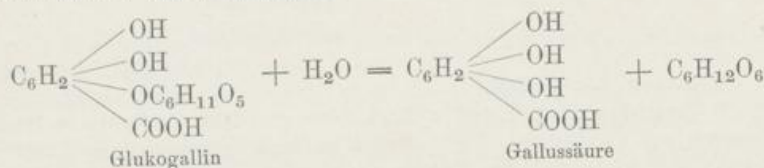
*Rheochrysin*¹⁾, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, kristallisiert in kleinen gelben, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche bei 204° schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser. Mit Natronlauge färbt es sich rot, ohne sich zu lösen, in Sodalösung und in Ammoniak ist es unlöslich.

Verdünnte Säuren zerlegen beim Kochen das Rheochrysin in Rheochrysidin und d-Glukose:



Rheochrysidin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$, kristallisiert aus Benzol in kleinen hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 206—207°. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Aceton, wenig löslich in Essigäther, Eisessig, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, leicht löslich in Pyridin. In Natronlauge löst es sich schwer und ist in Sodalösung und in Ammoniak unlöslich. Durch Jodwasserstoffsäure läßt sich eine Methoxylgruppe nachweisen.

*Glukogallin*²⁾, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$, kristallisiert aus Methylalkohol in weißen, kleinen Kristallen, welche unter Zersetzung gegen 200° schmelzen. Das Glukosid ist löslich in 80%igem Alkohol, Methylalkohol und in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, Aceton und Essigäther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. In kaustischen Alkalien ist es mit rotbrauner, in Sodalösung mit gelbbrauner und in Ammoniak mit roter Farbe löslich. Mit Eisenchlorid entsteht eine blauschwarze Färbung. Die Hydrolyse mit verdünnten Säuren liefert Gallussäure und d-Glukose:



¹⁾ Gilson. l. c. 491.

²⁾ Gilson, Extrait du Bulletin de l'Academ. royale de médecine de Belgique, Séance du 27. décembre 1902 16.

— *Tetrarin*¹⁾, $C_{32}H_{32}O_{12}$, bildet weiße mikroskopische Nadeln, welche unter Zersetzung gegen 204—205° schmelzen. Es löst sich leicht in 80%igem Alkohol, in Methylalkohol und in Aceton, in Sodalösung und in Ammoniak. Weniger leicht löslich ist es in absolutem Alkohol und in Essigäther. In Wasser, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther ist es unlöslich.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird es zerlegt in Rheosmin, Zimmtsäure, Gallussäure (s. b. Gallae) und d-Glukose:

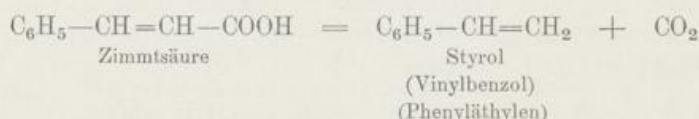
$$C_{32}H_{32}O_{12} + 3H_2O = C_7H_6O_5 + C_9H_8O_2 + C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_{12}O_6$$

Tetrarin Gallussäure Zimmtsäure Rheosmin

Rheosmin, $C_{10}H_{12}O_2$, kristallisiert in feinen, seidenartigen, weißen Nadeln, welche bei 79,5° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen destillieren. Rheosmin löst sich sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Äther, weniger leicht in Benzol und ist unlöslich in Petroläther und in Lösungen von Alkalikarbonaten. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, in heißem Wasser löst es sich etwas und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in Tropfen, die später in farblose, durchsichtige Nadeln übergehen, aus. In kaustischen Alkalien löst sich Rheosmin leicht.

Rheosmin enthält eine Aldehydgruppe. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung, liefert mit Natriumbisulfit eine kristallisierende Verbindung, mit Hydroxylamin entsteht ein in weißen, glänzenden Blättchen kristallisierendes Oxim.

— Zimmtsäure²⁾, $C_9H_8O_2$ (β-Phenylacrylsäure), kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln, aus Alkohol in dicken, rhombischen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 133°, der Siedepunkt bei 300°. Bei langsamer Destillation zerfällt Zimmtsäure in Styrol und Kohlensäure:



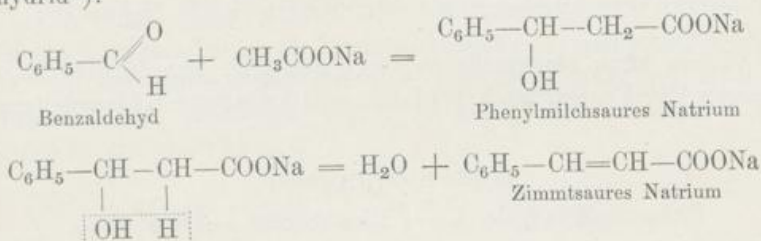
¹⁾ Gilson, l. c. S. 29 ff.

²⁾ Zimmtsäure ist z. T. frei, z. T. in Form von Estern enthalten im Storax, Tolubalsam und Perubalsam. Sie findet sich in der Sumatrabenzoë, im Kraut von *Scrophularia nodosa*, in den Blättern von *Globularia alypum*, *G. vulgaris*, *Eukianthus japonicus* und als Spaltungsprodukt gewisser Nebenalkaloide in den Cocablättern (s. S. 62).

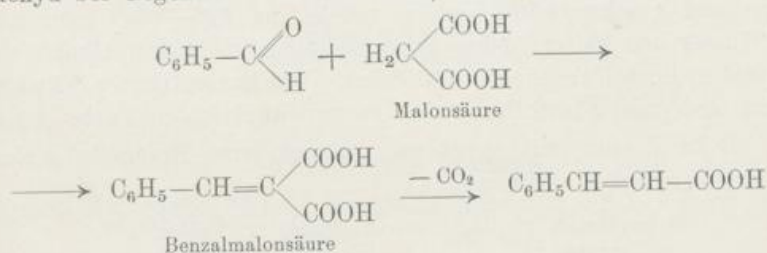
Über isomere Zimmtsäuren siehe Erlenmeyer jun., Barkow und Herz, B. 40 (1907) 653.

Als ungesättigte Säure ist Zimmtsäure befähigt Wasserstoff, Halogenwasserstoff¹⁾, Halogene und unterchlorige Säure zu addieren. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure geht sie in Benzaldehyd und Benzoësäure über, durch Kaliumpermanganat wird sie zu Phenylglycerinsäure, $C_6H_5CH(OH)-CH(OH)COOH$, oxydiert.

Synthetisch wird Zimmtsäure dargestellt durch Kondensation von Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid²⁾:



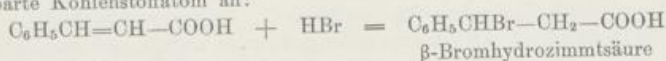
Sie entsteht ferner durch Erhitzen von Malonsäure mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak, Anilin oder andern Aminen³⁾



Technisch wird die Zimmtsäure gewonnen durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Natriumacetat.

*Isoemodin*⁴⁾, $C_{15}H_{10}O_5$ (Rhabarberon), bildet kleine, gelbe Blättchen und sublimiert in federartigen Kristallen, welche bei 212° schmelzen.

¹⁾ Das Halogenatom lagert sich dabei stets an das der Karboxylgruppe nicht benachbarte Kohlenstoffatom an:



²⁾ Perkin, Jahresb. 1877, 789. Tiemann und Herzfeld, B. 10 (1877) 68.

³⁾ Knoevenagel, B. 31 (1898) 2605.

⁴⁾ Hesse, A. 309 (1899) 42. Tschirch, Festschrift Hofrat Prof. Vogl, S. 106. Isoemodin scheint nicht immer im Rhabarber enthalten zu sein (vgl. Tschirch und Heuberger, Arch. d. Pharm. 240 (1902) 608).

Es ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien. In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung. Von Emodin unterscheidet es sich u. a. durch die größere Löslichkeit in Toluol.

— *Rhein*¹⁾, $C_{15}H_{10}O_6(?)C_{15}H_8O_6(?)$, kristallisiert aus Pyridin in kleinen, gelben, sublimierbaren Nadeln, welche bei 321° schmelzen. Es ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure, in Alkalien und Alkalikarbonaten löst es sich mit tieferer Farbe.

Rhein kann dargestellt werden²⁾ aus dem, dem Rheum-Emodin isomeren Aloë-Emodin durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

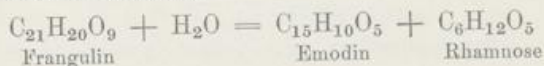
Cortex Frangulae.

Rhamnus Frangula L. — Rhamnaceae — Rhamneae.

Bestandteile³⁾: Frangulin, Emodin, Chrysophansäure (s. b. Chrysarobin).

— *Frangulin*, $C_{21}H_{20}O_9$, bildet zitronengelbe, seidenglanzende, geruch- und geschmacklose Nadeln, welche bei 228—230° schmelzen. In Wasser und kaltem Äther ist es unlöslich, in heißem Alkohol und in heißem Benzol ziemlich leicht löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure und von Ätzalkalien wird es mit dunkelroter Farbe gelöst.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Frangulin zerlegt in Emodin und Rhamnose:

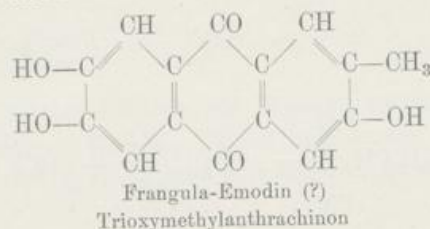


¹⁾ Hesse, Pharm. Journ. [4] 1 (1895) 325; A. 309 (1899) 43; Journ. f. prakt. Chemie 77 (1908) 388; Südd. Apoth.-Zeitg. 48 (1908) 775; Tschirch und Heuberger, Arch. d. Pharm. 240 (1902) 610. Oesterle und Tisza, Arch. d. Pharm. 246 (1908) 432; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 46 (1908) 701.

²⁾ Oesterle, Arch. d. Pharm. 241 (1903) 604.

³⁾ Binswanger, A. 76 (1850) 356; Casselmann, A. 104 (1857) 77; Schwabe, Arch. d. Pharm. 226 (1888) 569; Faust, A. 165 (1872) 229. Thorpe und Müller, Journ. chem. soc. 61 (1892) I, 1; Tschirch und Pool, Arch. d. Pharm. 246 (1908) 315. Als Bestandteile sind noch angeführt worden Avornin (Kubly, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 5 (1866) 160), das vielleicht nur unreines Frangulin ist, ferner Frangulasäure, die mit verdünnten Säuren in einen nicht gärungsfähigen Zucker und Pseudofrangulin zerlegt werden soll. Pseudofrangulin selbst soll bei der Hydrolyse in Pseudo-Emodin und Zucker zerfallen. Auch Frangula-Rhamnetin und Frangula-Rhamnin sind als Bestandteile genannt worden. (Aweng, Journ. d. Pharm. v. Elsaß-Lothringen 1897 1 183.)

— Emodin¹⁾, C₁₅H₁₀O₅ (Frangula-Emodin), kristallisiert in seiden-glänzenden, orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 254—255°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure und in Ätzalkalien löst es sich mit tiefroter Farbe. Mit Essigsäureanhydrid entsteht, je nach der angewendeten Temperatur, Mono-, Di-, Triacetyl-Emodin. Die Triacetylverbindung schmilzt bei 193°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht β-Methylantracen, durch Methylierung mit Dimethylsulfat wird Emodin in den Trimethyläther übergeführt. Frangula-Emodin besitzt die Struktur eines Trioxymethylanthrachinons. Da bei den Anthrachinonderivaten nur die β-ständigen Hydroxylgruppen leicht alkylierbar sind²⁾, so kommt dem Frangula-Emodin vielleicht die Struktur



zu³⁾.

Amygdalae amarae.

Prunus Amygdalus Stokes (Amygdalus communis L.). — Rosaceae —
Roseae — Prunoideae.

Bestandteile: Amygdalin, fettes Öl⁴⁾, Zucker, Emulsin.

— Amygdalin⁵⁾, C₂₀H₂₇NO₁₁ (+ 3H₂O), kristallisiert aus Wasser in durchsichtigen, prismatischen Kristallen, aus Alkohol in wasserfreien,

¹⁾ Frangula-Emodin ist identisch mit dem Emodin aus Rhabarber; mit dem aus Aloin darstellbaren Aloëmodin ist es isomer (vgl. Oesterle, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 699). Warren de la Rue und Müller, Jahresb. d. Chem. 1857 516; Rochleder, B. 2 (1869) 374; Liebermann und Waldstein, B. 9 (1876) 1775; Skraup, Wien. Akad. Ber. 70 (1874) 238; Liebermann, B. 8 (1875) 970; Hesse, A. 309 (1899) 41; Tschirch und Heuberger, Arch. d. Pharm. 240 (1902) 607.

²⁾ Graebe, B. 38 (1905) 152; A. 349 (1906) 201.

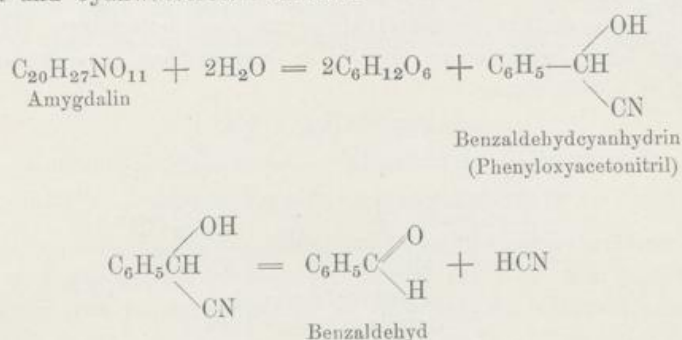
³⁾ Oesterle und Tisza, Arch. d. Pharm. 246 (1908) 112.

⁴⁾ Das Mandelöl besteht vorwiegend aus Ölsäureglycerinestern, es enthält ferner Linolsäureglycerinester und in geringer Menge freie Fettsäuren.

⁵⁾ Robiquet und Boutron-Charlard, Ann. chim. phys. (2) 44 (1830) 352; Wicke, A. 79 (1851) 79; 81 (1852) 241.

glänzenden, weißen Blättchen. Es ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, löst sich in Alkohol und in Wasser und ist unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung ist neutral, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und dreht die Polarisationssebene nach links ($[\alpha]_D = -41,96^\circ$). Bei ungefähr 200° schmilzt es unter Zersetzung.

Durch Emulsin, Erhitzen mit verdünnten Säuren oder mit Wasser auf 160° , durch Elektrolyse der wäßrigen Lösung wird Amygdalin gespalten in Glukose, Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Dabei entsteht zuerst Benzaldehyd-Cyanhydrin²⁾, welches weiter in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff zerfällt:



Bei der Behandlung mit einem wäßrigen Auszug von Bierhefe (Hefeenzym) oder bei der Hydrolyse mit Salzsäure bei 60° ³⁾ wird aus dem Amygdalin ein Molekül Glukose abgelöst unter Bildung von Mandelnitrilglukosid⁴⁾ (Amygdonitrilglukosid). Amygdalin wird daher aufgefaßt als ein Derivat einer Diglukose⁵⁾:

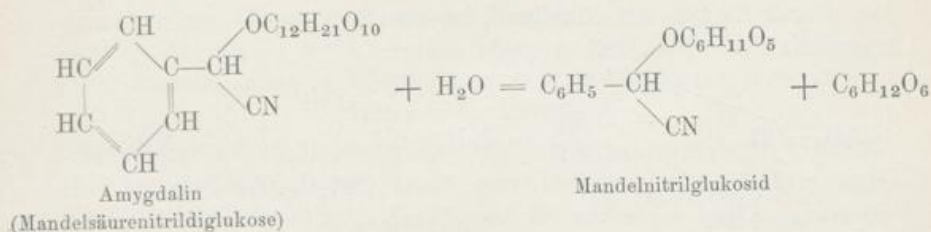
¹⁾ Schiff, B. 32 (1899) 2699.

²⁾ Nach Untersuchungen von Feist (Arch. d. Pharm. 246 (1908) 206, 509) zerfällt Amygdalin unter dem Einfluß von Emulsin in zwei Moleküle Glukose und ein Molekül d-Benzaldehydcyanhydrin. Dieses erleidet teilweise Racemisierung und teilweise einen Zerfall in Benzaldehyd und Blausäure. Die Racemisierung ist vollständig und der Zerfall weitergehend, wenn man das Benzaldehydcyanhydrin mit Wasserdämpfen destilliert. Das käufliche Bittermandelöl ist daher inaktiv und das frische Bittermandelwasser enthält freie Blausäure, die durch Benzaldehyd allmählich wieder gebunden wird (vgl. Rosenthaler, Arch. d. Pharm. 246 (1908) 365, 710).

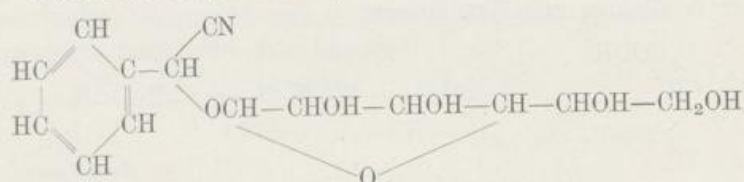
³⁾ Caldwell und Courtauld, Chem. Centralbl. 1907 II, 69.

⁴⁾ Fischer, B. 28 (1895) 1508.

⁵⁾ Die in der Literatur (van Rijn, Die Glykoside, S. 24) geäußerte Ansicht, daß die beiden Zuckerreste im Amygdalin maltoseartig gebunden sind, ist von Rosenthaler (Arch. d. Pharm. 245 (1907) 684) widerlegt worden (vgl. Auld, Chem. Centralbl. 1908 II, 1033).



Mandelnitrilglukosid¹⁾

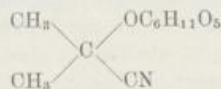


bildet farblose, bitter schmeckende Nadeln, welche bei 147—149° schmelzen und sich in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht lösen. Durch Emulsin wird es in Glukose, Benzaldehyd und Blausäure zerlegt.

¹⁾ Mandelnitrilglukosid wurde von Hérissey aus den Zweigen von *Cerasus Padus Delarb.* dargestellt (Journ. d. Pharm. et d. Chim. **26** (1907) 194).

Isomer mit dem Mandelnitrilglukosid ist das von Hérissey (Journ. d. Pharm. et d. Chim. **1906** 5) aus den frischen Blättern von *Prunus Laurocerasus* isolierte Prulaurasin und das von Danjou (Arch. d. Pharm. **245** (1907) 205) aus Sambucusblättern dargestellte Sambunigrin. Eine Oxyverbindung stellt das in *Sorghum vulgare* (Dunstan und Henry, Chem. News. **85** (1902) 301) und in einigen *Panicum*-Arten (Brünnich, Journ. chem. Soc. **1903** 788) aufgefundene Dhurridar, welches durch Emulsin und verdünnte Säuren in Glukose, Blausäure und p-Oxybenzaldehyd gespalten wird.

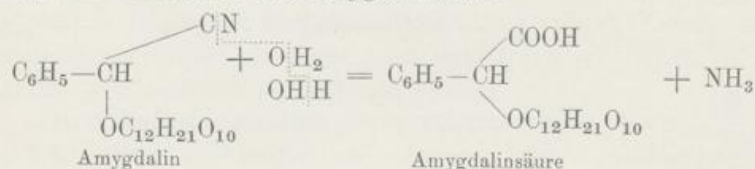
Von anderen Blausäure abspaltenden Glykosiden sei das, aus *Phaseolus lunatus* isolierte Phaseolunatin (Dunstan und Henry, Proc. royal. soc. Lond. **72** (1903) 285) erwähnt, welches die Struktur



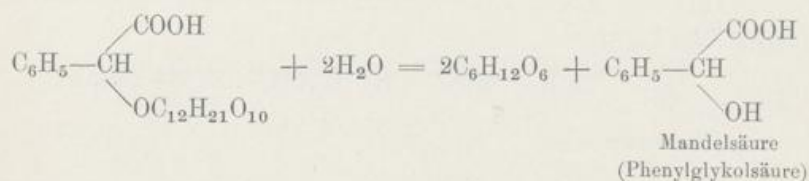
besitzt und bei der Hydrolyse in Blausäure, Glukose und Aceton zerfällt. Die gleichen Spaltungsprodukte liefert ein in den Blättern von *Thalictrum aquilegifolium* enthaltenes Glykosid (van Itallie, Journ. d. Pharm. et d. Chim. **1905** 337).

Eine Zusammenstellung Cyanwasserstoff liefernder Pflanzen siehe Greshoff, Arch. d. Pharm. **244** (1906) 397, 665 (vgl. ferner Eichinger, Blausäure abspaltende Glykoside und Blausäure in den Pflanzen. Pharm. Ztg. **52** (1907) No. 15, S. 146).

Durch Kochen mit Alkalien oder mit Barytwasser entsteht aus Amygdalin Ammoniak und Amygdalinsäure:



Amygdalinsäure zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren weiter in Glukose und Mandelsäure:



Durch Reduktion wird aus Amygdalin Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, gebildet.

Folia Laurocerasi.

Prunus Laurocerasus L. — Rosaceae — Roseae — Prunoideae.

Bestandteile: Laurocerasin, Amygdalin (s. S. 443)¹⁾, Prulaurasin, Zucker, Gerbstoff, Wachs, Phyllinsäure²⁾.

— *Laurocerasin*³⁾ (amorphes Amygdalin) soll eine Verbindung von einem Aequivalent Amygdalin mit einem Aequivalent Amygdalinsäure sein.

— *Prulaurasin*⁴⁾, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6$, ist mit dem Mandelnitrilglukosid isomer; es bildet farb- und geruchlose Nadeln vom Schmelzpunkt 120—122°.

¹⁾ Schimmel & Cie, Ber. 1890 48.

Kirschchlorbeeröl enthält hauptsächlich Benzaldehyd, Blausäure und Benzaldehyd-cyanhydrin. Der charakteristische Geruch des Kirschchlorbeeröles, der letzteres vom Bittermandelöl unterscheiden soll, wird durch einen indifferenten Körper, wahrscheinlich Benzylalkohol, hervorgebracht. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. IV, 199.

²⁾ Phyllinsäure wurde außer aus den Blättern des Kirschchlorbeers, von Bougarel (Jahresb. 1877, 187) auch aus denjenigen des Quittenbaumes, des Apfelbaumes, des Ahorns, des Mandelbaumes, des Pfirsichbaumes, der Syringa, sowie des *Pilocarpus pennatifolius* dargestellt. Über diese kristallisierbare, bei 170° schmelzende Substanz, welcher die Formel $\text{C}_{72}\text{H}_{84}\text{O}_{16}$ erteilt wird, ist Näheres nicht bekannt.

³⁾ Lehmann, Just. bot. Jahresb. 1874 II. 823.

⁴⁾ Hérissé, Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1906 5.

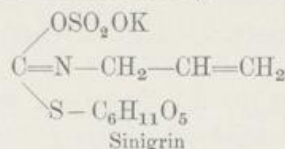
Semen Sinapis.

Brassica nigra (L.) Koch. — Cruciferae — Sinapeae — Brassicinae.

Bestandteile: Sinigrin, Sinapinsäure (s. S. 454), Sinapin (s. S. 453), fettes Öl¹⁾, Myrosin.

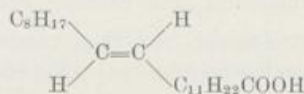
— *Sinigrin*²⁾, $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$ (myronsaures Kalium), kristallisiert in glänzend weißen, leicht zerreiblichen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°. In Wasser ist es leicht löslich zu einer neutral reagierenden, bitter schmeckenden, linksdrehenden Flüssigkeit ($[\alpha]_D = -15^\circ 13'$ bis $-15^\circ 43'$). In kaltem Alkohol ist Sinigrin schwer löslich, leichter in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Sinigrin besitzt die Konstitution³⁾:



In der wäßrigen Lösung des Sinigrins erzeugt Silbernitrat, unter Abspaltung von Glukose, einen weißen Niederschlag von Senfölsilbersulfat⁴⁾:

¹⁾ Das fette Öl besteht aus den Glyceriden der Behensäure ($C_{22}H_{44}O_2$), Erucasäure

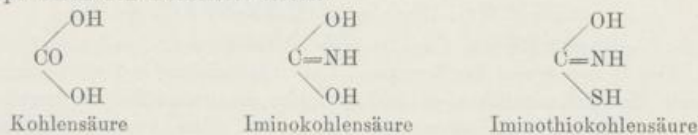


und den Glyceriden flüssiger Fettsäuren. Spezifisches Gewicht bei 15° C: 0,916—0,920. (Goldschmiedt, B. d. Wiener Akad. 1870, 2, 451.)

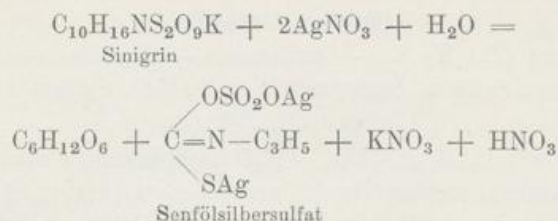
²⁾ Robiquet und Bussy, Compt. rend. 10 (1840) 4. Will und Körner, A. 125 (1863) 257. Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 44; B. 30 (1897) 2322.

Sinigrin ist auch in verschiedenen andern Brassicaarten und in der Wurzel von Cochlearia Armoracia nachgewiesen worden. (Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 577.)

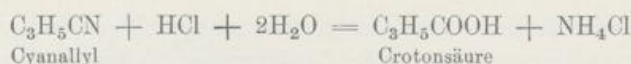
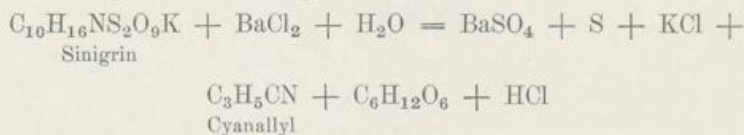
³⁾ Sinigrin ist zu betrachten als das Kaliumsalz einer substituierten Iminothio-kohlensäure. In derselben ist das Hydroxylwasserstoffatom durch den Schwefelsäure-rest, das Wasserstoffatom der Iminogruppe durch die Allylgruppe und dasjenige der SH-Gruppe durch den Zuckerrest ersetzt:



⁴⁾ Die durch Abspaltung von Traubenzucker aus Sinigrin entstehende Säure, welche dem „Senfölsilbersulfat“ zugrunde liegt, wird nach dem Vorschlage von Gadamer (Arch. d. Ph. 237 (1899) 120) als Sinigrinsäure bezeichnet. Senfölsilbersulfat ist demnach sinigrinsaures Silber.

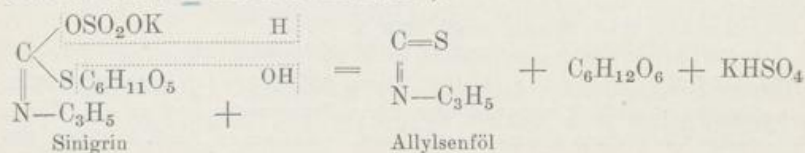


Durch Chlorbaryum entsteht in der wäßrigen Lösung keine Fällung, erst bei anhaltendem Kochen findet allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat statt, dabei erfolgt ein vollständiger Zerfall des Moleküls im Sinne folgender Gleichung:

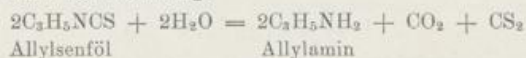


Durch Erhitzen mit Barytwasser wird Sinigrin unter sofortiger Abscheidung von Baryumsulfat und Bildung von Senföl zersetzt.

Emulsin, Hefe oder Speichel bewirken keine Spaltung des Sinigrins. Durch Myrosin wird es gespalten in Allylsenföl, Glukose und saures schwefelsaures Kalium¹⁾:



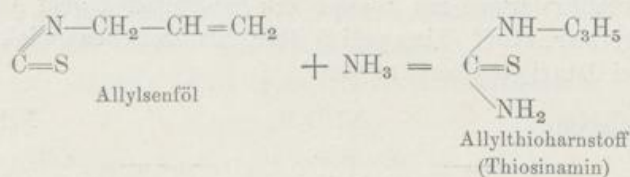
¹⁾ Die Spaltung verläuft nicht quantitativ. Es entstehen dabei Allyleynid (CNC_3H_5), Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Die Bildung des Schwefelkohlenstoffes verläuft nach der Gleichung:



Der Wirkungswert des Myrosins ist ein beschränkter und wird durch das sich bildende Monokaliumsulfat beeinträchtigt. Der nachteilige Einfluß desselben kann durch vorsichtige Neutralisation gehoben werden. Die Ausbeute an Senföl aus reinem Sinigrin kann durch Zusatz von Calciumkarbonat erhöht werden, bei Senfmehl vermindert dieser Zusatz die Ausbeute. Dieses Verhalten ist vermutlich auf den Gehalt des Samens an einem Körper basischer Natur (Sinapin?) zurückzuführen (Gadamer, B. 30 (1897) 2323).

— Allylsenfö¹⁾, C_3H_5NCS (Isosulfocyanssäureallylester), ist eine dünnflüssige, farblose bis gelbe, lichtbrechende, optisch inaktive Flüssigkeit von stechendem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei $150,7^\circ$, das spezifische Gewicht beträgt $1,017^2$). Es ist in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

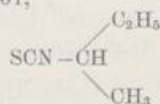
Mit Ammoniak vereinigt sich Allylsenfö¹⁾ zu Allylthioharnstoff (Thiosinamin) vom Schmelzpunkt 74° ,



¹⁾ Andere in Pflanzen vorkommende Senföle sind:

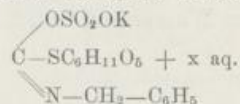
— Crotonylsenfö¹⁾, $\text{SCN}-\text{C}_4\text{H}_7$, aus den Samen von *Brassica napus* (Sjol-
lema, Chem. Centralbl. 1901, II, 299).

— Sekundäres Butylsenfö¹⁾,



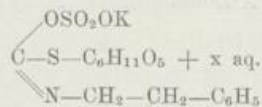
aus *Cochlearia officinalis* (Gadamer, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 92; 239 (1901) 283).

— Benzylsenfö¹⁾, $\text{SCN}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, aus Glukotropaeolin,



dem Glukosid von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum* (Gadamer, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 111, 510).

— Phenyläthylsenfö¹⁾, $\text{SCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ aus der Wurzel von *Reseda odorata* (Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie 50 (1894) 555) und aus Glukonasturtiin



dem Glukosid von *Nasturtium officinale* und *Barbarea praecox* (Gadamer, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 517).

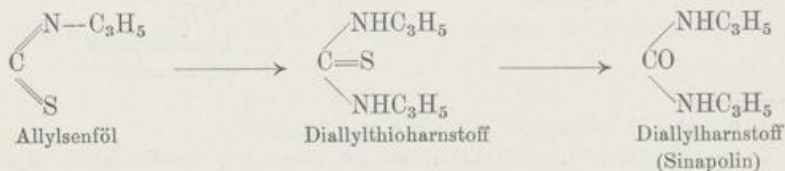
— p-Oxytoluylsenfö¹⁾ (p-Oxybenzylsenfö¹⁾, $\text{SCN}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, aus weißem Senf (s. S. 453).

²⁾ Der Siedepunkt des Senföles des Handels liegt zwischen $148-156^\circ$, das spezifische Gewicht schwankt zwischen $1,016$ und $1,022$, steigt aber manchmal bis $1,030$. Bei einem bedeutenden Gehalt an Allylcyanid sinkt das spezifische Gewicht bis unter 1 .

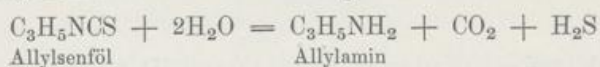
das durch Digerieren mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd in Allylcyanamid (Sinamin) übergeht:



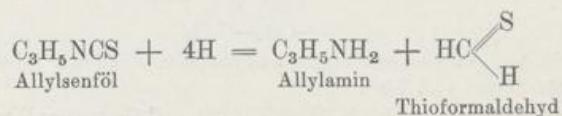
Durch Erwärmen mit Wasser und Bleihydroxyd geht Allylsenföhl in Diallylharnstoff (Sinapolin) über, als Zwischenprodukt bildet sich dabei Diallylthioharnstoff:



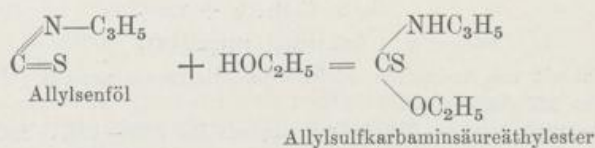
Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° zerfällt Allylsenföhl nach der Gleichung:



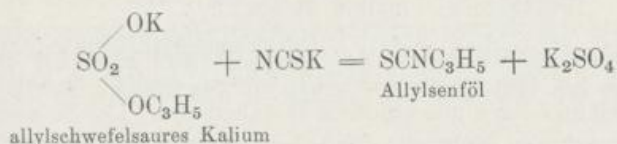
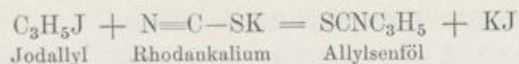
Durch naszierenden Wasserstoff wird Allylamin und Thioformaldehyd gebildet:



Durch Erhitzen mit Alkohol entsteht Allylsulfkarbaminsäureäthylester:

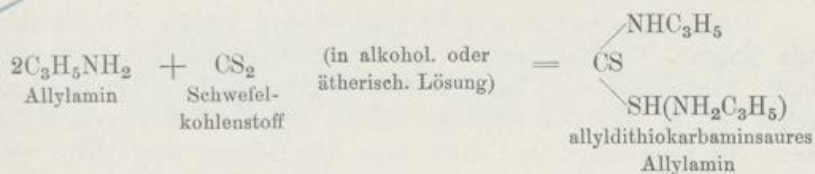


Synthetisch wird Senföhl dargestellt durch Erhitzen von Rhodankalium (in Alkohol) mit Jodallyl oder durch trockene Destillation von allylschwefelsaurem Kalium mit Rhodankalium:

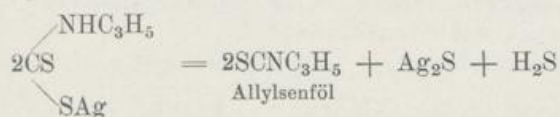
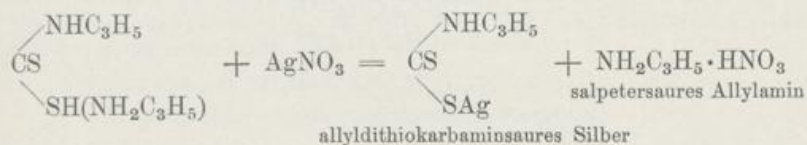


Bei der Reaktion bildet sich zuerst Rhodanallyl, das sich beim Erhitzen in das isomere Allylsenföl umlagert.

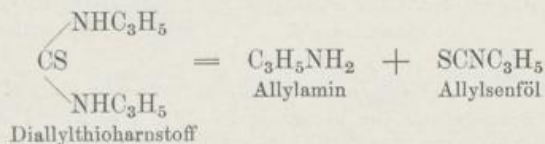
Senföl entsteht ferner nach folgenden Reaktionen ¹⁾:



Kocht man die wäßrige Lösung dieses Aminsalzes mit Silbernitrat, Sublimat oder Eisenchlorid oder versetzt man die alkoholische Lösung mit Jodtinktur, so entsteht Senföl:



Auch durch Destillation des Diallylthioharnstoffes mit Phosphorsäureanhydrid kann Senföl dargestellt werden:



¹⁾ Hofmann'sche Senfölreaktion zum Nachweis primärer Amine.

Semen Sinapis albae.

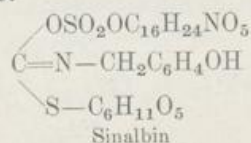
Sinapis alba L. — Cruciferae — Sinapeae — Brassicinae.

Bestandteile: Sinalbin, fettes Öl¹⁾.

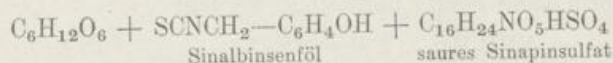
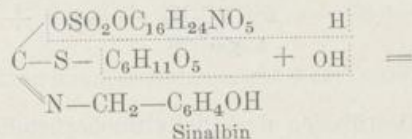
*Sinalbin*²⁾, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$, bildet kleine, glänzende, schwach gelbliche Nadeln, die sich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol lösen und unlöslich in Äther sind. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz liegt bei 83–84°, derjenige der wasserfreien Verbindung bei 138,5–140°. Die wäßrige Lösung reagiert neutral, schmeckt stark bitter und dreht nach links ($[\alpha]_D = -8'23'$). Durch Alkalien wird Sinalbin intensiv rot, durch Salpetersäure vorübergehend gelb gefärbt.

Gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd verhält sich Sinalbin wie Sinigrin. Chlorbaryum ruft in der wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Aufkochen keine Bildung von Baryumsulfat hervor. Erst bei längerem Kochen scheidet sich Baryumsulfat aus. Mit Baryumhydroxyd tritt diese Abscheidung sehr leicht ein. Beim Kochen mit Natronlauge liefert Sinalbin Natriumsulfat und Rhodannatrium.

Die Konstitution ist derjenigen des Sinigrins ähnlich; sie entspricht dem Formelbilde:



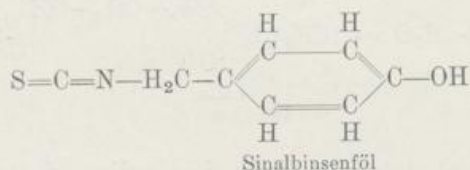
Durch Myrosin zerfällt es in Glukose, saures schwefel-saures Sinapin und Sinalbinsenföl:



¹⁾ Das fette Öl ist demjenigen des schwarzen Senfs sehr ähnlich, spezifisches Gewicht 0,9142. Schmelzpunkt der Fettsäuren 15–16°. (De Negri und Fabris, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1894, 554. Crossley und Le Sueur, Journ. Soc. chem. Ind. 1898, 992.)

²⁾ Henry und Garot, Jahresb. d. Chem. 6 (1827) 242; 12 (1833) 263. Pelouze, Jahresb. der Chem. 11 (1832) 221. Robiquet und Boutron-Charlard,

— Sinalbinsenföl, $\text{SCN}-\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ (Paraoxybenzylsenföl, Paraoxytoluylsenföl) ist ein gelbes, scharf schmeckendes Öl, welches auf der Haut Blasen zieht, jedoch langsamer als Allylsenföl. In der Kälte besitzt es einen schwachen, anisartigen Geruch, der stechende Geruch tritt erst beim Erwärmen auf. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther. Es entspricht der Struktur



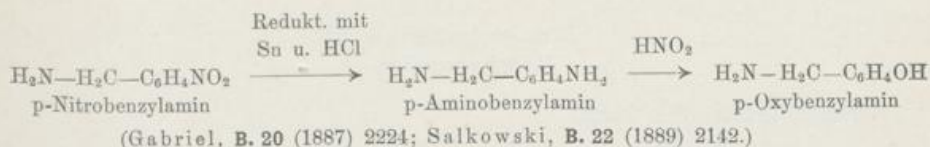
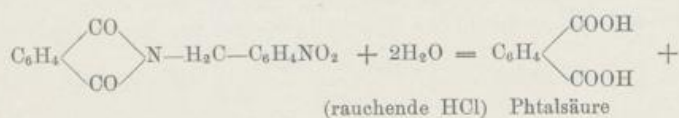
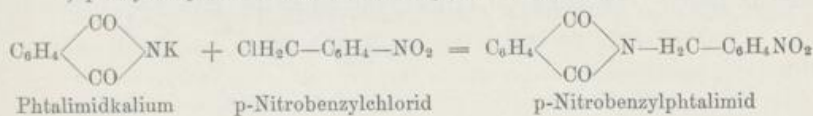
und kann synthetisch¹⁾ dargestellt werden durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Oxybenzylamin²⁾ und Behandeln des entstandenen alkyldithiokarbaminsauren Salzes mit Quecksilberchlorid (vgl. S. 451).

— Sinapin³⁾, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_6$, ist in freiem Zustande nicht rein zu erhalten. Von den Salzen kristallisieren das Rhodanid, Bromid, Jodid,

Jahresb. d. Chem. 12 (1833) 266. v. Babo und Hirschbrunn, A. 84 (1852) 10. Will und Laubenheimer, A. 199 (1879) 150. Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 83; B. 30 (1897) 2397.

¹⁾ Salkowski, B. 22 (1889) 2143.

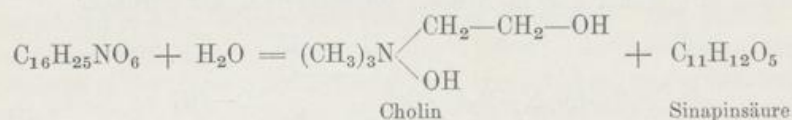
²⁾ p-Oxybenzylamin entsteht nach folgenden Reaktionen:



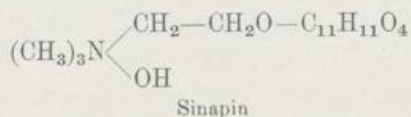
³⁾ v. Babo und Hirschbrunn, A. 84 (1852) 10; Will und Laubenheimer, A. 199 (1879) 150; B. 12 (1879) 2384; Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 92; B. 30 (1897) 2328.

Sulfat und Nitrat gut. Das Rhodanid kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser in gelblich-weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°, die sich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer lösen.

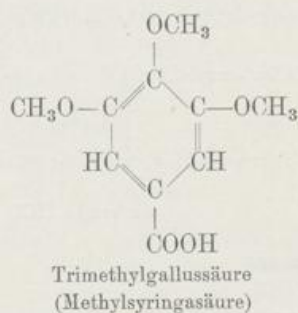
Die freie Base und die Salze zerfallen leicht, namentlich beim Erwärmen mit Alkalien, in Cholin (s. S. 12) und Sinapinsäure:



Sinapin wird daher als Ester des Cholins mit der Sinapinsäure aufgefaßt:



Sinapinsäure¹⁾, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$, bildet kleine, schwach gelblich gefärbte, bei 191—192° schmelzende Nadeln, die sich schwer in Wasser und Ather, leicht in siedendem Alkohol lösen. Mit Eisenchlorid entsteht eine himbeerrote Färbung. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure lassen sich in der Sinapinsäure zwei Methoxylgruppen nachweisen. Durch Methylieren geht sie über in Methylsinapinsäure, welche durch Oxydation in Trimethylgallussäure (Methylsyringasäure)

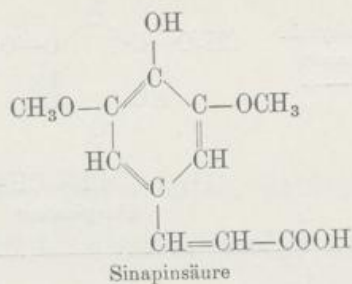


übergeführt werden kann.

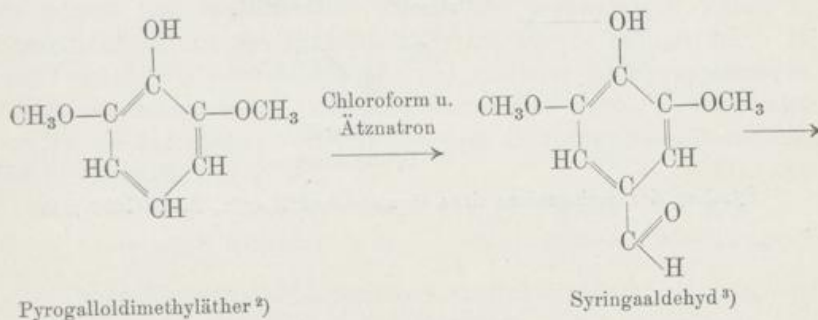
¹⁾ Remsen und Coale, B. 17 (1884) Ref. 230; Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 102; B. 30 (1897) 2330.

Coerolign

Die Sinapinsäure selbst besitzt die Konstitution



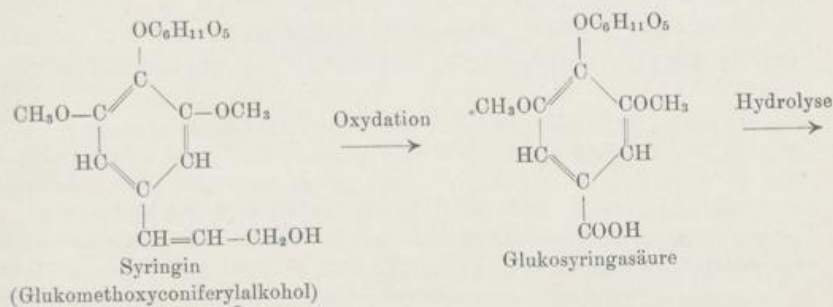
und kann nach folgenden Reaktionen synthetisch¹⁾ erhalten werden



¹⁾ Graebe und Martz, B. 36 (1903) 1031.

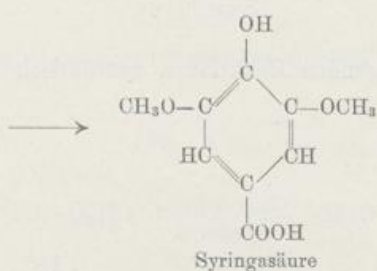
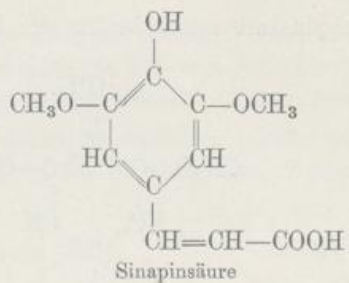
²⁾ Pyrogalloldimethyläther (Schmpkt. 55°, Sdpkt. 253°) findet sich im Buchenholzteer (Hofmann, B. 8 (1875) 66; 11 (1878) 329; 12 (1879) 1371).

³⁾ Durch Oxydation des Syringaaldehydes entsteht Syringasäure, die vielleicht in der Rinde von Robinia Pseudoacacia als Gluko-Syringasäure präformiert ist (Power, Pharm. journ. Tr. 1901 275). Sie entsteht ferner durch Oxydation von Syringin (Lilacin, Ligustrin), eines in Syringa und Ligustrum enthaltenen Glukosides:



Coerolignol

Essigsäureanhydrid
u. Natriumacetat



Synthese der Syringasäure siehe Graebe und Martz, B. 36 (1903) 215.