Primulacampher: $C^{11}H^{12}O^5$, Primulin, der Wurzel von *Primula veris* (Mutschler); das Pyrethrin der Wurzel von *Anacyclus Pyrethrum*, in farblosen, bei 46° C. schmelzenden Nadeln krystallisirend (Schneegans); das krystallisirbare Quercetagetin: $C^{27}H^{22}O^{13} + 4H^2O$, der Blüthen verschiedener Tagetesarten, besonders von *Tagetes patula* (Latour, Maquier); das krystallinische Quercin (Eichenbitter) der Eichenrinde (Gerber); das amorphe Rhamnocarthin der Beeren von *Rhamnus carthartica* (Hubert, Winckler); das harzartige Rhinacanthin der Wurzel von *Rhinacanthus communis* (Liborius); das haarförmige Roccellinin: $C^{18}H^{16}O^7$, der *Roccella tinctoria* (Stenhouse); das federartige Samaderin der Rinde und Früchte von *Samadera indica* (v. d. Marck); das krystallisirbare Stramonin der Samen von *Datura Stramonium* (Trommsdorff); das krystallinische Scrophularin, das stearoptenartige Scrophularosmin und das amorphe Scrophularacrin des Krautes von *Scrophularia nodosa* und *S. aquatica* (Walz); das in gelben, bei 199° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Scutellarin: $C^{10}H^{18}O^3$, der *Scutellaria lanceolaria*, welches eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Juglon (s. S. 1127) zeigt (Takahashi); das amorphe Sennapikrin und Sennin der Sennesblätter (Stütz); das krystallisirbare, giftige Shikimin und das durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Krystalle bildende Shikimipikrin: $C^7H^{10}O^3$ (?), der Samen von *Ilicium religiosum* (falscher Sternanis) (Eykman); das amorphe Scordeïn des Krautes von *Teucrium Scordium* (Winckler); die sublimirbare, bei 144° C. schmelzende Solanthsäure: $C^9H^{10}O^{10}$, des Saftes der Blüthen und der Stengel der Sonnenblume (Braeutigam); das amorphe, blau fluorescirende Spergulin: $(C^5H^7O^2)^n$, der Samen von *Spergula vulgaris* (Harz); das nadelförmige Spilanthin des Krautes von *Spilanthes oleracea* (Walz); das amorphe Sycoretin des Harzes von *Ficus rubiginosa* (W. de la Rue, Müller); das blätterige Tanghinin der Frucht von *Tanghinia madagascariensis* (Arnaud); das krystallinische Taraxacin und Taraxacerin des Milchsaftes der Wurzel von *Taraxacum officinale* (Polex); das phytosterinartige, glänzende, bei 228° C. schmelzende Blättchen bildende Tiliadin: $C^{21}H^{32}O^2$, der Lindenrinde (Braeutigam); die flüchtige Toxicodendronsäure der Blätter von *Rhus toxicodendron* (Maisch, Pfaff); das amorphe Tulucunin: $C^{10}H^{14}O^4$, der Rinde von *Carapa Tulucuna* (Caventou); das nadelförmige Variolarin der Flechte *Variolaria dealbata* (Robiquet); das in hexagonalen Prismen krystallisirende Waldivin: $C^{18}H^{24}O^{10} + 2^1/_2H^2O$, der Früchte von *Simalea waldivia* (Arata); das ölartige Vellarin der *Hydrocotyle asiatica* (Lepine); das amorphe Viburnin der Rinde von *Viburnum opulus* (van Allen); das amorphe Vincin der Blätter von *Vinca minor* (Lucas); das klebrige Viscin und Viscikautschin des *Viscum album* (Reinsch); das flüchtige, tafelförmige Xanthoxylin: $C^{20}H^{24}O^8$, der Früchte von *Xanthoxylum piperitum* (Stenhouse); das nadelförmige Xylosteïn der Beeren von *Lonicera Xylosteum* (Hübschmann).

P. Glycoside.

Glucoside, Saccharide.

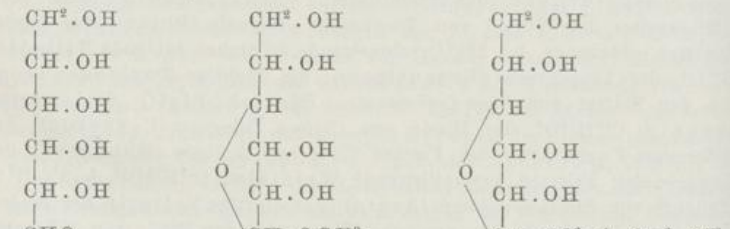
Mit dem Namen „Glycoside" fasst man eine beträchtliche Zahl, besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender Stoffe zusammen, welche die Eigenschaft besitzen, durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von verdünnten Aetzalkalien, von geformten und un-

geformten Fermenten, bisweilen sogar schon beim Erhitzen mit Wasser, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, durch Hydrolyse, in Traubenzucker (Glycose) oder eine dem Traubenzucker nahestehende Zuckerart und in ein oder mehrere andere einfacher oder complicirter zusammengesetzte Producte zu zerfallen, z. B.:

$$\underset{\text{Aesculin}}{C^{15}H^{16}O^{9}} + H^{2}O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Aesculetin.}}{C^{9}H^{6}O^{4}}$$

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + 2H^{2}O = \underset{\text{Traubenzucker}}{2C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Benzaldehyd-Cyanwasserstoff.}}{(C^{7}H^{6}O + HCN)}$$

Die grosse Mehrzahl der Glycoside enthält als Elementarbestandtheile nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nur wenige enthalten auch Stickstoff (Amygdalin, Solanin) und nur vereinzelte Schwefel (Myronsäure, Sinalbin). Ihrer chemischen Natur nach sind die Glycoside aufzufassen als ätherartige Verbindungen des Traubenzuckers oder der bei ihrer Spaltung auftretenden Zuckerart. Der Traubenzucker ist daher in denselben als solcher nicht präexistirend vorhanden, sondern wird erst bei der Spaltung durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet. Da die Glycoside, abweichend von dem Traubenzucker, nicht direct mit Phenylhydrazin in Reaction treten, so können dieselben die dem Traubenzucker eigenthümliche Aldehydgruppe nicht enthalten. Sie dürften sich daher in ihrer Constitution dem Rohrzucker (s. S. 930), sowie den einfachsten künstlichen Glycosiden, dem Methyl- und Aethylglycosid (s. S. 885), zur Seite stellen:



Traubenzucker — Methyl-Glycosid — Salicin.

Die bei der Zerlegung der naturellen Glycoside neben Glycose entstehenden Spaltungsproducte sind meist Hydroxylverbindungen (Phenole, Alkohole, Aldehyde, Säuren) der Fettkörpergruppe oder der Reihe der aromatischen Verbindungen. Die Constitution letzterer Producte ist bisher nur in verhältnissmässig wenigen Fällen vollständig klargelegt, es ist daher auch die künstliche Darstellung von naturellen Glycosiden aus Glycose und den betreffenden weiteren Spaltungsproducten bis jetzt nur in vereinzelten Fällen (Methylarbutin, Helicin, siehe dort) gelungen.

Darstellung der Glycoside. Die Darstellung der Glycoside ist je nach der Natur derselben eine sehr verschiedene. Nicht selten ist dieselbe mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Meist werden die wässerigen oder alkoholischen Auszüge der betreffenden Vegetabilien durch Zusatz von

neutralem Bleiacetat von Gerbstoffen, Pflanzensäuren etc. befreit und wird das Filtrat alsdann, nach Entfernung des Bleiüberschusses durch Schwefelwasserstoff, Natriumsulfat oder Natriumphosphat, entweder direct zur Krystallisation eingedampft oder das Glycosid mit Gerbsäure (s. Adonidin) oder mit Basisch-Bleiacetat (s. Daphnin) gefällt. In manchen Fällen kann auch die Dialyse zur weiteren Reinigung der mit Bleiacetat etc. behandelten Pflanzenauszüge Verwendung finden. Selten genügt es, die betreffenden Pflanzentheile nur mit Wasser, Alkohol oder Aether zu extrahiren und diese Auszüge zur Krystallisation einzudampfen. Enthalten die Pflanzen neben dem Glycosid ein glycosidspaltendes Ferment, so ist bei der Darstellung des Glycosides auf eine vorherige Beseitigung dieses Fermentes Bedacht zu nehmen. (Vergl. Amygdalin, Sinigrin.)

Die Glycoside sind feste, nicht flüchtige, meist krystallisirbare Verbindungen, welche gewöhnlich in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaction löslich sind. Gegen Agentien zeigen sie ein sehr verschiedenes Verhalten. Obschon im Allgemeinen sich die Spaltung derselben in Glycose etc. mit grosser Leichtigkeit vollzieht, so sind doch einige Glycoside bekannt (z. B. Saponin), wo verdünnte Schwefelsäure, selbst nach mehrtägigem Erwärmen, dieselbe nur in unvollständiger Weise bewirkt. Bei der Spaltung der Glycoside durch Fermente ist es bemerkenswerth, dass die einzelnen Fermente nur ganz bestimmte Glycoside in ihre Bestandtheile zu zerlegen vermögen. Emulsin spaltet z. B. das Amygdalin, das Salicin, das Aesculin, das Coniferin etc., nicht dagegen das Sinigrin; Hefeenzym spaltet aus Amygdalin, unter Bildung von Amygdonitrilglycosid (s. dort), nur ein Molecül Traubenzucker ab, Emulsin dagegen bewirkt vollständige Zerlegung (s. oben). Aehnliche partielle Spaltungen vollziehen sich vielleicht schon zum Theil im pflanzlichen Organismus, bezw. bei der Isolirung der Glycoside daraus, so dass die aus pflanzlichem Material dargestellten Glycoside bisweilen nicht die primären, sondern erst die secundären Producte sind. Durch Erhitzen auf 200° C. und darüber werden viele Glycoside in ihre Componenten zerlegt, wobei jedoch nicht Glycose, sondern das Zersetzungsproduct derselben, Glycosan (s. S. 884), gebildet wird. Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden erst in der Wärme von der Mehrzahl der Glycoside reducirt. Erwärmt man dieselben ferner mit verdünnter Gallenlösung und etwas concentrirter Schwefelsäure auf 70° C., so tritt bei den Glycose liefernden Glycosiden eine Rothfärbung ein (vergl. Gallensäuren).

In naher Beziehung zu den Glycosiden stehen die sogenannten Phloroglucide, Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Aetzalkalien gespalten werden in Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, und in einfachere Producte (z. B. Phloretin). Als Pentoside oder Rhamnoside fasst man glycosidartige Verbindungen (z. B. Quercitrin, Hesperidin, Naringin) zusammen, die bei ihrer Spaltung eine Pentose, z. B. Isodulcit (s. S. 281), liefern.

Acorin, Kalmusbitterstoff. Die bisher über das Acorin vorliegenden Angaben sind sehr widersprechender Natur. Nach Thoms kommt

dem Acorin die Formel $C^{36}H^{60}O^{6}$ zu; durch verdünnte Säuren, Alkalien und Fermente soll es in Glycose und ein Terpen: $C^{10}H^{16}$, gespalten werden:

$$C^{36}H^{60}O^{6} = 3\,C^{10}H^{16} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Das Acorin soll durch Sauerstoffaufnahme leicht in ein amorphes Harz, das Acoretin: $C^{36}H^{58}O^{7}$, verwandelt werden, welches durch Natriumamalgam wieder in Acorin übergeht. Nach Geuther ist das Acorin von Thoms ein Gemenge aus ätherischem Oel, einer amorphen Säure: $C^{11}H^{16}O^{4}$ oder $C^{11}H^{18}O^{4}$, und einem stickstoffhaltigen Bitterstoff: $C^{40}H^{67}NO^{7}$, der keinen Glycoidcharakter trägt.

Zur Darstellung des Acorins wird frische, ungeschälte Kalmuswurzel bei 20° C. zwei Tage lang mit der fünffachen Menge Wasser digerirt, diese Operation, nach dem Abpressen des Auszuges, wiederholt und die filtrirten Auszüge zwei Tage lang mit ausgewaschener, frisch geglühter Thierkohle digerirt. Nach der vollständigen Entbitterung wird die Kohle gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol von 90 Proc. ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der harzige Rückstand mit Aether ausgezogen und die erzielte Lösung dann verdunstet. Auf diese Weise resultirt das Acorin als ein dicker, honiggelber, schwach aromatisch riechender und stark bitter schmeckender Balsam von neutraler Reaction (Thoms).

Das sogenannte Calamin der Kalmuswurzel ist identisch mit Cholin (s. S. 710).

Adonidin ist der dem Digitalin ähnlich wirkende Bestandtheil des Krauts von *Adonis vernalis* und vielleicht noch anderer, damit verwandter Adonisarten. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Pflanze mit Alkohol extrahirt, der Auszug mit Basisch-Bleiacetat gefällt, das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Natriumsulfat im geringen Ueberschuss entbleit, hierauf eingedampft und das Adonidin aus der filtrirten, wässerigen Flüssigkeit durch Gerbsäure und wenig Ammoniak abgeschieden. Das mit Wasser ausgewaschene Adonidintannat wird mit Zinkoxyd und Alkohol in der Wärme zerlegt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibende rohe Adonidin ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol zu reinigen. Das Adonidin bildet ein farb- und geruchloses, äusserst bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver, welches wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol ist. Seiner chemischen Natur nach ist das Adonidin ein Glycosid. Das käufliche Adonidin sintert schon bei 100° C. unter Braunfärbung zusammen; bei höherer Temperatur entwickelt es sauer reagirende Dämpfe. Die wässerige Lösung wird durch Gerbsäure und durch Bleiessig, nicht durch Bleiacetat gefällt (Cervello).

Aus *Adonis aestivalis* ist von H. Kromer ein amorphes Adonidin: $C^{25}H^{40}O^{10}$, durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether dargestellt (0,216 Proc.). Dasselbe ist ein blassgelbes Pulver von stark bitterem Geschmack, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Sehr geringe Mengen von Mineralsäuren spalten schon das Adonidin in ein harzartiges Product und in einen zuckerartigen, Fehling'sche Lösung reducirenden Körper. Eisenhaltige Schwefelsäure (s. Digitoxin) färbt das Adonidin zunächst grün, dann blau und schliesslich braun.

Aus *Adonis amurensis* isolirte Tahara ein dem Adonidin ähnliches Glycosid, das Adonin: $C^{24}H^{40}O^{9}$.

Aesculin: $C^{15}H^{16}O^{9} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$ (Aesculinsäure, Bicolorin, Polychrom, Enallachrom, Schillerstoff), findet sich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* (Minor, Trommsdorff, Rochleder, Zwenger u. A.). Ob das

Aesculin auch noch in anderen Pflanzen vorkommt, ist zunächst noch zweifelhaft. Zur Darstellung desselben kocht man die im März gesammelte Kastanienrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiacetat, befreit die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuss, dampft das abermals filtrirte Liquidum zum dünnen Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Der nach einigen Tagen gebildete Krystallbrei ist alsdann, nach dem Anrühren mit etwas kaltem Wasser, abzupressen und der Rückstand zunächst aus siedendem Alkohol und schliesslich aus kochendem Wasser umzukrystallisiren. Das Aesculin bildet weisse, strahlig gruppirte, atlasglänzende, geruchlose Nadeln von schwach bitterem Geschmack und von saurer Reaction. Bei 120 bis 130° C. verliert es sein Krystallwasser, um bei 160° C. zu schmelzen und bei 230° C. sich in Aesculetin und Glycosan zu spalten. Es löst sich in etwa 600 Thln. kalten und 12,5 Thln. siedenden Wassers, sowie in 100 Thln. kalten und 24 Thln. kochenden Alkohols. In Aether ist es wenig löslich. Die wässerige Lösung des Aesculins zeigt noch in sehr starker Verdünnung im auffallenden Licht eine stark blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet, durch Aetzalkalien aber wieder hervorgerufen wird. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt; Fehling'sche Kupferlösung wird nach längerem Kochen reducirt. Beim Schütteln mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak tief blutrothe Färbung annimmt (Sonnenschein). Löst man etwas Aesculin in etwa vier Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt nach und nach etwas Natriumhypochloritlösung zu, so tritt eine intensiv violette Färbung auf. Chlorwasser färbt die wässerige Aesculinlösung rosa. Brom führt das Aesculin in essigsaurer Lösung in krystallisirbares, bei 194° C. schmelzendes Dibromäsculin: $C^{15}H^{14}Br^2O^9$, über. Natriumamalgam erzeugt amorphes, leicht lösliches Hydräsculin. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und Aesculetin: $C^9H^6O^4 + H^2O$:

$$C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^4.$$

Zur Reinigung löst man das Aesculetin in heissem Alkohol, fällt die Lösung mit Bleiacetat, wäscht das Aesculetinblei mit Alkohol und mit heissem Wasser, suspendirt es in siedendem Wasser, zerlegt es mit H^2S und filtrirt siedend heiss.

Das Aesculetin: $C^9H^6O^4 + H^2O$, welches in den Samen von *Euphorbia lathyris* (Tahara), sowie in geringer Menge auch in der Kastanienrinde (Rochleder) vorkommt, wird synthetisch, entsprechend dem Daphnetin (s. dort), durch Erhitzen von Oxyhydrochinon mit Aepfelsäure und Schwefelsäure erhalten (Will). Es krystallisirt in feinen, glänzenden, bitter schmeckenden, oberhalb 270° C. schmelzenden Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether sind. In Aetzalkalien ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Seine wässerige Lösung fluorescirt nur sehr wenig; Eisenchlorid färbt dieselbe grün. In der Wärme reducirt es Fehling'sche Kupferlösung und Silberlösung. Salpetersäure führt es in Oxalsäure, kochendes Barytwasser in Aesculetinsäure: $C^9H^8O^5 + 2H^2O$, kochende Kalilauge in krystallinische Aescioxalsäure: $C^7H^6O^4$, Natriumamalgam (in einer Kohlensäureatmosphäre) in amorphes Aescorcin: $C^9H^8O^4$, siedende Alkalidisulfitlösung in Paraäsculetin: $C^9H^6O^4 + 2^1/_2 H^2O$, über. Letzteres bildet undeutliche, stark reducirend wirkende Krystalle, die leicht löslich in Wasser sind. Ammoniak löst es mit rother, allmählich in Blau übergehender Farbe (Rochleder).

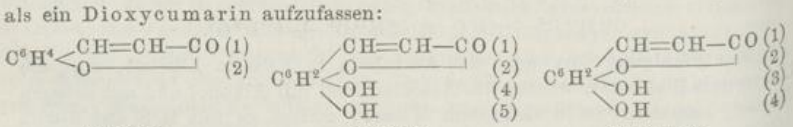
Das Aescorcin: $C^9H^8O^4$, ist ein weisser, pulveriger, in neutralen und

sauren Flüssigkeiten kaum, in Alkalien dagegen leicht mit grüner, an der Luft in Roth übergehender Farbe löslicher Körper. In Berührung mit Ammoniak geht das Aescorcin rasch in rothes Aescorceïn: $C^9H^7NO^5$ (?), über.

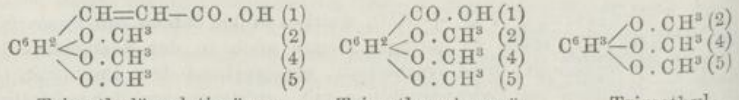
Wird Aesculetin (1 Mol.) mit Jodmethyl (2 Mol.), festem Kalihydrat (2 Mol.) und etwas Methylalkohol am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht, der Methylalkohol abdestillirt und das Reactionsproduct mit Wasser und Salzsäure versetzt, so scheidet sich α-Methyläsculetin: $C^9H^5O^3(O.CH^3)$, aus, während Dimethyläsculetin: $C^9H^4O^2(O.CH^3)^2$, in den Mutterlaugen verbleibt und auf Zusatz von Ammoniak gewonnen werden kann. α-Methyläsculetin bildet glänzende, bei 184° C. schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aetzalkalien sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dimethyläsculetin bildet, aus Wasser krystallisirt, glänzende, bei 144° C. schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kalten, verdünnten Aetzalkalien sind. Wird Dimethyläsculetin (1 Mol.) mit Aetznatron (2 Mol.), Jodmethyl (2 Mol.) und Methylalkohol drei Stunden lang auf 100° C. erhitzt, so entsteht der Methyläther der Trimethyläsculetinsäure, aus dem sich die Trimethyläsculetinsäure: $C^9H^5(CH^3)^3O^5$, leicht durch Verseifung mit Kalihydrat erhalten lässt. Letztere bildet nadelförmige, bei 168° C. schmelzende Krystalle, die schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser sind. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die Trimethyläsculetinsäure in Trimethoxybenzoësäure: $C^6H^2(O.CH^3)^3—CO.OH$, über, die durch Erhitzen mit Aetzkalk in Trimethyl-Oxyhydrochinon: $C^6H^3(O.CH^3)^3$, verwandelt wird (Will).

α-Aethyläsculetin: $C^9H^5(C^2H^5)O^4$, und Diäthyläsculetin: $C^9H^4(C^2H^5)^2O^4$, werden entsprechend den Methylverbindungen dargestellt. Glänzende Krystalle, die bei 143° C., bezüglich bei 109° C. schmelzen. Die alkoholischen Lösungen fluoresciren blau.

Das Aesculetin ist ebenso wie das damit isomere Daphnetin (s. dort) als ein Dioxycumarin aufzufassen:



Cumarin Aesculetin Daphnetin



Trimethyläsculetinsäure Trimethoxybenzoësäure Trimethyl-Oxyhydrochinon.

Methyläsculin: $C^{15}H^{15}(CH^3)O^9$ (?), scheint in der Wurzel von *Scopolia japonica*, *Sc. atropoïdes*, in dem Kraut, den Früchten und den Wurzeln von *Atropa Belladonna*, sowie in vielen anderen Solanaceen enthalten zu sein. Es bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich mässig in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol lösen. Es schmilzt bei 218° C. Durch verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker und in β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$, gespalten (E. Schmidt).

β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$, Scopoletin, Chrysatropasäure, Schillerstoff, findet sich in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* (Gelseminsäure), sowie anscheinend als Spaltungsproduct des Methyläsculins, in der Wurzel von *Scopolia japonica*, *Sc. atropoïdes* und anderer Scopoliaarten, in allen Theilen der Belladonna, sowie in vielen anderen Solanaceen

(E. Schmidt). Das β-Methyläsculetin bedingt die Fluorescenz der wässerigen und alkoholischen Auszüge obiger Pflanzen. Dasselbe bildet glänzende, blassgelbliche, bei 198 bis 199° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser und in Aether, etwas leichter in siedendem Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Chloroform löslich sind. Die wässerige und die alkoholische Lösung zeigen, namentlich auf Zusatz von wenig Alkali, eine schön blaue Fluorescenz. Alkalische Kupfer- und Silberlösung werden durch β-Methyläsculetin in der Wärme stark reducirt. Goldchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine kobaltblaue Färbung hervor; allmählich tritt Reduction ein. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schön grün, Kaliumpermanganat dunkelgrün; auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure geht letztere Färbung in Indigblau über. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das β-Methyläsculetin in Aesculetin und CH^3J über.

Aesculetinhydrat: $4\,C^9H^6O^4 + H^2O$, ist ebenfalls in geringer Menge in der Kastanienrinde enthalten. Es bildet kleine, weisse, sublimirbare, bei 250° C. schmelzende Körner (Rochleder).

Das Argyrescin: $C^{27}H^{42}O^{12}$, und dessen Spaltungsproducte: das Argyrescetin: $C^{21}H^{30}O^6$, die Propäscinsäure: $C^{51}H^{82}O^{24}$, die Aescinsäure: $C^{24}H^{40}O^{12}$, und deren Spaltungsproducte: das Telaescin: $C^{18}H^{30}O^7$, und das Aescigenin: $C^{12}H^{20}O^2$, sowie das Aphrodaescin: $C^{52}H^{82}O^{23}$, glycosidartige Körper, welche sich nach Rochleder in den Kotyledonen der reifen Kastanien finden, sind bisher nur wenig charakterisirt. Das Gleiche gilt von der Capsulaescinsäure: $C^{13}H^{12}O^8$, welche in den Fruchtschalen der Kastanie enthalten ist.

Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3\,H^2O$, von Robiquet und Boutron 1830 entdeckt und von Liebig und Wöhler 1837 zuerst untersucht, kommt besonders in den bitteren Mandeln (2,5 bis 3,5 Proc.), sowie in den Kernen der Pfirsichen (2 bis 3 Proc.), Aprikosen, Pflaumen (1 Proc.), Kirschen (0,82 Proc.), Aepfel (0,6 Proc.), Birnen und der Lorbeerkirsche (*Prunus laurocerasus*) vor (Lehmann). Es findet sich ferner in den Fruchtbeeren, der Rinde, den Blüthen und Blättern von *Prunus Padus* (Riegel), sowie in den jungen Trieben, Blättern, Blüthen etc. zahlreicher Pflanzen aus der Familie der Pomaceen, der Sorbusarten, der Amygdaleen und der strauchartigen Spiraeaceen. Aus manchen Pflanzentheilen konnte bisher das Amygdalin nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als eine amorphe, gummiartige Masse — amorphes Amygdalin, Laurocerasin (vergl. S. 731) — erhalten werden, so z. B. aus den Kernen von *Prunus avium*, den Blättern von *Prunus lauro-cerasus* und von *Gymnema latifolium* (einer indischen Asclepiadee), der Rinde von *Prunus Padus*, von *Prunus scrotina*, von *Rhamnus Frangula*, von *Pygium parviflorum* und *P. latifolium* etc. (Wicke, Winckler, Lehmann, Greshoff u. A.). Zur Darstellung des Amygdalins werden die von fettem Oel durch kaltes Auspressen möglichst befreiten bitteren Mandeln zur Beseitigung des Emulsins zweimal mit Alkohol von 95 Proc. ausgekocht, die Auszüge nach vollständiger Klärung filtrirt, durch Destillation von fünf Sechstel des Alkohols befreit und der Rückstand mit $^1/_2$ Vol. Aether gemischt. Das beim Stehen krystallinisch ausgeschiedene Amygdalin wird alsdann gesammelt, gepresst, mit Aether gewaschen und endlich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Amygdalin krystallisirt aus starkem Alkohol in wasserfreien, glänzenden, weissen Blättchen, aus wässeriger Lösung scheidet es sich in durchsichtigen, prismatischen, 3 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen ab. Die Krystalle sind geruchlos, schmecken schwach bitter und zeigen neutrale Reaction. Das Amygdalin löst sich in 12 Thln. kalten und

in jeder Menge kochenden Wassers, sowie in 904 Thln. kalten und in 11 Thln. siedenden Alkohols von 95 Proc. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Bei 110 bis 120° C. wird es wasserfrei, bei 160° C. beginnt es sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung gegen 200° C. In Berührung mit Wasser und einer geringen Menge Emulsin oder beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff (s. S. 725). Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blass violettrother Farbe gelöst. Beim Erwärmen desselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und wird Ammoniak, Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Kaliumpermanganatlösung erzeugt Benzoësäure und Cyansäure. Dampft man das Amygdalin mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade bis zum Syrup ein, so entzieht Aether dem durch Humuskörper schwarz gefärbten Rückstande Mandelsäure: $C^8H^8O^3$ (s. S. 1080). Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird das Amygdalin unter Entwickelung von Ammoniak in die schwer krystallisirbare Amygdalinsäure: $C^{20}H^{28}O^{13}$, verwandelt:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = NH^3 + C^{20}H^{28}O^{13}.$$

Wird das Amygdalin, welches ein Abkömmling der Maltose zu sein scheint, mit dem bei 35° C. bereiteten wässerigen Auszug getrockneter Brauereihefe sieben Tage lang auf 35° C. erwärmt, so spaltet sich 1 Mol. Traubenzucker daraus ab und resultirt das Amygdonitrilglycosid: $C^6H^5.CH<^{CN}_{O.C^6H^{11}O^5}$. Letzteres bildet feine, lange, bei 148° C. schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Die wässerige Lösung ist linksdrehend; dieselbe wirkt nicht reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung ein. Durch Emulsin wird das Amygdonitrilglycosid in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff und Traubenzucker gespalten (E. Fischer).

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf wässerige Amygdalinlösung oder auf starkes Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser wird das Chlorhydrat des Phenyläthylamins: $C^6H^5.C^2H^4.NH^2, HCl$, gebildet, welches aus Alkohol in glänzenden, bei 217° C. schmelzenden Blättern krystallisirt (Fileti). Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff unter den gleichen Bedingungen nur Methylamin und kein Phenyläthylamin bildet, so folgt hieraus, dass im normalen Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser kein Gemenge, sondern eine Verbindung von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff:

$$[C^7H^6O + HCN] \text{ oder } C^6H^5—CH<^{OH}_{CN},$$

enthalten ist. In dem frisch destillirten Bittermandelwasser scheint allerdings nur eine relativ geringe Menge dieser Verbindung vorhanden zu sein, wenigstens liefert Silbernitrat direct damit eine starke Fällung von Cyansilber. Indessen schon nach kurzer Zeit wird der anscheinend bei der Destillation in seine Componenten zerlegte Benzaldehyd-Cyanwasserstoff zum überwiegend grössten Theil regenerirt.

Hydroxylamin führt das Amygdalin in krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Amygdalinamidoxim: $C^6H^5.CH<^{C(N.OH)NH^2}_{C^{12}H^{21}O^{10}} + 3H^2O$, über (H. Schiff).

Apiin: $C^{27}H^{30}O^{15} + H^2O$, von Braconnot, v. Planta und Wallace entdeckt, ist im Petersiliensamen, in dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraut, sowie in geringerer Menge in den Blättern und Stengeln des Sellerie enthalten. Dasselbe wird gewonnen, indem man Petersilienkraut wiederholt mit Wasser auskocht, die Auszüge heiss colirt, die beim Erkalten

sich abscheidende Gallerte sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und trocknet. Die trockne Masse wird hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die mit einander gemischten alkoholischen Lösungen werden mit viel Wasser versetzt, wodurch sich wieder eine Gallerte abscheidet. Letztere Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das von der Gallerte abfliessende Wasser farblos und die Gallerte selbst heller gefärbt erscheint. Hierauf wird die Gallerte in heissem Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung stark concentrirt und der Rückstand bis zum Erkalten beständig umgerührt. Die ausgeschiedenen Krystalle filtrirt man alsdann ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte beginnt, und wäscht sie mit heissem Wasser, welches die Gallerte leicht löst, nach (Lindenborn, Vongerichten). Das Apiin bildet feine, weisse, geruch- und geschmacklose, bei 228° C. schmelzende Nadeln, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. In Aether ist es unlöslich. Aus seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet es sich beim ruhigen Stehen als dicke Gallerte ab. Seine Lösungen sind stark rechtsdrehend. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wird Apiin in Nitroapigetrin: $C^{21}H^{21}(NO^2)O^{11}$, ein gelbes, schwer lösliches, krystallinisches Pulver verwandelt. Dasselbe ist die Nitroverbindung des Apigetrins, eines Glycosides, welches sich von dem Apiin dadurch unterscheidet, dass es nur noch eine Glycosegruppe enthält (A. G. Perkin). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Apiin in Glycose und Apigenin: $C^{15}H^{10}O^5$, gespalten:

$$C^{27}H^{30}O^{15} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Apigenin, Trioxyflavon (s. S. 1659), Oxychrysin, bildet hellgelbe, bei 292 bis 295° C. unter theilweiser Zersetzung sublimirbare Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Para-Oxybenzoësäure und etwas Ameisensäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit starker Kalilauge liefert Apigenin Phloroglucin und Para-Oxyacetophenon: $HO.C^6H^4—CO—CH^3$.

Synthetisch ist das Apigenin erhalten durch 12stündiges Erhitzen von Anissäuremethyläther: $CH^3O.C^6H^4—CO.OCH^3$, und Trimethylphloroglucin-Acetophenon: $(CH^3O)^3C^6H^2—CO—CH^3$, mit Natrium auf 120° C. und Kochen des hierbei gebildeten Productes $(CH^3O)^3C^6H^2—CO—CH^2—CO.C^6H^4.OCH^3$ mit starker Jodwasserstoffsäure (Kostanecki).

Oxyapiinmethyläther: $C^{28}H^{32}O^{16} + H^2O$ oder $C^{27}H^{28}O^{14}(OH)(O.CH^3) + H^2O$, findet sich in dem aus Petersilienkraut dargestellten Rohapiin. Dieses Glycosid ist bisher nicht im reinen Zustande bekannt, ist jedoch dem Apiin sehr ähnlich. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es Glycose und Luteolin-Methyläther: $C^{15}H^9O^5.OCH^3$, der in gelben, bei 250° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt (Vongerichten).

Aus den bei 277 bis 283° C. siedenden Antheilen des Petersilienöles erhielten Bignami und Testoni durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Myristicinsäure: $C^9H^8O^5$ (s. S. 1199), Tetramethyl-Apianolcarbonsäure: $C^6H(O.CH^3)^4—CO.OH$, weisse, bei 87° C. schmelzende Nadeln bildend, und Trimethylgallussäure (s. Iridin).

Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ (Petersiliencampher, s. S. 1211), welches in dem Samen der Petersilie neben Apiin und ätherischem Oel enthalten ist, wird aus denselben durch Extraction mit Alkohol, Abdestilliren des Alkohols von den erhaltenen Auszügen und Behandeln des Destillationsrückstandes mit Aether gewonnen. Hierbei bleibt das Apiin ungelöst zurück, während das Apiol in

Lösung geht und beim freiwilligen Verdunsten sich in Krystallen ausscheidet. Das Apiol bildet lange, weisse, spröde Nadeln von schwachem Petersiliengeruch. Es schmilzt bei 30° C. und siedet gegen 300° C. Das geschmolzene Apiol bleibt lange Zeit flüssig. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Wird die verdünnt alkoholische Lösung des Apiols mit Chlorwasser bis zur Trübung und dann mit einigen Tropfen Salmiakgeist versetzt, so tritt eine intensive, jedoch bald verschwindende Rothfärbung ein (Jorissen). Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Kaliumdichromat und Schwefelsäure führen das Apiol in Apiolaldehyd: $C^{10}H^{10}O^5$, über: farblose, bei 102° C. schmelzende, mit $NaHSO^3$ und mit Hydroxylamin verbindbare Nadeln. Durch Kaliumpermanganat wird das Apiol in Apiolsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, und in eine Verbindung $C^{12}H^{16}O^6$ übergeführt. Die Apiolsäure bildet farblose, bei 175° C. schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die bei fünfstündigem Erhitzen mit der 15fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:3) auf 130 bis 140° C. in CO^2 und Apion: $C^9H^{10}O^4$, gespalten werden. Letzteres bildet Nadeln, die bei 70° C. schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. In Wasser ist das Apion unlöslich. Die Verbindung $C^{12}H^{16}O^6$, welche neben Apiolsäure (s. oben) gebildet wird, krystallisirt in Blättchen, die schwer löslich in Aether, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. In Aetzalkalien ist dieselbe unlöslich. Schmelzp. 122° C.

Wird die Apiolsäure mit alkoholischer Kalilauge auf 180° C. erhitzt, so geht sie in das zweiatomige Phenol: $C^6H^2(O.CH^3)^2(OH)^2$, über. Letzteres ist als der Dimethyläther eines vieratomigen Phenols, des Apianols: $C^6H^2(OH)^4$ (1:2:3:4), zu betrachten. Das Dimethylapianol schmilzt bei 105 bis 106° C. und siedet bei 298° C. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung desselben zunächst violettschwarz, dann braunschwarz. Durch Methylirung kann das Dimethylapianol in das bei 89° C. schmelzende Tetramethylapianol: $C^6H^2(O.CH^3)^4$, verwandelt werden (Ciamician, Silber).

Wird Apiol 10 bis 15 Stunden lang mit der zweifachen Menge KOH und der zehnfachen Menge Alkohol gekocht, so geht es in Isoapiol: $C^{12}H^{14}O^4$, über. Letzteres bildet quadratische Tafeln, die bei 55 bis 56° C. schmelzen. In Wasser ist das Isoapiol unlöslich, ebenso in Aetzalkalien; in Aether und heissem Alkohol ist es leicht löslich. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich ähnlich wie das Apiol. Natrium führt das Isoapiol in alkoholischer Lösung in Dihydroisoapiol: $C^{12}H^{16}O^4$, welches bei 35° C. schmilzt und bei 292° C. siedet, über (Angeli). Dem Apiol und dem Isoapiol kommen die folgenden Constitutionsformeln zu:

$$C^6H\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH^2 \qquad\qquad C^6H\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH^2$$
$$\begin{cases}(O.CH^3)^2\\CH^2-CH=CH^2\end{cases} \qquad\qquad \begin{cases}(O.CH^3)^2\\CH=CH-CH^3\end{cases}$$

Apiol Isoapiol.

Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$, findet sich in den hochsiedenden Antheilen des aus ostindischen Samen bereiteten Dillöls. Dasselbe bildet eine dicke, ölige, fast geruchlose Flüssigkeit, die bei 285° C. siedet. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Dill-Apiol wie gewöhnliches Apiol. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in das bei 44° C. schmelzende, in glänzenden Prismen krystallisirende Dill-Isoapiol: $C^{12}H^{14}O^4$, über. Das Dill-Apiol und das Dill-Isoapiol sind ähnlich constituirt wie das Apiol und Isoapiol, da sie sämmtlich dasselbe Tetramethylapianol (s. oben) liefern (Ciamician, Silber).

Arbutin: $C^{12}H^{16}O^7 + \frac{1}{2}H^2O$, kommt neben Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, vielleicht auch damit verbunden, in den Blättern der Bären-

traube (*Arctostaphylos uva ursi*), des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*), der *Chimophila maculata*, *Pyrola rotundifolia*, *P. chlorantha*, *P. elliptica* und vielleicht noch einiger anderer Ericaceen, sowie in den Blättern von *Vaccinium Vitis idaea* und *V. Myrtillus* (Vacciniin) vor (Kawalier, Zwenger, Himmelmann, Claasen, Hlasiwetz, Habermann, Schiff u. A.). Zur Darstellung des Arbutins versetzt man die wässerige Abkochung der Bärentraubenblätter mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampft zur Krystallisation ein und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle. Das Arbutin bildet lange, weisse, glänzende, bei 168° C. schmelzende, bitter schmeckende Nadeln, die leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Hydrochinon: $C^6H^4(OH)^2$:

$$C^{12}H^{16}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)^2.$$

Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Chinon: $C^6H^4O^2$ (s. S. 1011) und Ameisensäure. Durch Eintragen in starke, mit Eis gekühlte Salpetersäure geht das Arbutin in Dinitroarbutin: $C^{12}H^{14}(NO^2)^2O^7$, über; lange, gelbe Nadeln.

Prüfung. Die Reinheit des zu arzneilichen Zwecken empfohlenen Arbutins ergiebt sich durch das Aeussere, die Flüchtigkeit und den Schmelzpunkt. Es sei klar und mit neutraler Reaction in Wasser löslich; es sei frei von Metallen (Blei).

Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, ist als naturelles Product bisher nicht frei von Arbutin, dem es höchst ähnlich ist, erhalten. Durch Emulsin etc. wird es in Glycose und Methylhydrochinon: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OCH^3\end{matrix}\right.$, gespalten. Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Methylhydrochinonkalium: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OK\\OCH^3\end{matrix}\right.$, und Acetochlorhydrose: $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^4$ (durch Einwirkung von Glycose auf Acetylchlorid erhalten), wird ein Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7 + {}^1/_2H^2O$, gebildet, welches in glänzenden, bei 168° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, deren Lösung durch Eisenchlorid nicht gebläut wird (Michael). Ein jenem Methylarbutin sehr ähnlicher, jedoch bei 175 bis 176° C. schmelzender Körper: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, wird gebildet beim Erhitzen gleicher Molecüle Arbutin, CH^3J und KOH, gelöst in Methylalkohol, am Rückflusskühler (Schiff).

Asebotoxin nennt Eykman ein amorphes, giftiges Glycosid, welches sich in den Blättern von *Andromeda japonica* findet. Zur Gewinnung desselben wird das wässerige, eingeengte Extract mit Chloroform ausgeschüttelt und die erzielte Lösung mit Petroleumäther gefällt. Farblose, glasartige Masse, die mässig in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform löslich ist. Durch concentrirte Salzsäure wird das Asebotoxin blau, durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt.

Aus obigem, durch Chloroform erschöpftem Extract kann, nach Fällung mit Bleiacetat, durch Eindampfen des durch H^2S wieder entbleiten Filtrats ein zweites Glycosid, das Asebotin: $C^{24}H^{28}O^{12}$, isolirt werden. Letzteres bildet farblose, bei 147,5° C. schmelzende Nadeln, die leicht in heissem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether und in Chloroform löslich sind. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Traubenzucker und krystallisirbares Asebogenin: $C^{18}H^{18}O^7$.

Die als Aseboquercetin: $C^{24}H^{16}O^{11}$, Asebofuscin: $C^{15}H^{18}O^6$, und

Asebopurpurin bezeichneten Substanzen der Blätter der *Andromeda japonica* sind bisher wenig bekannt.

Baptisin: $C^{26}H^{32}O^{14} + 9H^2O$, findet sich neben Cytisin (s. S. 1465) — Baptitoxin — in der Wurzel von *Baptisia tinctoria* (Gorter). Zur Darstellung des Baptisins wird die zerkleinerte Wurzel mit Alkohol von 60 Proc. extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand mit Soda alkalisch gemacht und zur Entfernung des Cytisins mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der ausgeschüttelten Flüssigkeit scheidet sich allmählich das Baptisin krystallinisch aus. Dasselbe ist nach dem Abpressen aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren.

Das Baptisin bildet dünne, weisse Nadeln, die wasserfrei bei 240° C. schmelzen. Es ist schwer löslich in Wasser und kaltem, verdünntem Alkohol. Linksdrehend. Vanadinschwefelsäure färbt sich zunächst violett, dann blau; jodsäurehaltige Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, die allmählich in Blaugrau, Blau, Grün und schliesslich Gelb übergeht. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Baptisin in Rhamnose: $C^6H^{12}O^5$, und Baptigenin: $C^{14}H^{12}O^6$, gespalten:

$$C^{26}H^{32}O^{14} + 3H^2O = 2C^6H^{12}O^5 + C^{14}H^{12}O^6.$$

Das Baptigenin: $C^{14}H^9O^3(OH)^3$, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine weisse Nadeln, die sich bei 250° C. bräunen, ohne zu schmelzen. Gegen jodsäurehaltige Schwefelsäure verhält es sich wie das Baptisin. Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht erzeugt, neben anderen Verbindungen, Styphninsäure (siehe S. 1008). Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden Brenzcatechin, Resorcin und Ameisensäure gebildet. Kochende Natronlauge von 5 Proc. führt das Baptigenin in Baptigenetin: $C^{12}H^{10}O^4$, über, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 148° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. $KMnO^4$ oxydirt das Baptigenin in alkalischer Lösung zu Piperonal (s. S. 1036) — Gorter —.

Pseudobaptisin: $C^{27}H^{30}O^{14}$, wurde von Gorter aus einem käuflichen Baptisin (Merck) isolirt. Dasselbe bildet feine, weisse, bei 247 bis 248° C. schmelzende Nadeln, die sich aus verdünntem Alkohol mit $7\frac{1}{2}$ oder 4 Mol. H^2O ausscheiden. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Rhamnose, Traubenzucker und Pseudobaptigenin: $C^{15}H^{10}O^5$, gespalten. Letzteres ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches durch kochende Natronlauge in Baptigenetin (s. oben) verwandelt wird.

Bryonin: $C^{48}H^{80}O^{19}$ (Walz), das Glycosid der Wurzel von *Bryonia alba*, wird erhalten, indem man den wässerigen Auszug des alkoholischen Extracts der trockenen Wurzel mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat, nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff, mit Gerbsäure versetzt, aus dem hierdurch entstandenen Niederschlag die Gerbsäure durch Bleioxyd oder Zinkoxyd wieder abscheidet und das Filtrat verdampft. Nach Behandlung des Rückstandes mit Aether wird derselbe mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdunstet. Zur weiteren Reinigung kann dieses Bryonin nochmals in wenig Alkohol gelöst und das Bryonin aus dieser Lösung alsdann mit Aether gefällt werden. Das Bryonin ist ein farbloser, zerreiblicher, amorpher, bitter schmeckender Körper, der leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bryonin mit schmutzig kirschrother, Vanadinschwefelsäure mit violetter Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Angaben von Walz in Glycose und die amorphen Körper Bryoretin: $C^{21}H^{35}O^7$, und Hydrobryoretin: $C^{21}H^{37}O^8$ (?):

$$C^{48}H^{80}O^{19} + 2H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{21}H^{35}O^7 + C^{21}H^{37}O^8.$$

Nach Masson kommt dem Bryonin die Formel $C^{34}H^{50}O^{9}$ zu und zerfällt dasselbe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker und harzartiges Bryogenin: $C^{14}H^{20}O^{2}$:

$$C^{34}H^{50}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + 2\,C^{14}H^{20}O^{2}.$$

Als Bryoresin bezeichnet Masson ein amorphes, rothbraunes Harz, welches neben Bryonin in der Bryoniawurzel enthalten ist.

Caïncin: $C^{40}H^{64}O^{18}$ (Caïncasäure, Caïncabitter), findet sich in der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa*. Zur Darstellung desselben wird die Wurzelrinde mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat mit alkoholischer Bleizuckerlösung ausgefällt und aus der abermals filtrirten Flüssigkeit das Caïncin durch Zusatz von Bleiessig abgeschieden. Letzterer Niederschlag wird alsdann in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Caïncin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen, geruchlosen Nadeln von hintennach bitterem und kratzendem Geschmack. In Wasser (1 : 600) und in Aether ist es schwer löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol. Das Caïncin ist eine schwache Säure, deren Salze jedoch nicht krystallisirbar sind. Durch kochende, verdünnte Salzsäure wird es in Glycose und amorphe Chiococcasäure: $C^{28}H^{42}O^{7}$, gespalten, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure dagegen in Glycose und Caïncetin: $C^{22}H^{34}O^{3}$, welches sich in gallertartigen Massen abscheidet, zerlegt (Rochleder):

$$C^{40}H^{64}O^{18} + H^{2}O = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{28}H^{42}O^{7},$$
$$C^{40}H^{64}O^{18} + 3\,H^{2}O = 3\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{22}H^{34}O^{3}.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt das Caïncetin in Buttersäure und amorphes Caïncigenin: $C^{14}H^{24}O^{2}$.

Die Cathartinsäure, zum Theil an Calcium und Magnesium gebunden, soll den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter und vielleicht auch der Faulbaumrinde, sowie auch der Blätter von *Albizzia Saponaria* bilden. Zur Darstellung derselben vermischt man nach Dragendorff und Kubly den zum Syrup eingedampften wässerigen Auszug der Sennesblätter mit dem gleichen Volum Alkohol, filtrirt den ausgeschiedenen Schleim ab und fällt das Filtrat mit absolutem Alkohol vollständig aus. Der hierdurch entstandene schwarze, klebrige Niederschlag wird hierauf mit absolutem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Alkohol abermals ausgefällt und das ausgeschiedene Cathartinsäuresalz von Neuem in Wasser gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet man alsdann durch einige Tropfen Salzsäure die etwa noch vorhandenen Eiweisskörper ab und fällt dann nach deren Entfernung die Cathartinsäure durch weiteren Salzsäurezusatz aus. Die weitere Reinigung derselben wird durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether bewirkt. Die Cathartinsäure bildet eine amorphe, braune, nach dem Trocknen schwarze Masse, welche unlöslich in Wasser und in Aether, löslich in Alkohol und in wässerigen Aetzalkalien ist. Aus letzterer Lösung wird sie durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in alkoholischer Lösung in Zucker und amorphe Cathartogeninsäure übergeführt. Die Cathartinsäure wirkt stark purgirend, dieselbe dürfte jedoch kaum eine einheitliche Verbindung sein, selbst wenn sie zur weiteren Reinigung noch (nach Gensz) durch Fällung mit Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt wird.

A. Tschirch und E. Hiepe isolirten aus dem wässerigen Auszuge der Sennesblätter einen krystallinischen Körper: $C^{14}H^{10}O^{5}$, sowie eine als Senna-Rhamnetin bezeichnete Verbindung, Stoffe, die als solche jedoch nicht präexistirend vorhanden sind. Durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak

und Uebersättigen dieser Auszüge mit Salzsäure resultirte amorphes, rothbraunes Anthragluco-Sennin. Aus letzterem konnte durch Ausziehen mit Aether ein mit dem Aloë-Emodin (s. S. 1630) identisches Emodin: $C^{15}H^{10}O^5$, Chrysophansäure, sowie amorphes Glucosennin: $C^{22}H^{16}O^8$, erhalten werden. Durch Extraction des mit Aether erschöpften Anthraglucosennins mit Aceton resultirte amorphes, in Petroleumäther lösliches Senna-Isoemodin: $C^{15}H^{10}O^5$, und gelbbraunes Senna-Rhamnetin. Nach der Behandlung des Anthraglucosennins mit Aether, Aceton und Alkohol verbleibt schwarzes, nur in Alkalien lösliches Sennanigrin, ein Umwandlungsproduct eines primär vorhandenen, nicht näher bekannten Senna-Glycosids.

Als Cephalanthin: $C^{22}H^{34}O^6$, bezeichnet C. Mohrberg ein giftiges Glycosid, welches neben krystallinischem Cephalin und Cephalethin, Körpern, die in alkalischer Lösung stark fluoresciren, sowie Cephalanthusgerbsäure und Cephalanthussaponin in der Rinde von *Cephalanthus occidentalis*, einer nordamerikanischen Rubiacee, enthalten ist. Zur Darstellung des Cephalanthins extrahirt man die zerkleinerte Rinde zunächst mit kaltem Wasser und kocht sie dann mit verdünnter Kalkmilch aus. Den letzteren Auszug dampft man, nach dem Filtriren, auf ein mässiges Volum ein, leitet hierauf CO^2 durch die Flüssigkeit, filtrirt von Neuem und fällt dann das Cephalanthin durch Salzsäure aus. Die weitere Reinigung geschieht durch Lösen dieses Niederschlages in Essigäther, Verdunsten dieser Lösung, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser. Das Cephalanthin ist ein amorphes, weissliches Pulver, welches noch in einer Verdünnung von 1:15000 bitter schmeckt. Es ist in Wasser, Aether und Chloroform schwer löslich, in Alkohol, Essigäther und Natronlauge leicht löslich. Durch Kochen mit Säuren in alkoholischer Lösung zerfällt es in Traubenzucker und einen krystallinischen Körper, das Cephalantheïn: $C^{16}H^{18}O^3$. Mit Salzsäure eingedampft, nimmt das Cephalanthin eine schön violette Farbe an.

Cerberin: $C^{27}H^{40}O^5$, ist ein giftiges, in den Samenkernen von *Cerbera Odollam* zu 0,08 bis 0,16 Proc. enthaltenes Glycosid. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten Kerne zunächst durch Auspressen von Fett und durch Auskochen mit Wasser von Extractivstoffen befreit, hierauf wiederholt mit Alkohol von 90 Proc. heiss extrahirt und die alkoholischen Auszüge durch Destillation von dem grössten Theil des Alkohols befreit. Die restirende Flüssigkeit wird alsdann, nach Entfernung des ausgeschiedenen Fettes, längere Zeit bei Seite gestellt. Das allmählich ausgeschiedene Rohcerberin wird hierauf mit Petroleumäther gewaschen und aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Das Cerberin bildet farblose, stark bitter schmeckende, kleine Krystalle, die bei 191 bis 192° C. schmelzen. Das Cerberin löst sich bei 20° C. in 5555 Thln. Wasser, 12,4 Thln. Alkohol von 90 Proc., 178 Thln. Aether und 8,8 Thln. Chloroform zu linksdrehenden Flüssigkeiten. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cerberin mit orangegelber, allmählich in Violett und schliesslich in Blau übergehender Farbe. Durch Kochen mit Schwefelsäure in einer Lösung in Alkohol von 70 Proc. wird es in Zucker und in gelbes, amorphes, bei 85,5° C. schmelzendes Cerberetin: $C^{19}H^{26}O^4$, gespalten. Letzteres ist in Wasser fast unlöslich (Plugge).

α-Chinovin: $C^{30}H^{48}O^8$ nach Hlasiwetz, $C^{33}H^{62}O^{11}$ nach Liebermann, $C^{39}H^{64}O^{11}$ nach Oudemans (Chinovasäure, Chinovabitter), kommt vor in der Rinde der *China nova surinamensis* (*Buena magnifolia*) — Pelletier, Caventou —, in den meisten echten Chinarinden (Winckler), in allen Theilen der auf Java cultivirten *China Calisaya* (0,5 bis 2,5 Proc.) — de Vry —,

und wie es scheint auch in der Tormentillwurzel (Remboldt) und in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Buchner). Um es zu gewinnen, zieht man die *China nova* zur Entfernung der Chinovagerbsäure (s. S. 1312) zunächst mit Wasser aus, kocht alsdann den Rückstand mit Kalkmilch aus, presst die Flüssigkeit ab und fällt daraus das Chinovin durch Salzsäure. Die ausgeschiedenen braunen Flocken sind hierauf nach dem Auswaschen mit Ammoniak zu lösen, die Lösung ist durch Thierkohle zu entfärben und das Chinovin von Neuem durch Salzsäure zu fällen. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das Chinovin rein weiss erscheint. Das Chinovin bildet eine gummiartige Masse oder zerrieben ein weisses, intensiv bitter schmeckendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Seine Lösungen sind rechtsdrehend. Bei der Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Chinovasäure und in Chinovazucker: $C^6H^{12}O^5$ (Chinovose), welcher sich jedoch unter diesen Bedingungen mit Alkohol zu Aethylchinovosid oder Chinovit: $C^6H^{11}O^5 . C^2H^5$, verbindet; nach Hlasiwetz:

$$C^{20}H^{48}O^8 + H^2O = C^{24}H^{38}O^4 + C^6H^{12}O^5;$$

nach Liebermann:

$$C^{38}H^{62}O^{11} = C^{32}H^{48}O^6 + C^6H^{12}O^4 + H^2O;$$

nach Oudemans:

$$C^{39}H^{64}O^{11} = C^{33}H^{50}O^6 + C^6H^{12}O^4 + H^2O.$$

Die letzten beiden Gleichungen würden der Bildung der Chinovose: $C^6H^{12}O^5$, nicht Rechnung tragen.

Die Chinovasäure bildet ein weisses, sandiges, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol ist. In Ammoniak, ätzenden Alkalien und alkalischen Erden ist sie löslich, ohne jedoch diese Basen ganz zu neutralisiren. Die Lösungen der Chinovasäure sind rechtsdrehend. Bei 300° C. zerfällt sie in CO^2 und krystallinische Brenzchinovasäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Chinovasäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Bildung von krystallisirbarer Novasäure und gelbem, krystallisirbarem Chinochromin: $C^{26}H^{38}O^2$ (?). Wird die Brenzchinovasäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor vier Stunden lang auf 200° C. erhitzt, so entsteht Chinoterpen: $(C^{10}H^{16})^n$, als copalartiges, blau fluorescirendes Glas.

Chinovit: $C^6H^{11}O^5 . C^2H^5$, bildet eine hygroskopische, glasartige, rechtsdrehende Masse, welche süss und hinterher bitter schmeckt. Der Chinovit ist nicht gährungsfähig. In der Hitze reducirt er Fehling'sche Lösung nur sehr wenig; durch Oxydation mit Salpetersäure resultirt Oxalsäure. Der Chinovit löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Derselbe ist destillirbar und durch $1\frac{1}{2}$stündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Schwefelsäure von 5 Proc. wird der Chinovit in Chinovose: $C^6H^{12}O^5$, und Aethylalkohol übergeführt (s. S. 283).

β-Chinovin findet sich nur in den sogenannten Cuprea-Chinarinden (von Remigiaarten) — Liebermann, Giesel —. Dasselbe wird ähnlich wie das α-Chinovin dargestellt, nur wird es zur Reinigung noch mehrmals in das aus Alkohol krystallisirende Ammoniumsalz übergeführt. Das β-Chinovin bildet schuppige, bei 235° C. schmelzende Krystalle, welche unlöslich in Wasser, sowie in absolutem Aether und Essigäther (Unterschied vom α-Chinovin), leicht löslich in Alkohol sind. Das β-Chinovin verhält sich ähnlich wie das α-Chinovin, und liefert auch dieselben Spaltungsproducte.

Chionanthin: $C^{22}H^{23}O^{10} + 2\,H^2O$, wird von W. v. Schulz ein Glycosid genannt, welches in der Stamm- und Wurzelrinde von *Chionanthus virginica* enthalten ist. Zu dessen Darstellung wird die zerkleinerte Rinde wiederholt mit Petroleumäther ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Petroleumäthers verbleibt eine mit Fett gemischte Krystallmasse, aus welcher durch Auskochen mit Wasser das Chionanthin isolirt werden kann. Das Chionanthin bildet glänzende, weisse Krystallflitter, welche schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser und in heissem Alkohol sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Traubenzucker und einen rothbraunen, harzartigen Körper gespalten.

Cichoriin: $C^{32}H^{34}O^{19} + 4^1/_2\,H^2O$ (nach Nietzki), wird aus den getrockneten Blüthen von *Cichorium intybus* (4 Proc.) dargestellt, indem man dieselben mit Alkohol von 60 Proc. auskocht, den Auszug von Alkohol befreit, mit Essigsäure ansäuert und mit Bleiacetat versetzt. Das Filtrat ist alsdann durch Schwefelwasserstoff zu entbleien, abermals zu filtriren und zum Syrup einzudampfen. Der nach 12stündigem Stehen gebildete Krystallbrei ist hierauf durch Absaugen von Mutterlauge zu befreien, der Rückstand mit kaltem Wasser zu waschen und endlich mit heissem Wasser umzukrystallisiren. Das Cichoriin bildet weisse, bei 215 bis 220° C. schmelzende Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Aetzalkalien und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und das in kochendem Wasser schwer lösliche, bei 250 bis 255° C. schmelzende, in Nadeln krystallisirende Cichoriigenin: $C^{20}H^{14}O^9$:

$$C^{32}H^{34}O^{19} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{20}H^{14}O^9.$$

Colocynthin: $C^{56}H^{84}O^{23}$ (nach Walz), das wirksame Glycosid der Coloquinten, die es besonders im Mark, weniger in den Kernen enthalten, wird aus dem mittelst schwachem Alkohol bereiteten, völlig ausgetrockneten Coloquintenextract dargestellt, indem man dasselbe mit kaltem Wasser auszieht und die filtrirte Lösung zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig ausfällt. Das Filtrat wird hierauf entbleit, mit Gerbsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt, der beim Erwärmen harzartig zusammenballende Niederschlag ausgewaschen und in alkoholischer Lösung durch Bleihydroxyd zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, durch Thierkohle entfärbt und endlich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das zurückbleibende Colocynthin ist schliesslich noch mit wasserfreiem Aether zu waschen. Das Colocynthin bildet gewöhnlich eine gelbe, amorphe, intensiv bitter schmeckende Masse, selten wird es in feinen, büschelförmigen Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Es zeichnet sich durch stark purgirende Wirkung aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother, allmählich in Braun übergehender Farbe; Froehde'sches Reagens nimmt es mit kirschrother Farbe auf; Vanadinschwefelsäure löst es mit tiefrother, vom Rand her allmählich blau werdender Farbe (Johannson). Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und harzartiges Colocyntheïn: $C^{44}H^{64}O^{13}$:

$$C^{56}H^{84}O^{23} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{44}H^{64}O^{13}.$$

Colocynthitin ist von Walz ein zweiter, bisher wenig bekannter Bestandtheil der Coloquinten genannt worden, welcher geschmacklose, mikrokrystallinische Prismen bildet.

Condurangin. Die in der Condurangorinde, der Rinde von *Gastrolobium Condurango*, enthaltenen Glycoside, welche in den Eigenschaften Aehn-

lichkeit mit dem Vincetoxin (s. dort) zeigen, sind bisher nur wenig bekannt. Die Darstellung der Condurangoglycoside entspricht der des Vincetoxins (s. dort). Carrara zerlegte das Condurangin in analoger Weise in einen in Wasser löslichen und einen in Wasser unlöslichen Theil. Ersterer soll bei 134° C. schmelzen und der Formel $C^{18}H^{28}O^{7}$ entsprechen, letzterer bei 61° C. schmelzen und durch die Formel $C^{20}H^{32}O^{6}$ auszudrücken sein. Beide Condurangine bilden amorphe, in Alkohol leicht lösliche, in Aether schwer lösliche Pulver von Glycosidcharakter: Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden, neben einem nicht gährungsfähigen, jedoch reducirend wirkenden Zucker, harzartige Körper gebildet.

Die wässerige Lösung des wasserlöslichen Condurangins trübt sich beim Erwärmen und liefert (noch bei einem Gehalt von 2 Proc.) noch unter 100° C. eine Gallerte, die sich beim Erkalten wieder auflöst. Durch Chlornatrium, Ammoniumcarbonat, Kaliumacetat und andere Salze wird das Condurangin aus seiner wässerigen Lösung ausgeschieden. Auch durch Jod-Jodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Gerbsäure wird die mit einer Mineralsäure versetzte Conduranginlösung gefällt.

Coniferin: $C^{16}H^{22}O^{8} + 2H^{2}O$, findet sich im Frühjahr und zu Anfang des Sommers im Cambialsaft der Nadelhölzer (Hartig, Kubel, Tiemann, Haarmann). Es kommt nach Lippmann ferner vor im verholzten Gewebe der Zuckerrüben, im Spargel, in der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*), sowie in der Holzsubstanz überhaupt. Um es zu gewinnen, wird der Cambialsaft, den man durch Abschaben der von der Rinde befreiten, frisch gefällten Stämme erhält, zur Coagulation des Eiweisses aufgekocht, auf ein Fünftel eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. Das Coniferin bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach bitter schmeckende, bei 185° C. schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser (1 : 200), leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösungen sind linksdrehend. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelviolettter, allmählich in Roth übergehender Farbe auf; Wasser scheidet aus dieser Lösung ein indigblaues Harz ab. Mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet, färbt es sich, besonders im Sonnenlicht, intensiv blau. Die blaue Färbung, welche ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan durch Phenol im Licht erleidet (s. S. 976), ist bedingt durch den Gehalt des Holzes an Coniferin. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure liefert das Coniferin eine blaue Färbung. Eine Lösung von Phloroglucin in Salzsäure wird durch Coniferin tiefroth gefärbt. Ueber das Verhalten gegen Thymol und Salzsäure siehe S. 833, Holzschliffnachweis. Verdünnte Säuren zersetzen es in der Wärme in Glycose und harzartige Körper. Durch Emulsin wird es in Glycose und Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^{3}$, gespalten (Tiemann, Haarmann):

$$C^{16}H^{22}O^{8} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{10}H^{12}O^{3}.$$

Der Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^{3}$, bildet weisse, geruchlose, bei 73 bis 74° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert er ebenso wie das Coniferin Vanillin (s. S. 1034 u. f.). Durch Kaliumpermanganat wird das Coniferin in die in glänzenden, bei 212° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Glycovanillinsäure oder Zuckervanillinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4} . C^{6}H^{10}O^{5} + H^{2}O$, verwandelt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht der Coniferylalkohol in Eugenol über.

Lässt man ein Gemisch aus 10 Thln. Coniferin, 300 Thln. Wasser und 8 Thln. CrO^3 fünf Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht das Coniferin in Glycovanillin: $C^{14}H^{18}O^8 + H^2O$, über (Tiemann). Letzteres bildet farblose, bei 192° C. schmelzende Nadeln, welche ziemlich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind. Durch Emulsin und durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt das Glycovanillin in Traubenzucker und in Vanillin. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Glycovanillinsäure (s. oben), Natriumamalgam reducirt es zu Glycovanillylalkohol: $C^{14}H^{20}O^8 + H^2O$. Letzterer krystallisirt in farblosen, bei 120° C. schmelzenden, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Convallamarin: $C^{23}H^{44}O^{12}$, ist nach Walz neben Convallarin: $C^{34}H^{62}O^{11}$, in den Maiblumen enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol aus. Der wässerige Auszug, welcher das Convallamarin enthält, wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat entbleit und mit Gerbsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen, zu trocknen, mit Alkohol auszuziehen, die Tinctur mit Bleihydroxyd zu digeriren, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Neuem zu entbleien und zu verdunsten. Mit dem Rückstande ist nach Extraction mit Aether die Behandlung mit Gerbsäure etc. zu wiederholen. Der alkoholische, vorwiegend das Convallarin enthaltende Auszug wird gleichfalls mit Bleiessig behandelt, das Filtrat entbleit und zur Krystallisation eingedampft. Aus der ausgeschiedenen krystallinischen Masse wird das Convallarin durch Abpressen und Waschen mit Aether isolirt.

Das Convallamarin bildet ein weisses, krystallinisches, bittersüss schmeckendes, emetisch wirkendes Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und in Chloroform fast unlöslich ist. Linksdrehend. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und krystallinisches Convallamaretin: $C^{20}H^{36}O^8$.

Das Convallarin krystallisirt in rechtwinkligen Säulen, die kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Einwirkung von Säuren zerfällt es in Glycose und krystallinisches Convallaretin: $C^{14}H^{26}O^3$. Concentrirte Schwefelsäure löst Convallamarin und Convallarin mit gelber Farbe, die jedoch bald in Braun und allmählich in Kirschroth übergeht.

Cyclamin [1]): $C^{20}H^{34}O^{10}$ (nach Klinger), kommt in den Knollen von *Cyclamen europaeum* (De Luca), in der Wurzel von *Primula veris* und vielleicht noch in anderen Primulaceen (Mutschler) vor. Zur Darstellung kocht man die zerschnittenen Cyclamenknollen mit Alkohol von 65 bis 70 Proc. aus, concentrirt die erzielten Auszüge und überlässt sie dann der Krystallisation. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Behandeln der Lösungen mit Thierkohle ist dasselbe weiter zu reinigen. Das Cyclamin bildet ein weisses, krystallinisches, hygroskopisches, bei 236° C. schmelzendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. In Wasser löst es sich langsam (1 : 500) zu einer opalisirenden, scharf und kratzend schmeckenden, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf. In Alkohol von 96 Proc. erfordert es bei 15° C. 71 Thle. zur Lösung. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, dann mit violetter Farbe. Durch verdünnte Salzsäure

[1]) Vielleicht identisch mit Saponin.

wird es in amorphes Cyclamiretin: $C^{15}H^{22}O^2$, und einen gährungsfähigen Zucker gespalten.

Nach B. Rayman kommt dem Cyclamin die Formel $C^{27}H^{38}O^{13}$ zu; durch verdünnte Schwefelsäure soll es in Cyclamiretin: $C^{14}H^{18}O^2$, Fruchtzucker und rechtsdrehende Cyclose gespalten werden.

Daphnin: $C^{15}H^{16}O^9 + 2H^2O$, das mit dem Aesculin isomere Glycosid der Rinde von *Daphne Mezereum* und *D. alpina*, ist von Gmelin und Baer entdeckt und von Vauquelin, Zwenger, Rochleder u. A. näher untersucht. Dasselbe wird aus dem alkoholischen Extract der Seidelbastrinde dargestellt, indem man dasselbe mit Wasser auszieht, die Lösung mit Bleizucker fällt und das Filtrat alsdann mit Bleiessig versetzt. Letzterer, das Daphnin enthaltende Niederschlag wird hierauf mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat zum Syrup eingedampft und zur Abscheidung von Harz mit Wasser verdünnt. Nach abermaligem Eindampfen schüttelt man die Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung des beigemengten Harzes mit Aether aus und überlässt den Rückstand dann der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle sind endlich mit kaltem Wasser zu waschen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Das Daphnin bildet farblose, durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Prismen von bitterem und adstringirendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Wasser und in siedendem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Salpetersäure färbt Daphnin in der Kälte roth, in der Wärme entsteht Oxalsäure. Eisenchlorid färbt Daphninlösung bläulich. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Emulsin wird es in Glycose und Daphnetin: $C^9H^6O^4$, gespalten:

$$C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^4.$$

Synthetisch wird das Daphnetin erhalten, indem man ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von Pyrogallol und Aepfelsäure mit der zweifachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure übergiesst und auf einem Drahtnetz rasch bis zum beginnenden Schäumen erwärmt. Hierauf entfernt man die Flamme und giesst die abgekühlte Masse, nachdem sich die Reaction von selbst beendet hat, in die fünffache Menge Eiswasser. Das ausgeschiedene Daphnetin ist durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig oder verdünntem Alkohol zu reinigen (v. Pechmann):

$$C^6H^6O^3 + C^4H^6O^5 = C^9H^6O^4 + 3H^2O + CO.$$

Das bei 129° C. schmelzende Diacetyl-Daphnetin: $C^9H^4(C^2H^3O)^2O^4$, entsteht beim fünfstündigen Erhitzen von Pyrogallolaldehyd (s. S. 1033) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 170 bis 180° C. (Gattermann):

$$C^6H^2\begin{matrix}(OH)^3\\CHO\end{matrix} + 3C^2H^4O^2 = C^6H^2\begin{matrix}(O.C^2H^3O)^2\\O\text{———}\\CH{=}CH{-}CO\end{matrix} + 4H^2O.$$

Das Daphnetin bildet gelbliche, bei 253 bis 256° C. schmelzende, sublimirbare Prismen, welche leicht in kochendem Wasser und siedendem Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine grüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung hervor. Das Daphnetin reducirt Silbernitrat- und alkalische Kupferlösung. Das Daphnetin ist als ein Dioxycumarin (vergl. S. 1684) anzusehen. Gegen Alkyljodid und KOH verhält es sich ähnlich wie das Aesculetin (s. dort).

Datiscin: $C^{21}H^{24}O^{11} + 2H^2O$, ist in der Wurzel von *Datisca cannabina*, welche in Lahore zum Gelbfärben von Seide benutzt wird, sowie in den

Blättern jener Pflanze enthalten. Die Wurzeln werden zur Darstellung mit Methylalkohol extrahirt, die Auszüge zum Syrup concentrirt, daraus durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. heissen Wassers harzartige Stoffe abgeschieden und die klare Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Das Datiscin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 190° C. schmelzenden, bitter schmeckenden Blättchen, welche wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. In ätzenden Alkalien löst es sich mit tief gelber Farbe. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Salicylsäure; bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure. Verdünnte Säuren zerlegen es in Rhamnose (s. S. 282) und gelbes, nadelförmiges, bei 237° C. schmelzendes Datiscetin: $C^{15}H^{12}O^6$. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Datiscetin mit gelber Farbe, gleichzeitig tritt eine stark blaue Fluorescenz auf. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert auch das Datiscetin Salicylsäure; bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehen Pikrinsäure und Nitrosalicylsäure vom Schmelzp. 226° C. (Stenhouse, Schunck, Marchlewski).

Diosmin nennt Spica ein in den Blättern von *Diosma crenata* in wechselnder Menge vorkommendes Glycosid, welches gewisse Aehnlichkeit mit dem in den Buccoblättern ebenfalls vorkommenden Hesperidin zeigt. Zur Darstellung desselben werden die Buccoblätter zunächst mit Petroleumäther, dann mit siedendem Alkohol von 80 bis 85 Proc. extrahirt. Aus dem genügend concentrirten Auszug wird das Diosmin durch Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung und Wasser abgeschieden und durch Waschen mit kaltem Alkohol und mit Aether gereinigt. Das reine Diosmin ist ein weisser, krystallinischer, geruch- und geschmackloser Körper, der in Wasser und in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Rasch erhitzt, schmilzt das Diosmin bei 243 bis 244° C. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam in Glycose und in eine bei 120 bis 130° C. schmelzende krystallinische Substanz zerlegt.

Epheuglycosid: $C^{32}H^{52}O^{10} + 2\,H^2O$, wird erhalten, indem man Epheublätter zunächst mit heissem Wasser vollständig erschöpft und dann nach dem Auspressen mit Alkohol von 90 Proc. in der Wärme extrahirt. Der alkoholische Auszug wird hierauf wiederholt mit Thierkohle behandelt, der Alkohol alsdann abdestillirt, der Rückstand in wenig heissem Alkohol wieder gelöst, die Lösung heiss filtrirt und unter Umrühren so weit eingedampft, bis reichliche Krystallausscheidung eintritt. Den Krystallbrei bringt man hierauf auf ein Heisswasserfilter, saugt die Mutterlauge ab und wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol nach. Durch Umkrystallisiren aus Aceton oder aus heissem Alkohol kann das Glycosid weiter gereinigt werden.

Das Epheuglycosid bildet weisse, bei 233° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroleumäther, leicht löslich in siedendem Aceton, Aether und Alkohol sind. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Bei 100° C. verliert das Epheuglycosid 1 Mol. H^2O, das zweite Molecül H^2O entweicht erst bei 150° C. Concentrirte Schwefelsäure löst es nach einiger Zeit mit schön violetter Farbe. Letztere Färbung tritt sofort ein beim gelinden Erwärmen oder bei Zusatz einer Spur Wasser. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in Glycose (?) und einen in farblosen, bei 282° C. schmelzenden, rhombischen Prismen krystallisirenden Körper $C^{26}H^{40}O^4$. Letztere Verbindung ist schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton (Block):

$$C^{32}H^{52}O^{10} + 2\,H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{26}H^{40}O^4 + 2\,H^2O.$$

Nach Houdas enthält das Epheu mehrere Glycoside, von denen sich das Hederin: $C^{64}H^{104}O^{19}$, aus alkoholischer Lösung in farblosen, langen, bei 248° C. schmelzenden Nadeln ausscheidet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Petroleumäther und Chloroform. Bei 18° C. löst es sich in 54 Thln. Alkohol von 90 Proc.; an siedendem Alkohol erfordert es 6,22 Thle. zur Lösung. Rechtsdrehend. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Hederidin: $C^{26}H^{40}O^{4}$, Isodulcit: $C^{6}H^{12}O^{5}$, und Hederose: $C^{6}H^{12}O^{6}$, gespalten:

$$C^{64}H^{104}O^{19} = 2\,C^{26}H^{40}O^{4} + C^{6}H^{12}O^{5} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Das Hederidin krystallisirt aus siedendem Alkohol in rhombischen, bei 324° C. schmelzenden Prismen. Die Hederose bildet feine, bei 155° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung rechtsdrehend ist.

Die amorphe Hederagerbsäure (Posselt) und die amorphe Hederasäure: $C^{16}H^{26}O^{4}$ (Davies), der Epheufrüchte sind bisher wenig bekannt. Zur Darstellung der Hederasäure werden die zerkleinerten Epheufrüchte zunächst mit Petroleumäther und dann mit Aether extrahirt, beide Auszüge hierauf gemischt und die ausgeschiedenen Flocken gesammelt.

Ericolin: $C^{34}H^{56}O^{21}$, kommt neben Arbutin in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi*, sowie in den Blättern von *Ledum palustre*, *Calluna vulgaris*, *Erica herbacea* und *Rhododendron ferrugineum* vor. Zur Darstellung wird die wässerige Abkochung des Krautes von *Ledum palustre* mit Bleiessig ausgefällt, zum Sieden erhitzt, das Filtrat entbleit, zum Syrup eingedampft und hieraus das Ericolin durch Aetheralkohol extrahirt. Der Verdunstungsrückstand letzterer Lösung ist schliesslich so oft mit Aetheralkohol aufzunehmen und die Lösung wieder zu verdunsten, bis er sich darin vollständig löst. Das Ericolin bildet ein braungelbes, klebriges, bitter schmeckendes Harz, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glycose und flüssiges, flüchtiges, eigenartig riechendes Ericinol: $C^{10}H^{16}O$, gespalten wird (Rochleder, Schwarz, Kawalier, Thal u. A.).

Als Evonymin ist von Romm ein chemisch kaum bekanntes Glycosid bezeichnet worden, welches in der Wurzel und Stammrinde von *Evonymus atropurpureus* vorkommt. Das braune Evonymin des Handels soll aus der Wurzelrinde, das durch Chlorophyll gefärbte grüne Evonymin aus der Stammrinde dargestellt werden. Beide Präparate sind weit entfernt, reines Evonymin zu sein, häufig ist sogar von dem reinen Glycosid wenig oder gar nichts darin enthalten (H. Meyer). Bei der Unkenntniss, die bisher über die Eigenschaften des reinen Evonymins herrscht, lassen sich über die Darstellungsmethoden desselben keine bestimmten Angaben machen. Vielleicht dürfte die Darstellungsmethode, die zur Bereitung des Homolle'schen Digitalins (siehe S. 1639) dient, auch zur Gewinnung von reinem Evonymin geeignet sein.

Frangulin: $C^{21}H^{20}O^{9}$ (Rhamnoxanthin), ist von Buchner entdeckt und von Casselmann, Faust, Liebermann, Schwabe, Thorpe, sowie Anderen untersucht. Dasselbe wird aus der Rinde von *Rhamnus frangula* oder von *Rhamnus purshiana* (Cascara sagrada) dargestellt, indem man dieselbe mit Alkohol von 90 Proc. extrahirt, den Auszug eindampft, mit Bleizuckerlösung ausfällt und das Filtrat mit Bleiessig versetzt. Der rothe, das Frangulin enthaltende Bleiessigniederschlag wird ausgewaschen, in Alkohol suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Masse dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das aus dem Filtrat ausgeschiedene Frangulin wird schliesslich zur weiteren Reinigung wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Frangulin bildet eine citronengelbe, glänzende, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, krystallinische, bei 228 bis 230° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und in kaltem Aether, löslich

in 160 Thln. kochenden Alkohols von 80 Proc. ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother, Aetzalkalien lösen es mit purpurrother Farbe auf; aus letzterer Lösung wird es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es in Rhamnose (s. S. 282) und die mit dem Emodin (s. S. 1137) identische Frangulinsäure: $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$, gespalten:

$$C^{21}H^{20}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^5 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Nach Thorpe wird bei dieser Spaltung noch ein zweiter, mit dem Emodin isomerer Körper $C^{15}H^{10}O^5$ gebildet, welcher aus Alkohol in goldgelben, bei 202 bis 203° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Das Emodin, welches zum Theil präexistirend in der Faulbaumrinde, namentlich in der längere Zeit aufbewahrten, enthalten ist, lässt sich direct aus der Faulbaumrinde durch Erschöpfen derselben mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Auszüge durch Salzsäure darstellen. Der erhaltene Niederschlag wird alsdann mit überschüssiger Natronlauge nochmals gekocht, durch Salzsäure abermals aus der Lösung ausgefällt, nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und endlich der Rückstand aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

In naher Beziehung zu dem Emodin [1]) scheint das bei 262 bis 265° C. schmelzende, mikroskopische, gelbe Nadeln bildende Rheïn: $C^{15}H^{10}O^6$, und das in gelben, bei 212° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Rhabarberon: $C^{15}H^{10}O^5$, zu stehen, welche nach Hesse neben Chrysophansäure (s. S. 1135), Emodin und harzartigen Substanzen in dem chinesischen Rhabarber vorkommen. Ausser freier Chrysophansäure, die auch abführend wirkt, enthält der Rhabarber noch ein Glycosid: Chrysophan, welches als Spaltungsproduct Chrysophansäure liefert (Tschirch).

Aus dem Rhizom von *Rheum rhaponticum* konnte O. Hesse Emodin, Rheïn und Rhabarberon nicht isoliren, wohl aber Chrysophansäure und Rhapontin: $C^{21}H^{21}O^8(O.CH^3)$. Letzteres bildet gelblich-weisse, bei 235° C. schmelzende Prismen, die ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol sind.

Zu den Emodin liefernden Glycosiden gehört auch das dem Frangulin nahestehende Cuspidatin: $C^{21}H^{20}O^{10}$ (Polygonin), welches neben freiem Emodin und einem zweiten Glycosid (B) in der Wurzelrinde von *Polygonum cuspidatum* enthalten ist. Das Cuspidatin bildet glänzende, gelbe, bei 202

---

[1]) Emodin ist als solches und in glycosidischer Bindung in einer Reihe von Abführmitteln enthalten: Aloë, Frangula- und Sagradarinde, Rhabarber, Kreuzbeeren, Sennesblätter etc.

Die frische Frangularinde enthält einen Erbrechen und Kolik verursachenden Eiweisskörper, der durch längeres Trocknen der Rinde bei 100° C. oder durch längeres Lagern derselben unwirksam wird.

Nach Aweng finden sich in der Frangularinde primäre, in Wasser leicht lösliche Glycoside und secundäre, durch hydrolytische Spaltung der ersteren entstandene, in Wasser schwer lösliche Glycoside. Zu letzteren dürfte auch das Frangulin (s. oben) zählen. Beide Glycosidgruppen werden der Rinde durch Alkohol von 70 Proc. entzogen.

Durch Extraction mit Benzol gewann Aweng aus der fein gepulverten Frangularinde: Frangulin, Emodin und Chrysophansäure, durch darauffolgende Extraction mit einem Gemisch aus 2 Thln. Benzol und 1 Thl. absolutem Alkohol: Frangula-Rhamnetin, in Barytwasser löslich, und Pseudofrangulin, in Barytwasser unlöslich. Alkohol von 60 Proc. entzog nach dieser Behandlung der Rinde derselben die primären Glycoside, unter denen sich Frangula-Rhamnin befinden soll. Sagradarinde verhielt sich ähnlich.

bis 203° C. schmelzende Nadeln, die beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker und Emodin: $C^{15}H^{10}O^5$, liefern. Das Glycosid (B) liefert unter den gleichen Bedingungen Emodinäthyläther: $C^{15}H^9O^4 . O . C^2H^5$ (Perkin).

Fraxin: $C^{16}H^{18}O^{10}$ (Paviin), findet sich in der Rinde von *Fraxinus excelsior* (Salm-Horstmar), *F. Ornus* (Dufour), *Aesculus Hippocastanum* und *A. Pavia* (Stokes, Rochleder). Zur Darstellung desselben kocht man zur Blüthezeit gesammelte und getrocknete Eschenrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleizucker und das Filtrat von dem hierdurch gebildeten Niederschlag mit Bleiessig. Letzterer Niederschlag wird gesammelt, gepresst, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die nach einiger Zeit aus dem zum Syrup eingedampften Filtrat ausgeschiedenen Krystalle werden schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Fraxin bildet farblose, bitter schmeckende, bei 320° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 1000), leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. In kaltem Alkohol und in Aether ist es wenig löslich. Die stark verdünnte wässerige Lösung des Fraxins zeigt auf Zusatz einer Spur Aetzkali eine blaue Fluorescenz. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine Grünfärbung und alsdann einen gelben Niederschlag hervor. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und krystallisirbares Fraxetin: $C^{10}H^8O^5$ (Fraxetinsäure, Paviëtin).

Das Fraxetin, welches als Methoxy-Aesculetin: $C^9H^5O^4(O . CH^3)$, anzusehen ist, bildet tafelförmige Krystalle, die sich in 1000 Thln. kalten und 300 Thln. heissen Wassers, etwas leichter noch in Alkohol lösen. Eisenchlorid färbt diese Lösungen grünlichblau (Körner, Biginelli).

Fustin: $C^{59}H^{46}O^{23}$ (?), ist an Gerbsäure gebunden im Fisetholz, von *Rhus Cotinus*, enthalten (Schmid). Zur Darstellung kocht man das Fisetholz acht Stunden lang mit Wasser aus, fällt aus dem zuvor mit Essigsäure sauer gemachten Auszug die Verunreinigungen durch wenig Bleiacetat und engt das durch H^2S entbleite Filtrat auf dem Dampfbade ein. Zur Abscheidung der Gerbsäure sättigt man alsdann die Flüssigkeit mit Chlornatrium, schüttelt das Filtrat mit Essigäther aus, verdunstet letzteren Auszug, löst den Rückstand in heissem Eisessig, fügt zur Lösung Wasser und lässt an der Luft verdunsten. Das Fustin bildet weisse, glänzende, bei 218 bis 219° C. schmelzende Nadeln, die leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und verdünnten Aetzalkalien, wenig löslich in Aether sind. Durch Bleiacetat, Kupferacetat und Zinnchlorür wird das Fustin gelb gefällt; diese Niederschläge lösen sich jedoch in Essigsäure. Eisenchlorid ruft eine grüne Färbung hervor, die durch Sodalösung durch Blauviolett in Roth übergeht. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Fustin in Fisetin und Zucker gespalten.

Fisetin: $C^{15}H^{10}O^6 + 4H^2O$, welches sich auch in dem Holze von *Quebracho colorado* findet (Perkin), kann auch direct aus dem Fisetholz durch Auskochen mit sehr verdünnter Sodalösung, Eindampfen der Auszüge bis zum specif. Gewicht 1,0411 und Erkaltenlassen der filtrirten Flüssigkeit gewonnen werden. Das hierbei abgeschiedene blaugrüne Pulver wird hierauf sechs Stunden lang mit starkem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, ausgekocht, die erzielten Lösungen werden etwas concentrirt und vorsichtig, zur Abscheidung der Verunreinigungen, mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Die filtrirte Flüssigkeit ist alsdann durch H^2S zu entbleien, etwas einzudampfen und mit dem doppelten Volum heissen Wassers zu mischen. Das ausgeschiedene Fisetin ist aus der noch warmen Flüssigkeit abzufiltriren, mit heissem Wasser zu waschen und durch wiederholtes Lösen in heissem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser zu reinigen.

Das Fisetin krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure in

gelben Nadeln oder Prismen, die 4 Mol. H^2O enthalten. Es schmilzt unter Zersetzung oberhalb 360° C. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer löslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther. In der Wärme reducirt es Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung. Eisenchlorid ruft eine schwarzgraue Färbung hervor und auf Zusatz von wenig Ammoniak einen schwarzen Niederschlag. Rauchende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure; schmelzendes Kalihydrat, sowie Natriumamalgam bilden Resorcin und Protocatechusäure. Das Fisetin enthält vier Hydroxylgruppen: OH, deren Wasserstoffatome durch Alkohol- und durch Säureradicale ersetzt werden können. Das Fisetin wird in seinen Alkylderivaten durch alkoholische Kalilauge in Protocatechusäure und Fisetol: $C^6H^3(OH)^2CO—CH^2.OH$, bezüglich deren Alkylderivate gespalten (Herzig).

Gaultherin: $C^{14}H^{18}O^8 + H^2O$, ist die glycosidische Verbindung, die als die Quelle des Gaultheriaöls (s. S. 1063, 1074 und 1227) zu betrachten ist, welches aus der an sich geruchlosen Rinde von *Betula lenta* und anderen pflanzlichen Materialien dargestellt wird. Zur Gewinnung des Gaultherins extrahirt man die Rinde mit Alkohol, in welchem Bleiacetat (15 Proc. vom Gewicht der Rinde) gelöst ist, entbleit diese Auszüge durch H^2S, verdunstet sie hierauf zum Syrup, zieht letzteren mit absolutem Alkohol aus und fällt diese Lösung mit Aether. Die hierdurch abgeschiedene gelbliche, klebrige Masse wird schliesslich in Alkohol gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, bezüglich Krystallisation überlassen. Das Gaultherin bildet farblose, bitter schmeckende Nadeln, welche sich reichlich, wenn auch langsam, in Wasser, leicht in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blassrosa Färbung, die bald in Braun und Schwarz übergeht. Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in Traubenzucker und Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$, gespalten (Schneegans, Gerock):

$$C^{14}H^{18}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)CO.OCH^3.$$

Speichel, Emulsin und Diastase rufen keine derartige Spaltung hervor.

Glycobernsteinsäure: $C^{14}H^{20}O^{12}$ (?), findet sich in unreifen Früchten, z. B. Aepfeln, Pflaumen, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Weinbeeren, sowie in den Stengeln und Blättern des Rhabarbers, des Weinstocks, der Kastanie, der Kresse, des Roggens etc. Mit der fortschreitenden Reife verschwindet die Glycobernsteinsäure fast vollständig. Die Glycobernsteinsäure ist im reinen Zustande bisher nicht bekannt. Sie ist die Ursache, dass obige Pflanzensäfte, nachdem sie durch Erhitzen von Eiweissstoffen befreit sind, Jod in beträchtlicher Menge absorbiren. Die Glycobernsteinsäure wird hierdurch in Glycose und Monojodbernsteinsäure: $C^4H^5JO^4$, zerlegt (Brunner, Chuard).

Glycyphyllin: $C^{21}H^{24}O^9$, bildet den süss schmeckenden Bestandtheil der Blätter und Stengel von *Smilax glycyphylla* (Wright, Rennie). Zur Darstellung wird das wässerige Extract durch Behandeln mit Alkohol von Eiweisssubstanzen befreit, der Alkohol dann abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibenden Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen. Das Glycyphyllin krystallisirt aus Wasser mit $4^1/_2$ Mol. H^2O in dünnen, langen, glänzenden Prismen, aus wasserhaltigem Aether mit 3 Mol. H^2O. Es schmilzt bei 175 bis 180° C. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Die wässerige Lösung wird durch

Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$ (s. dort), und Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1081).

Glycyrrhizin: $C^{44}H^{63}NO^{18}$ (Glycyrrhizinsäure, Süssholzzucker), kommt, neben Mannit und Zucker, an Ammoniak und an Kalk gebunden (2,5 Proc.) in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*) — Vogel, Lade, Gorup-Besanez, Roussin, Habermann — in der Wurzel von *Polypodium vulgare*, von *P. pennatifidum* (Berzelius, Guignet), in dem Kraut von *Myrrhis odorata* (Schroeder), sowie (nach Derosne, Henry, Payen) in der Monesiarinde (von *Chrysophyllum glycyphlaeum*) vor. Ob das Sarcocollin der Sarcocolla, des eingetrockneten Saftes von *Penaea Sarcocolla*, mit Glycyrrhizin identisch ist, ist zweifelhaft. Um das Glycyrrhizin darzustellen, zerlegt man die in heissem Wasser suspendirte Bleiverbindung (s. unten) durch Schwefelwasserstoff. Aus heisser, wässeriger Lösung scheidet es sich als eine süss schmeckende, sauer reagirende Gallerte ab, welche zu einer braunen, hornartigen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser quillt es nur gallertartig auf, ohne sich eigentlich zu lösen; in absolutem Alkohol und in Aether ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, in heissem, verdünntem Alkohol und in kochendem Eisessig. Das Glycyrrhizin verhält sich wie eine dreibasische Säure; das saure Kalium- und Ammoniumsalz ist gut krystallisirbar; beide zeichnen sich durch intensiv süssen Geschmack aus. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycyrrhetin: $C^{32}H^{47}NO^4$, und in Parazuckersäure: $C^6H^{10}O^8$; Zucker wird nach Habermann hierbei nicht gebildet, ist dagegen von Tschirch beobachtet. Das reine Glycyrrhetin ist ein krystallisirbarer, fast indifferenter Körper, welcher unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure ist. Mit Brom, Salpetersäure und Acetylchlorid liefert dasselbe wohl charakterisirte Producte. Die Parazuckersäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Zuckersäure nur dadurch, dass sie keine krystallisirbaren Salze liefert.

Saures glycyrrhizinsaures Ammonium: $C^{44}H^{62}(NH^4)NO^{18}$, wird am geeignetsten aus dem als *Glycyrrhizinum ammoniacale* bezeichneten Glycyrrhizin des Handels (s. unten) dargestellt. Dasselbe wird unter Anwendung von Wärme in einer entsprechenden Menge Eisessig gelöst, die Lösung siedend heiss filtrirt und nach dem Erkalten einige Tage lang über Aetzkalk der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden alsdann durch Absaugen und Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit und hierauf zweimal aus Eisessig und endlich dreimal aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das glycyrrhizinsaure Ammonium bildet schwach gelb gefärbte, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Ammoniak und Aetzalkalien sind. In Aether ist es unlöslich; wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Wasser oder in verdünntem Alkohol scheidet es sich als amorphe, gummiartige Masse aus. Durch Verdunsten einer Lösung desselben in Ammoniak, über Schwefelsäure, hinterbleibt das neutrale Salz $C^{44}H^{60}(NH^4)^3NO^{18}$ als ein amorphes, hellbraunes Gummi, welches leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in absolutem Alkohol ist. Das entsprechende Kaliumsalz $C^{44}H^{60}K^3NO^{18}$ bildet eine gelblichweisse, amorphe Masse, welche leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig geht es in das feinkörnig-krystallinische, in Wasser aufquellende saure Kaliumsalz $C^{44}H^{62}KNO^{18}$ über, welches an Süssigkeit fast alle bisher

bekannten Pflanzenstoffe übertrifft. Das Bleisalz $(C^{44}H^{60}NO^{16})^2Pb^3$, durch Fällung der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes durch Bleiacetat bereitet, bildet einen schleimigen, zu einem gelbbraunen Gummi eintrocknenden Niederschlag, der wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ist (Habermann).

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* ist kein chemisches Individuum; ausser dem neutralen Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure enthält es noch amorphes Glycyrrhizinbitter: $C^{36}H^{57}NO^{13}$, eine intensiv bitter schmeckende, stickstoffhaltige, in Wasser wenig lösliche Substanz, und amorphes, dunkelbraunes Glycyrrhizinharz, welches sich in Alkohol und alkalisch reagirenden, wässerigen Flüssigkeiten mit sattgelber Farbe löst. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert das Glycyrrhizinharz verschiedene flüchtige Fettsäuren und Para-Oxybenzoësäure.

Zur Darstellung des käuflichen *Glycyrrhizinum ammoniacale* extrahirt man klein geschnittene russische Süssholzwurzel mit kaltem Wasser, kocht die Auszüge zur Beseitigung von Eiweiss auf, filtrirt alsdann, engt ein und scheidet das Glycyrrhizin durch verdünnte Schwefelsäure ab. Letzteres scheidet sich in hellgelben Flocken aus, die alsbald zu einer dunkelbraunen, zähen Masse zusammenfliessen. Dasselbe wird so lange mit Wasser gewaschen, bis es frei von Schwefelsäure ist, alsdann in verdünntem Salmiakgeist gelöst und die Lösung nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand wird hierauf mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtet und bei möglichst niedriger Temperatur abermals ausgetrocknet.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* bildet eine gelbbraune bis braune, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol, besonders auf Zusatz eines Tropfens Salmiakgeist, sehr leicht zu einer intensiv süss schmeckenden Flüssigkeit löslich ist. Es findet unter dem Namen Glycine zur Versüssung von Mixturen beschränkte arzneiliche Anwendung.

Der *Succus Liquiritiae* enthalte höchstens 17 Proc. Wasser (durch Trocknen des Pulvers bei 100° C. zu bestimmen), 8 Proc. Asche und 25 Proc. in Wasser von 50°C. unlösliche Bestandtheile. In letzteren sollen sich bei mikroskopischer Betrachtung keine fremden und unverquollenen Stärkekörner erkennen lassen.

Um den Gehalt an Glycyrrhizin annähernd zu bestimmen, erwärme man nach Hafner 10 g gepulverten *Succus Liquiritiae* einige Stunden gelinde mit einem Gemisch aus 200 ccm Alkohol von 95 Proc. und 25 ccm Normal-Schwefelsäure. Hierauf filtrire man von dem Ungelösten ab, wasche letzteres so lange mit warmem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol nach, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Das Filtrat versetze man alsdann mit 100 ccm Wasser, sowie Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und verdampfe es bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols. Der Rückstand werde mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht, mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt, die Lösung filtrirt und unter beständigem Rühren mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach einstündigem Stehen wird das ausgeschiedene Glycyrrhizin auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst mit Schwefelsäure von 2 Proc. bis zur Farblosigkeit des Filtrates, dann noch mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen und schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Wasserfreier Lakritzen enthält im Minimum 7 Proc. Glycyrrhizin.

Als Gratiolin: $C^{20}H^{34}O^7$, und Gratiosolin: $C^{46}H^{84}O^{25}$, werden von Walz zwei als chemische Individuen nur wenig charakterisirte Glycoside bezeichnet, welche sich neben den kaum bekannten Bitterstoffen: Gratioloïn,

Gratioloïnsäure und Gratiolacrin, in dem Kraut von *Gratiola officinalis* finden. Das Gratiolin bildet warzenförmige, bitter schmeckende Krystalle, welche schwer löslich in kaltem und in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Bleiessig wird es ebenso wenig wie Gratiosolin gefällt, wohl aber durch Gerbsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose, krystallisirbares, in Wasser und Aether unlösliches Gratioletin: $C^{17}H^{28}O^{5}$, und harzartiges, in Aether lösliches Gratioleretin: $C^{17}H^{28}O^{3}$. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Gratioletin grün, concentrirte Salzsäure violett.

Das Gratiosolin ist ein amorpher, rothgelb gefärbter, ekelhaft bitter schmeckender Körper, welcher in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch verdünnte Säuren wird es in Glycose und amorphes Gratiosoletin: $C^{40}H^{68}O^{17}$, zerlegt. Letztere Verbindung soll bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren weiter in Glycose und ein harzartiges Gemenge von Gratiosoleretin: $C^{34}H^{52}O^{9}$, und Hydrogratiosoleretin: $C^{34}H^{56}O^{11}$, gespalten werden.

Helleboreïn: $C^{26}H^{44}O^{15}$, kommt nach Husemann und Marmé neben Helleborin: $C^{36}H^{42}O^{6}$, in den Wurzeln und Wurzelblättern von *Helleborus viridis*, *H. foetidus* und besonders von *H. niger* vor. Zur Darstellung des Helleboreïns wird das wässerige Decoct der zerkleinerten Wurzeln oder die Mutterlauge von der Gewinnung des Helleborins (s. dort) mit Bleiessig versetzt und das durch Glaubersalz entbleite, stark concentrirte Filtrat mit Gerbsäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird ausgepresst, mit wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und überschüssiger Bleiglätte angerührt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der gewonnene Auszug wird hierauf durch Abdestilliren concentrirt und das Helleboreïn daraus durch Aether gefällt. Dasselbe ist schliesslich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether zu reinigen. Das Helleboreïn scheidet sich aus seiner sehr concentrirten, alkoholischen Lösung in durchsichtigen, fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen aus. Es ist geruchlos, schmeckt süsslich und reagirt nur sehr schwach sauer. Sein Staub reizt zum Niesen; seine Wirkung ist eine stark giftige. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother, allmählich in Violett übergehender Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in amorphes, nicht giftiges Helleboretin: $C^{14}H^{20}O^{3}$:

$$C^{26}H^{44}O^{15} = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{14}H^{20}O^{3}.$$

Das Helleboretin scheidet sich in blauen Flocken ab, welche sich in Alkohol, in starker Salpetersäure und in Salzsäure mit violetter Farbe lösen.

Nach Thaeter erleidet das Helleboreïn bei der Hydrolyse eine Spaltung in Helleboretin, Traubenzucker und Essigsäure:

$$\underset{\text{Helleboreïn}}{C^{37}H^{56}O^{18}} + 5\,H^{2}O = \underset{\text{Helleboretin.}}{C^{19}H^{30}O^{5}} + 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + 3\,C^{2}H^{4}O^{2}$$

Helleborin: $C^{36}H^{42}O^{6}$, findet sich neben Helleboreïn in den Wurzeln von *Helleborus niger, H. foetidus* und besonders in alten Wurzeln (0,025 Proc.) von *H. viridis*. Es wird erhalten, indem man die zerkleinerten Wurzeln mit kochendem Alkohol erschöpft, die Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit und den Rückstand, welcher Helleborin, Helleboreïn und grünes, fettes Oel enthält, wiederholt mit Wasser auskocht. Nach dem Eindampfen der fettfreien Filtrate scheidet sich das Helleborin krystallinisch ab, während Helleboreïn in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Alkohol ist das Helleborin schliesslich weiter zu reinigen. Es bildet glänzend weisse, geruchlose, neutral reagirende, über 250° C. schmel-

zende Nadeln, welche in alkoholischer Lösung scharf brennend schmecken. Es wirkt stark giftig. In kaltem Wasser ist es nicht löslich; von Aether wird es wenig, von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother Farbe; Wasser scheidet es in weissen Flocken wieder aus dieser Lösung ab. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, durch concentrirte Chlorzinklösung dagegen leicht und vollständig in Glycose und in weissgraues, amorphes Helleboresin: $C^{30}H^{38}O^4$, gespalten (Husemann, Marmé):

$$C^{36}H^{42}O^6 + 4H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{30}H^{38}O^4.$$

Nach Thaeter ist die Zusammensetzung des Helleborins eine andere und soll daher dieses Glycosid nicht im Sinne obiger Gleichung zerfallen.

Hesperidin ist von Brandes und Lebreton 1828 entdeckt und später von Pfeffer, Ed. Hoffmann ($C^{22}H^{26}O^{12}$), Paternò, Briosi, Will, Tanret ($C^{50}H^{60}O^{27}$) u. A. näher untersucht. Dasselbe findet sich in den reifen und unreifen Früchten der süssen und bitteren Orangen, und zwar besonders in dem weissen, schwammigen Theil der Schalen. Es kommt vor in den Früchten und zum Theil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium*, *C. Limonum*, *C. medica*, *C. vulgaris var. Curassaviensis*, *C. chinensis*, *C. longifolia* u. a., dagegen nicht in *C. decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris*. Spica und Zenetti fanden das Hesperidin in den Buccoblättern. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten, unreifen, bitteren Pomeranzen (*Fructus Aurantii immaturi*) zunächst so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und alsdann der Rückstand mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und Alkohol, dem 1 Proc. Aetznatron zugesetzt ist, ausgezogen. Letzterer Auszug wird hierauf mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Rohhesperidin gesammelt, ausgewaschen und alsdann mit nicht zu kleinen Mengen Alkohol von 90 Proc. ausgekocht, wodurch Farbstoffe und geringe Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die derartig behandelte, fast farblose Masse wird nunmehr in stark verdünnter Kalilauge unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol gelöst, aus dieser Lösung das Hesperidin durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und gut ausgewaschen. Ausbeute 10 Proc. Das Hesperidin ist eine weisse, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, bei 245° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform und Benzol ist. Von kochendem Alkohol und besonders von siedender Essigsäure wird es etwas leichter gelöst. Vermöge seiner schwach sauren Eigenschaften wird es von Aetzalkalien sehr leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Verdampft man die alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockne und übersättigt dann den Rückstand mit Schwefelsäure, so tritt bei vorsichtigem Erwärmen eine rothe bis violette Färbung ein. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose, Isodulcit und Hesperidin gespalten (Tanret):

$$C^{50}H^{60}O^{27} + 3H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^6H^{14}O^6 + 2C^{16}H^{14}O^6.$$

Wird Hesperidin und Hesperetin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch Salzsäure aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag abgeschieden, der sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe löst.

Das Hesperetin, nach Perkin $C^{32}H^{28}O^{12}$ zusammengesetzt, bildet weisse, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 224 bis 226° C. In Aetzalkalien ist es leicht löslich. Concen-

trirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt es braunroth. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, und in die in farblosen, bei 228° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Isoferulasäure: $C^{10}H^{10}O^4$ (Hesperetinsäure), s. S. 1105. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure: $C^7H^6O^4$.

Wird das Calciumsalz der Isoferulasäure der trockenen Destillation unterworfen, so resultirt Hesperetol: $C^9H^{10}O^2$ oder $C^6H^3(C^2H^3)(OH)(O.CH^3)$: Vinylguajacol, als strahlig-krystallinische, bei 57° C. schmelzende Masse.

Isohesperidin: $C^{22}H^{26}O^{12} + 2H^2O$ (?), kommt nach Tanret in den bitteren Pomeranzenschalen vor. Zur Darstellung desselben erschöpft man diese Schalen mit Alkohol von 60 Proc., verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Uebergiessen des Rückstandes mit kaltem Alkohol bleibt Hesperinsäure: $C^{22}H^{28}O^7$, als weisse, krystallinische, geschmacklose Masse zurück, die unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol ist.

Das Isohesperidin scheidet sich allmählich aus der obigen, mit Chloroform ausgeschüttelten wässerigen Flüssigkeit in kleinen, gelblichen Krystallen aus. Letztere sind kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in $^1/_2$ Thl. kochenden Wassers, in 9 Thln. Alkohol von 90 Proc. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose, Isodulcit und Hesperetin gespalten. Das Isohesperidin ist vielleicht identisch mit Aurantiin.

Das Aurantiamarin, dem die bitteren Pomeranzenschalen die Bitterkeit verdanken, ist bisher nur wenig bekannt. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Chloroform (Tanret).

Aurantiin: $C^{21}H^{26}O^{11} + 4H^2O$ (Hesperidin von De Vry, Naringin), ist in allen Theilen, besonders in den Blüthen von *Citrus decumana* enthalten. Es scheidet sich bei der Darstellung von Neroliöl aus jenen Blüthen, beim Stehen der Destillationsrückstände, in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht zu reinigen sind. Das Aurantiin bildet kleine, citronengelbe, intensiv bitter schmeckende, bei 171° C. schmelzende, monokline Krystalle, die sich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Durch Eisenchlorid wird es braunroth gefärbt. Durch Natriumamalgam wird das Aurantiin in einen Farbstoff verwandelt, der durch Säuren aus der filtrirten alkalischen Lösung ausgefällt wird und sich dann in Alkohol mit rother Farbe und bläulicher Fluorescenz löst. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Aurantiin in Glycose, Isodulcit und Naringenin: $C^{15}H^{12}O^5$ (Ed. Hoffmann, Will).

Das Naringenin: $C^{15}H^{12}O^5$, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, perlmutterglänzende, bei 248° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Eisenchlorid und Natriumamalgam rufen die gleichen Reactionen hervor, wie mit Aurantiin. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt das Naringenin in Phloroglucin und Para-Cumarsäure: $C^9H^8O^3$.

Limonin: $C^{22}H^{26}O^7$ (Weltzien), ist in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthalten, denen es durch Extraction mit Alkohol entzogen wird. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, intensiv bitter schmeckendes, nach Weltzien bei 245°, nach Paternò bei 275° C. schmelzendes Pulver, welches wenig in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und in Essig-

säure löslich ist. Ueber die chemische Natur desselben ist bisher nichts Näheres bekannt.

Murrayin: $C^{18}H^{22}O^{10}$, das Glycosid der *Murraya exotica*, wird erhalten durch Auskochen der Blüthen mit Wasser, Ausziehen der zum Extract eingedampften Abkochungen mit kaltem Wasser und Extrahiren des ungelöst Gebliebenen mit absolutem Alkohol. Aus letzterer Lösung wird hierauf zunächst durch Bleizucker das Murrayetin (s. unten) abgeschieden, sodann das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat eingedampft und das sich ausscheidende Murrayin durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, schwach bitter schmeckendes, bei 170° C. schmelzendes Pulver. In kaltem Wasser und in Aether ist es wenig löslich, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich häufig als Gallerte ab. Seine Lösung in ätzenden oder kohlensauren Alkalien ist gelb gefärbt und zeigt grünlichblaue Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in Murrayetin: $C^{12}H^{12}O^{5}$. Letzteres krystallisirt in rhombischen, bei 110° C. schmelzenden, theilweise sublimirenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. Die Lösungen fluoresciren stark blaugrün, namentlich auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien (De Vry, Blas).

Ipomoeïn: $C^{78}H^{132}O^{36}$, nennt N. Kromer ein dem Convolvulin nahe stehendes, in der Wurzel von *Convolvulus panduratus* enthaltenes Glycosid. Das Ipomoeïn, in analoger Weise wie das Convolvulin (s. S. 1279) dargestellt, bildet ein weisses, bei 170° C. schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Beim Kochen mit Barytwasser geht es in Methylcrotonsäure: $C^{5}H^{6}O^{2}$, und in amorphe Ipomeïnsäure: $C^{34}H^{32}O^{18}$, über. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Ipomoeïn in Methylcrotonsäure, Zucker und krystallisirbare Ipomeolsäure: $C^{16}H^{32}O^{3}$, welche bei 60,6° C. schmilzt, gespalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird eine bei 98,6° C. schmelzende Sebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^{4}$, und eine Valeriansäure: $C^{5}H^{10}O^{2}$, gebildet.

Iridin: $C^{24}H^{26}O^{13}$, das Glycosid der trockenen Wurzel von *Iris florentina*, lässt sich gewinnen, indem man das aus 10 kg Veilchenwurzelpulver bereitete alkoholische Extract mit 2 Liter lauwarmen Wassers aufweicht und diese Flüssigkeit mit 1 Liter eines Gemisches aus Aceton und Chloroform vom specif. Gewicht 0,950 schüttelt. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Iridin in der unteren wässerigen Schicht als amorphe, weisse Masse aus. Letztere ist alsdann zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen. Hierauf wird das Rohiridin noch mit Aether und Ligroïn gewaschen und schliesslich durch Umkrystallisation aus siedendem verdünntem Alkohol (1 Vol. Alkohol, 2 Vol. Wasser) gereinigt. Das Iridin bildet feine, weisse, bei 208° C. schmelzende Nadeln, die sich kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol, gar nicht in Aether und Chloroform lösen. Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird es bei 80 bis 100° C. gespalten in Traubenzucker und Irigenin: $C^{18}H^{16}O^{8}$:

$$C^{24}H^{26}O^{13} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{18}H^{16}O^{8}.$$

Das Irigenin bildet farblose, bei 186° C. schmelzende Rhomboëder, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Aether sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird

das Irigenin gespalten in Ameisensäure, Iridinsäre: $C^{10}H^{12}O^5$, und Iretol: $C^7H^8O^4$.

Die Iridinsäure: $C^6H(CH^3)(O.CH^3)^2(OH)CO.OH$, krystallisirt in farblosen, bei 118° C. schmelzenden Prismen, die bei der trockenen Destillation in CO^2 und Iridol: $C^7H^5(O.CH^3)^2OH$, zerfallen. Das bei 57° C. schmelzende Iridol wird durch CH^3J und KOH in Methyliridol: $C^7H^5(O.CH^3)^3$, übergeführt, welches bei der Oxydation mit $KMnO^4$ die bei 168° C. schmelzende Trimethylgallussäure: $C^6H^2(O.CH^3)^3CO.OH$, liefert.

Das Iretol: $C^6H^2(OH)^3O.CH^3$, bildet weisse, bei 186° C. schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° geht es in Tetraoxybenzol: $C^6H^2(OH)^4$ (1:2:3:5), eine amorphe, glasartige Masse, über. Natriumamalgam verwandelt das Iretol in Phloroglucin (De Laire, Tiemann).

Leucoglycodrin: $C^{27}H^{42}O^{10}$, findet sich nach E. Merck, neben Leucodrin: $C^{15}H^3(OH)^6$, in den Blättern von *Leucodendron concinuum*, einer am Cap heimischen Proteacee. Zur Darstellung dieser Stoffe wird das alkoholische Extract mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit H^2S entbleit und alsdann verdunstet. Hierbei scheidet sich zunächst das amorphe Leucoglycodrin und bei weiterem Eindampfen das krystallisirbare Leucodrin ab. Das Leucoglycodrin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether als ein weisses, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver erhalten. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten gallertartig ab. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in reducirend wirkenden Zucker und in ein braunes Oel verwandelt.

Das Leucodrin krystallisirt in farblosen, bei 212° C. schmelzenden Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in kaltem Alkohol mässig leicht löslich sind. Von Ammoniak und ätzenden Alkalien wird es leicht gelöst. Linksdrehend.

Mit dem Leucodrin ist vielleicht das Proteacin identisch, welches Beck aus den Blättern von *Protea mellifera* isolirte. Letzteres bildet farblose, bei 212° C. schmelzende Prismen, die sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether zu bitter schmeckenden Flüssigkeiten lösen. Wenig Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett.

Loganin: $C^{26}H^{36}O^{14}$ oder $C^{25}H^{34}O^{14}$, findet sich zu 4 bis 5 Proc. in der Pulpa, in der die Samen von *Strychnos nux vomica* eingebettet sind. Letztere wird mit einer heissen Mischung aus 4 Thln. Chloroform und 1 Thl. Alkohol extrahirt und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden dann aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, bei 215° C. schmelzende Prismen, die leicht in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Chloroform und Aether löslich sind. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst es sich mit schön rother Farbe, die beim Kochen in Purpur übergeht. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es in Glycose und in Loganetin gespalten (Dunstan, Short).

Als Lokao oder Chinesisch Grün kommt ein grüner Farbenlack in den Handel, der in China aus den Rinden verschiedener Rhamnusarten dargestellt wird. Nach Cloëz und Guignet enthält das Lokao Lokaïn: $C^{28}H^{34}O^{17}$, dessen Ammoniumverbindung durch Extrahiren des Farbenlacks mit Ammoniumcarbonatlösung gebildet und durch Fällung mit Alkohol in blauen Flocken erhalten wird. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Lokaïn in Glycose und braunes, amorphes Lokaïtin: $C^9H^8O^5$, gespalten. Letzteres ist in Wasser unlöslich; concentrirte Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe.

Nach R. Kayser enthält das Lokao das Calcium- und Aluminiumsalz der Lokaonsäure. Zur Darstellung der Lokaonsäure: $C^{42}H^{48}O^{27}$, wird das Lokao mit Ammoniumcarbonatlösung extrahirt, die Lösung mit Alkohol gefällt und das abgeschiedene blaue Ammoniumsalz der Lokaonsäure mit Oxalsäure zerlegt. Die Lokaonsäure bildet einen tiefblauen, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen eine blauschwarze Masse liefert, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich ist. Aetzalkalien lösen sie mit tiefblauer Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Lokaonsäure in Lokaose: $C^6H^{12}O^6$, und Lokansäure: $C^{36}H^{36}O^{21}$, zerlegt. Letztere Säure ist ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist. In Aetzalkalien löst es sich mit violettblauer Farbe. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge geht die Lokansäure in Phloroglucin und braune Delokansäure: $C^{15}H^9O^6$ (?), über.

Lupiniin: $C^{29}H^{32}O^{16} + 7H^2O$ [1]), das Glycosid der Lupinen, *Lupinus luteus*, wird der getrockneten Pflanze durch Auskochen mit Alkohol von 50 Proc. entzogen und aus dem Auszug durch Bleiessig gefällt. Der voluminöse Bleiniederschlag wird alsdann gesammelt, ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Masse hierauf mit viel Wasser erwärmt, filtrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Das Lupiniin scheidet sich als eine gelblichweisse, fein krystallinische Masse ab, welche wenig in kaltem Wasser löslich ist und sich auch in heissem Wasser und in Alkohol nur schwer löst. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Säure wird es in Glycose und gelbes, amorphes, in kaltem und in heissem Wasser unlösliches Lupigenin: $C^{17}H^{12}O^6$, gespalten. Mit Ammoniak geht letzteres eine gelbe, krystallinische, wenig beständige Verbindung: $C^{17}H^{12}O^6 . NH^3 + H^2O$, ein.

Menyanthin: $C^{30}H^{46}O^{14}$ (Kromayer), in den Blättern des Bitterklees, *Menyanthes trifoliata*, enthalten, wird gewonnen, indem man den möglichst concentrirten wässerigen Auszug der getrockneten Pflanze bei 60 bis 70° C. mit gekörnter Knochenkohle bis zur vollständigen Entbitterung digerirt und die mit kaltem Wasser ausgewaschene Kohle alsdann mit Alkohol auskocht. Die heiss filtrirten Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit, zum Extract eingedampft, dieses zur Entfernung eines kratzend schmeckenden Bitterstoffes mit Aether ausgeschüttelt und hierauf in wässeriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin trocknet man mit Bleiweiss und etwas Alkohol ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, entfärbt den Auszug durch Thierkohle und verdunstet denselben. Der Rückstand kann durch abermalige Ueberführung in die gerbsaure Verbindung und erneute Zerlegung nöthigenfalls noch weiter gereinigt werden. Das Menyanthin bildet eine gelbliche, bitter schmeckende, neutral reagirende, amorphe Masse, welche bei 60 bis 65° C. erweicht und bei 110 bis 115° C. schmilzt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Die wässerige Menyanthinlösung wird durch Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Gerbsäure etc. gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner, allmählich in

---

[1]) Von E. Schulze und J. Barbieri Lupinin (vergl. S. 1468) genannt. Nach Ritthausen enthalten die Samen von *Lupinus luteus*, neben Alkaloiden, Galactit: $C^9H^{18}O^7$; letzterer krystallisirt in dünnen, sechsseitigen, bei 140° C. schmelzenden Blättchen, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure liefert der Galactit Galactose.

Violett übergehender Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Kromayer in Zucker und Menyanthol: C^8H^8O:

$$C^{30}H^{46}O^{14} = C^6H^{12}O^6 + 3\,C^8H^8O + 5\,H^2O.$$

Das Menyanthol ist eine flüchtige, bittermandelölartig riechende, aldehydartige Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft sich in eine krystallisirbare Säure verwandelt.

Nach K. Lendrich kommt dem Menyanthin die Formel $C^{33}H^{50}O^{14}$ zu. Der bei der Spaltung desselben gebildete Zucker soll linksdrehend sein und ein bei 205° C. schmelzendes Osazon liefern; das Menyanthol, welches durch Eisenchlorid violett gefärbt wird, soll zugleich Phenolcharakter besitzen.

Morindin: $C^{27}H^{30}O^{15}$ (Thorpe), kommt in der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* und *M. tinctoria* vor. Zur Darstellung desselben kocht man die Rinde mit Alkohol aus, verdunstet diese Lösung, wäscht das ausgeschiedene Rohmorindin mit Benzol und absolutem Alkohol und krystallisirt es schliesslich aus heissem Alkohol von 50 Proc. um. Das Morindin bildet kleine, gelbe Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind. In Kaliumcarbonatlösung löst es sich mit hellrother Farbe, die sich beim Kochen nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Morindon:

$$C^{27}H^{30}O^{15} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Morindon: $C^{15}H^{10}O^5$, welches sich neben anderen Methylanthrachinonabkömmlingen auch in dem Wurzelbast von *Morinda umbellata* vorfindet (Perkin, Hummel), bildet rothe, sublimirbare, dem Alizarin ähnliche Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Kaliumcarbonatlösung löst es mit purpurblauer, concentrirte Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Durch Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Morindons grün. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen. Das Morindon scheint ein Trioxymethylanthrachinon: $C^{15}H^7O^2(OH)^3$, zu sein.

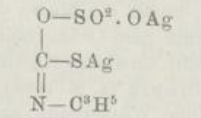
Myronsäure: $C^{10}H^{17}NS^2O^9$, findet sich als Kaliumsalz: $C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O$ (Sinigrin), in den Samen von *Sinapis nigra*, *S. juncea*, *Brassica rapa*, in der Wurzel von *Cochlearia armoracia* und vielleicht noch anderen Cruciferen. Das myronsaure Kalium ist von Bussy 1840 entdeckt und später von Ludwig und Lange, Körner und Will, sowie besonders von J. Gadamer (1897) eingehend untersucht worden. Zur Darstellung dieses Kaliumsalzes kocht man 1 kg gepulverten, entölten Senfsamens in einem Kolben mit $1^1/_2$ kg Alkohol von 85 bis 90 Proc. kurze Zeit, presst die Masse dann heiss aus und wiederholt die gleichen Operationen mit dem Rückstand. Durch diese Operationen wird das fermentartige Myrosin unwirksam gemacht und werden zugleich harzige Extractivstoffe und Sinapin (s. S. 1489), dagegen nur wenig myronsaures Kalium gelöst. Der im Wasserbade scharf ausgetrocknete und zerriebene Presskuchen wird alsdann mit dem dreifachen Gewicht kalten Wassers 12 Stunden lang macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand in gleicher Weise mit der zweifachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt. Die gemischten Auszüge werden hierauf unter Zusatz von etwas Baryumcarbonat zum Syrup eingedampft und dieser nach einander mit $1^1/_2$ bis 2 kg und dann mit 1 kg Alkohol von 85 Proc. ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24stündigem Stehen filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle rührt man mit Alkohol von 75 Proc. zu einem dünnen Brei an, presst sie ab und krystallisirt sie wiederholt aus siedendem Alkohol von 90 Proc. um.

Ausbeute 1,3 Proc. gegen 3 bis 3,75 Proc. Gesammtgehalt im naturellen Senfsamen (J. Gadamer). Die freie Myronsäure ist in Folge ihrer sehr geringen Beständigkeit kaum bekannt.

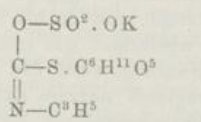
Das myronsaure Kalium: $C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen, welche bei 126 bis 127° C. schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, kaum löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Linksdrehend. Es ist geruchlos, reagirt neutral und besitzt einen kühlend-bitteren Geschmack. Beim Auflösen des myronsauren Kaliums in starker Salzsäure tritt als Zersetzungsproduct sofort Schwefelsäure auf; beim Kochen damit wird ausserdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Glycose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszug des weissen Senfs wird es in Glycose, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl gespalten:

$$C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^3H^5.NCS.$$

Emulsin, Hefe und Speichel bewirken diese Zersetzung nicht. Die bei der Spaltung des myronsauren Kaliums auftretenden kleinen Mengen von Schwefelkohlenstoff sind auf eine secundäre Zersetzung des Allylsenföls zurückzuführen. Kalilauge vom specif. Gewicht 1,28 wirkt heftig auf das myronsaure Kalium ein und erzeugt Glycose, Ammoniak, Allylsenföl und Cyanallyl. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120° entsteht kein Allylsenföl, sondern es werden Schwefelwasserstoff, Schwefel, Cyanallyl und Ammoniak gebildet. Chlorbaryum verursacht in der wässerigen Lösung des myronsauren Kaliums keine Fällung, erst beim Kochen tritt allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat ein. Beim Erhitzen des Salzes mit wenig Barytwasser entwickelt sich Senföl unter Abscheidung von Baryumsulfat. Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit Silbernitratlösung, so entsteht neben Glycose allmählich ein weisser, käsiger Niederschlag der Verbindung $[C^3H^5.NCS, Ag^2SO^4 + H^2O]$. Letztere zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Silbersulfat, Senföl, Schwefelsilber und Cyanallyl. In Ammoniak löst sich diese Silberverbindung zunächst klar auf; nach kurzer Zeit scheiden sich jedoch aus dieser Lösung schön glänzende, nadelförmige Krystalle der Verbindung $C^3H^5.NCS, Ag^2SO^4 + 2NH^3$ aus. Letztere ist weit beständiger, als das ursprüngliche Silbersalz. Dem Senfölsilbersulfat und dem myronsauren Kalium kommen nach J. Gadamer folgende Formeln zu:



Senfölsilbersulfat



Myronsaures Kalium.

Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13}$, wird aus der getrockneten Wurzel von *Ononis spinosa* dargestellt, indem man dieselbe mit Wasser auskocht, die Abkochung mit Bleiacetat ausfällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Schwefelblei reisst alles Ononin mit nieder; nach dem Auswaschen und Trocknen kann es dem Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Die bei dem Verdunsten der alkoholischen Auszüge sich ausscheidenden Krystalle sind schliesslich durch Umkrystallisation aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle zu reinigen. Das Ononin bildet farb- und geruchlose, bei 235° C. schmelzende, mikroskopische Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in kaltem, wenig löslich in sieden-

dem Wasser, kaltem Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber, allmählich kirschroth werdender Farbe. Concentrirte Salpetersäure erzeugt unter Gelbfärbung Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Formonetin: $C^{24}H^{20}O^6$, beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin: $C^{29}H^{34}O^{12}$ (Hlasiwetz):

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{24}H^{20}O^6 + C^6H^{12}O^6 + H^2O$$
$$C^{30}H^{34}O^{13} + H^2O = C^{29}H^{34}O^{12} + CH^2O^2.$$

Das Formonetin bildet kleine, in Wasser und Aether fast unlösliche, in siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich mit concentrirter Schwefelsäure violett färben. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in Ameisensäure und krystallisirbares Ononetin: $C^{23}H^{22}O^6$, gespalten:

$$C^{24}H^{20}O^6 + 2H^2O = CH^2O^2 + C^{23}H^{22}O^6.$$

Das Ononetin krystallisirt in farblosen, kleinen, nach Hlasiwetz bei 120° C., nach v. Hemmelmayr bei 144 bis 148° C. schmelzenden Prismen, welche schwer in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Die ammoniakalische Lösung desselben färbt sich an der Luft allmälig dunkelgrün; Salzsäure scheidet daraus dunkelrothe Flocken ab. Mit Eisenchlorid färbt sich das Ononetin dunkelkirschroth, mit Braunstein und Schwefelsäure schön roth.

Das Onospin bildet farblose, mikroskopische, zu einer glänzenden Masse zusammentrocknende, bei 172° C. schmelzende Krystalle. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren zeigt es einen bitterlich-adstringirenden Geschmack. In kochendem Wasser, in Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Gegen Eisenchlorid und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononetin, in welches es auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Glycose, übergeht:

$$C^{29}H^{34}O^{12} = C^{23}H^{22}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

Nach v. Hemmelmayr kommt dem Onospin die Formel $C^{28}H^{32}O^{12}$ und dem Ononetin die Formel $C^{22}H^{20}O^6$ zu.

Das amorphe, dem Glycyrrhizin ähnliche Ononid (Ononisglycyrrhizin): $C^{18}H^{22}O^8$ (?), welches sich neben Ononin in der Wurzel von *Ononis spinosa* findet, ist bis jetzt kaum bekannt.

Onocerin: $C^{26}H^{42}(OH)^2$, Onocol, ist ein phytosterinartiger Körper, welcher neben Ononin in der Ononiswurzel vorkommt. Dasselbe bleibt beim Behandeln des eingedickten alkoholischen Extractes mit Alkohol von 60 Proc. ungelöst. Aus heissem, absolutem Alkohol oder Essigäther krystallisirt es in kleinen, farblosen, bei 232° C. schmelzenden Prismen. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird es in ein Keton $C^{26}H^{40}O^2$, Onoketon, verwandelt. Letzteres krystallisirt in farblosen, bei 186 bis 187° C. schmelzenden Nadeln (Thoms).

Paridin: $C^{16}H^{28}O^7 + 2H^2O$, und Paristyphnin: $C^{38}H^{64}O^{19}$, kommen nach Walz in den Blättern und besonders in der Wurzel von *Paris quadrifolia* vor. Zu ihrer Darstellung erschöpft man die gepulverte, zuvor mit warmem, 2 Proc. Essigsäure enthaltendem Wasser ausgezogene Pflanze mit Alkohol von 85 Proc., concentrirt die erhaltene Tinctur, bis der Rückstand zu einer beim Erwärmen krystallinisch werdenden Gallerte erstarrt. Letztere liefert nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Paridin, wogegen das Paristyphnin in der Mutterlauge verbleibt. Diese neutralisirt man mit Ammoniak, fällt sie mit Gerbsäure, wäscht den nach einigen Tagen ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und digerirt ihn in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Das gerbsäurefreie, durch Schwefelwasser-

stoff entbleite Filtrat hinterlässt beim Verdunsten ein Gemisch von Paridin, Paristyphnin und Fett, von denen letzteres durch Behandlung mit Aether, das Paridin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunstenlassen, wobei es auskrystallisirt, entfernt wird. Der Rückstand wird endlich in Alkohol gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und freiwillig verdunstet. Das Paridin bildet weisse, seidenglänzende, neutral reagirende Nadeln von kratzendem, nicht bitterem Geschmack. Es löst sich bei 15° C. in etwa 70 Thln. Wasser (nach anderen Angaben viel weniger), in 50 Thln. Alkohol von 94 Proc., kaum in Aether. Die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Glycose und harzartiges Paridol: $C^{26}H^{46}O^{9}$.

Das Paristyphnin: ist ein gelblichweisses, amorphes, ekelhaft bitter und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Ammoniak, nicht aber in Aether. Durch heisse, verdünnte Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glycose und Paridin, bei weiterer Einwirkung wird letzteres alsdann in Paridol und Glycose gespalten (s. oben).

Periplocin: $C^{30}H^{48}O^{12}$, ist der wirksame Bestandtheil (Herzmittel) der Rinde von *Periploca graeca* (E. Lehmann). Zur Darstellung desselben wird die Rinde bei 50° C. mit Alkohol von 85 Proc. extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt und das sich ausscheidende Harz zunächst mechanisch und dann durch Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzol und Aether entfernt. Aus dem mit Wasser verdünnten Extract wird hierauf das Glycosid bei 7 bis 8° C. durch Tannin gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, mit Bleihydroxyd zerlegt und das Gemisch zunächst mit warmem Wasser und dann mit Alkohol ausgezogen. Der wässerige Auszug liefert beim vorsichtigen Eindampfen direct farblose Krystalle von Periplocin. Der alkoholische Auszug hinterlässt zunächst eine amorphe Masse, die jedoch durch Lösen in wenig warmem Wasser in krystallisirtes Periplocin verwandelt werden kann.

Das Periplocin bildet feine, farblose, sehr bitter schmeckende, bei 205° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser löslich sind. Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther lösen nur Spuren davon. Rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Periplocin ziegelroth, allmählich nimmt die Lösung eine violette und schliesslich tief blaue Färbung an. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Periplogenin: $C^{24}H^{34}O^{5}$, und einen glycoseähnlichen Zucker.

Periplogenin krystallisirt in farblosen, bei 185° C. schmelzenden, monoklinen Prismen, die fast unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether und Chloroform sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit indigblauer Farbe.

Phillyrin: $C^{27}H^{34}O^{11} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$, ist in der Rinde, weniger in den Blättern von *Phillyrea latifolia*, *Ph. angustifolia* und *Ph. media* enthalten (Carboncini, Bertagnini, de Luca). Zur Darstellung engt man die wässerige Abkochung der Rinde auf das vierfache Gewicht der angewendeten Rinde ein, klärt sie mit Eiweiss und versetzt sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction. Den nach 20 bis 30 Tagen gebildeten Absatz sammelt man, trocknet und pulvert ihn, um denselben mit Alkohol von 55 Proc. auszukochen. Die Auszüge werden hierauf mit Thierkohle entfärbt, von Alkohol befreit und der Krystallisation überlassen. Das Phillyrin krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weissen, silberglänzenden, wenig bitter schmeckenden, bei 160° C. schmelzenden Schuppen. Es löst sich

bei 9° C. in 1300 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol; in der Wärme ist es in jenen Lösungsmitteln leicht löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in krystallisirbares Phillygenin: $C^{21}H^{24}O^{6}$.

Dem Phillyrin nahe steht anscheinend ein Glycosid: $C^{26}H^{32}O^{11}$, welches sich in den Blättern einiger japanischer Oleaceen (*Olea fragrans*, *Forsythia suspensa* etc.) findet. Es bildet glänzende, bei 184° C. schmelzende Blättchen, die sich in 2000 Thln. kalten und in 8 Thln. siedenden Wassers lösen. In kaltem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in Aether und Petroleumäther ist es unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure nimmt bald eine purpurviolette Farbe an. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und einen amorphen Körper: $C^{20}H^{22}O^{6}$ (Eykman).

Phloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10} + 2\,H^{2}O$, von de Koninck und Stas 1835 entdeckt, von Strecker, Rochleder, Schiff, Hlasiwetz u. A. näher untersucht, findet sich in der Wurzelrinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaumes, weniger reichlich in der Rinde des Stammes und der Zweige dieser Bäume, sowie in den Blättern des Apfelbaumes. Zur Darstellung desselben kocht man die frische, nach dem Abschälen sogleich in Wasser gelegte Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und überlässt den Rückstand der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Ausbeute 3 bis 5 Proc. Das Phloridzin bildet weisse, seidenglänzende, geruchlose, bitterlich-süss schmeckende, neutral reagirende Nadeln, welche wasserhaltig bei 108 bis 109° C. schmelzen, bei 130° C. wieder fest werden, um bei 170 bis 171° C. von Neuem zu schmelzen. Es löst sich in etwa 1000 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend. Beim Erhitzen auf 200 bis 235° C. geht es in dunkelrothes, amorphes Rufin: $C^{21}H^{20}O^{8}$, über, welches kaum löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aetzalkalien ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phloridzin mit gelber, bei mässiger Wärme in Roth übergehender Farbe. Die Lösungen des Phloridzins in Aetzalkalien absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich in Folge dessen rothbraun. Ammoniakgas wird von dem Phloridzin in einer Menge von 10 bis 12 Proc. absorbirt; es schmilzt dabei und erstarrt endlich zu einer farblosen Masse. An der Luft nimmt letztere zunächst eine gelbe, dann orange, purpurrothe und endlich blaue Farbe an, indem es in Phloridzeïn-Ammoniak: $C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}.NH^{3}$, übergeht:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + 3\,NH^{3} + 3\,O = C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}.NH^{3}.$$

Letzteres bildet eine amorphe, blaue, kupferglänzende Masse, die in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und durch Alkohol aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Essigsäure scheidet aus dieser Lösung das Phloridzeïn: $C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}$, als eine rothbraune, harzartige Masse ab. Eisenchlorid färbt die Lösung des Phloridzins dunkelviolett. Emulsin wirkt nicht auf Phloridzin ein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose (Phlorose) und in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^{5}$:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{15}H^{14}O^{5}.$$

Das Phloretin, welches als solches nach Rochleder in kleiner Menge in der Apfelbaumrinde vorkommt, bildet weisse, süss schmeckende, bei 180° C. schmelzende, kleine Blättchen, welche sehr wenig in Wasser und in Aether,

reichlich in Alkohol, Aetzalkalien und in Eisessig löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, und Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1081), gespalten:

$$C^{15}H^{14}O^5 + H^2O = C^6H^6O^3 + C^9H^{10}O^3.$$

Als Isophloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10}$, bezeichnet Rochleder ein dem Phloridzin sehr ähnliches Glycosid, welches in den Blättern des Apfelbaumes enthalten sein soll. Nach Schiff ist das Isophloridzin jedoch identisch mit Phloridzin.

Piceïn: $C^{14}H^{18}O^7 + H^2O$, nennt Tanret ein Glycosid, welches in den frischen Trieben von *Pinus picea* zu 0,05 bis 0,3 Proc. vorkommen soll. Zur Darstellung des Piceïns werden diese Triebe mit Wasser, welches etwas $NaHCO^3$ (5 g pro Kilogramm der Triebe) enthält, extrahirt, dieser Auszug mit Bleiessig und das Filtrat des hierdurch erzeugten Niederschlages mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung ausgefällt. Letztere Fällung wird hierauf durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die erzielte Lösung mit Magnesia usta neutralisirt, zum dünnen Syrup eingedampft und dieser, nachdem in demselben noch ein Drittel seines Gewichtes Magnesiumsulfat aufgelöst ist, durch Ausschütteln mit Essigäther von Piceïn befreit. Der nach dem Abdestilliren des Essigäthers verbleibende Rückstand ist mit kaltem absolutem Alkohol zu waschen und das Ungelöste schliesslich aus siedendem absolutem Alkohol umzukrystallisiren.

Das Piceïn krystallisirt in seidenglänzenden, bitter schmeckenden Nadeln, die mässig leicht in Wasser (1 : 50) und in Alkohol löslich sind. Wasserfrei schmilzt es bei 198° C. Durch Emulsin und durch verdünnte Säure wird es in Traubenzucker und Piceol: $C^8H^8O^2$, gespalten:

$$C^{14}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^8H^8O^2.$$

Das Piceol schmilzt bei 109° C. Es löst sich in Wasser zu einer Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Mit Aetzalkalien liefert es krystallisirbare Verbindungen, die durch CO^2 zersetzt werden.

Populin: $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$ oder $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + 2H^2O$ (Benzoylsalicin), ist in der Rinde, den Knospen und in den Blättern von *Populus tremula, P. alba* und *P. graeca* enthalten (Braconnot, Piccard). Zur Darstellung desselben kocht man das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft zum Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle werden ausgepresst und aus heissem Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid gebildet (Schiff):

$$2C^{13}H^{18}O^7 + (C^7H^5O)^2O = 2C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + H^2O.$$

Das Populin bildet feine, weisse, süsslich schmeckende Nadeln, welche entwässert bei 180° C. schmelzen. Es löst sich bei 15° C. in 2400 Thln. Wasser und 100 Thln. absoluten Alkohols. An kochendem Wasser erfordert es 42 Thle. zur Lösung; auch von kochendem Alkohol, sowie von Eisessig wird es leicht gelöst, sehr wenig dagegen von Aether. Seine Lösungen sind linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Aus seiner Auflösung in kalter Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht scheiden sich allmählich Nadeln von Benzoylhelicin: $C^{13}H^{15}(C^7H^5O)O^7$, aus; beim Erwärmen werden dagegen Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin. Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzeugen viel Salicylsäure-

aldehyd. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Populin in Glycose, Benzoësäure und Saliretin: $C^{14}H^{14}O^{3}$ (s. Salicin); als intermediäres Product tritt hierbei, ebenso wie bei dem Salicin, Saligenin: $C^{7}H^{8}O^{2}$, auf. Von Emulsin wird es nicht angegriffen, wohl aber, unter Bildung von Glycose, Saligenin und Calciumlactat, wenn es mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung bleibt.

Quercitrin: $C^{21}H^{22}O^{12} + 2H^{2}O$, Quercitrinsäure, Quercimelin, findet sich in der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von *Quercus tinctoria* (Bolley), in den Blättern, Blüthen und Samen der Rosskastanie (Rochleder), in den Weinblättern (Neubauer), in den Blättern von *Fraxinus excelsior* (Gintl), im Hopfen (Wagner), im Sumach (Löwe), im Thee (Hlasiwetz, Malin) etc. Mit der Untersuchung des Quercitrins beschäftigten sich besonders Hlasiwetz, Liebermann, Herzig. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Quercitronrinde sechs Stunden lang mit 5 bis 6 Thln. Alkohol von 85 Proc. gekocht, der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols auf die Hälfte eingeengt, dann die Verunreinigungen, unter Zusatz von nicht zu wenig Eisessig, durch alkoholische (nicht überschüssige) Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat hierauf durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird alsdann mit Alkohol aufgenommen, aus der filtrirten Lösung das Quercitrin durch Wasser gefällt und der Niederschlag endlich noch vier- bis fünfmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Dem durch Bleiacetat erzeugten Niederschlag kann das noch beigemengte Quercitrin durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen werden. Das Quercitrin bildet schwefelgelbe, glänzende, geruchlose, in alkoholischer Lösung bitter schmeckende Nadeln oder Blättchen, welche bei 168° C. schmelzen. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Krystallwasser. Es löst sich in 2485 Thln. kalten und in 143 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol, besonders in absolutem, ist es leicht löslich, dagegen wird von Aether nur wenig aufgenommen. Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien lösen es leicht auf. Die wässerige und alkoholische Lösung des Quercitrins wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Durch Bleizucker und Bleiessig wird es ziemlich vollständig gefällt, jedoch lösen sich die Niederschläge in Essigsäure leicht auf. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird besonders Oxalsäure gebildet. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es Quercetin (s. unten) und brenzliche Producte. Emulsin ist ohne Einwirkung auf Quercitrin. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Isodulcit: $C^{6}H^{14}O^{6}$, und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$ (Herzig):

$$C^{21}H^{22}O^{12} + H^{2}O = C^{15}H^{10}O^{7} + C^{6}H^{14}O^{6}.$$

Dem Quercitrin scheinen nahe zu stehen das Myrticolorin: $C^{27}H^{28}O^{16}$, der Farbstoff der Blätter von *Eucalyptus macrophyncha* (H. G. Smith), und das Osyritin der Blätter von *Osyris compressa* (Perkin), die beide bei der Hydrolyse Quercetin liefern.

Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7} + 2H^{2}O$ (Meletin, Quercetinsäure), kommt nach Bolley fertig gebildet vor in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina* etc.), den Beeren von *Hippophaë rhamnoïdes*, dem Kernholz von *Rhus Cotinus* (Fisetholz), der Stammrinde des Apfelbaumes, den Blättern und Blüthen der Rosskastanie, den grünen Theilen von *Calluna vulgaris* (Rochleder), den Theeblättern (Hlasiwetz), den Weinblättern (Neubauer), dem Catechu (Löwe), den Blüthen des Goldlacks und des Weissdorns, den Zwiebelschalen (Perkin) etc. Bei der Spaltung von Rutin durch verdünnte Säuren tritt es ebenso wie bei der des Quercitrins als Zersetzungsproduct auf. Das Gleiche scheint der Fall zu sein bei dem Violaquercitrin und dem

Thujin (s. dort). Zur Darstellung des Quercetins kocht man am geeignetsten die wässerige Lösung des Quercitrins mehrere Stunden lang mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich dann das Quercetin als schön gelbes, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes, geruchloses, bitter schmeckendes Pulver ab. Es ist wenig in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich. An kaltem, absolutem Alkohol erfordert es 229 Thle., an siedendem 18 Thle. zur Lösung. Aether löst nur sehr wenig davon auf, wogegen Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien es leicht mit goldgelber Farbe lösen. Es enthält 2 Mol. H^2O, die bei 100° C. entweichen. Bei raschem Erhitzen schmilzt es unzersetzt über 250° C.; bei höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Verkohlung. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine dunkelgrüne, beim Erwärmen in Roth übergehende Färbung hervor. Von kochender, wässeriger Salzsäure wird es nicht zersetzt; Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und wenig Pikrinsäure. Wird das Quercetin mit Kalihydrat bis zur starken Wasserstoffentwickelung geschmolzen, so enthält die Schmelze nur Phloroglucin (Querciglucin) und Protocatechusäure. Ob die von Hlasiwetz und Pfaundler durch kürzeres Schmelzen von Quercetin mit Kalihydrat gewonnenen Verbindungen, Quercimerinsäure: $C^8H^6O^5 + H^2O$, und Paradatiscetin oder Paradiscetin: $C^{15}H^{10}O^6$, wirklich chemische Individuen sind, ist noch zweifelhaft. Phloroglucin und Protocatechusäure entstehen schon aus dem Quercetin, wenn dasselbe mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird, oder wenn dasselbe mit wässeriger Kalilauge an der Luft steht (Herzig). Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei krystallisirbare Säuren, $C^{13}H^{12}O^5$ und $C^7H^8O^3$, gebildet, in saurer Lösung entsteht dagegen ein rother, mit Aetzalkalien sich grün färbender Körper, das Paracarthamin, welches leicht wieder in Quercitrin zurückverwandelt werden kann (?).

Wird das Quercetin mit Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol erhitzt, so geht es in Methylquercetin: $C^{15}H^6O^3(O.CH^3)^4$, über. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in langen, goldgelben, bei 156 bis 157° C. schmelzenden Nadeln, die sehr schwer in Alkohol löslich sind. Das entsprechend dargestellte Aethylquercetin: $C^{15}H^6O^3(O.C^2H^5)^4$, schmilzt bei 120 bis 122° C.; es ist dem Hexamethylquercetin sehr ähnlich.

Durch Kochen des Quercetins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das in Nadeln krystallisirende Acetylquercetin: $C^{15}H^5O^2(O.C^2H^3O)^5$, gebildet; Schmelzp. 189 bis 191° C. Durch Zutröpfeln von Brom (2 Mol.) zu dem in Eisessig suspendirten Quercetin wird anscheinend Dibromquercetin: $C^{15}H^8Br^2O^7$, erzeugt, welches in gelben, in absolutem Alkohol sehr schwer löslichen, bei 236 bis 237° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Rhinantin: $C^{29}H^{52}O^{20}$ nach Ludwig, $C^{32}H^{56}O^{20}$ nach Phipson, ist in dem Samen von *Alectorolophus hirsutus*, *A. major*, *A. minor*, *Melampyrum cristatum*, *Euphrasia Odontites*, *Pedicularis palustris*, in den Stengeln und Blättern von *Antirrhinum majus* etc. enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die Samen von *A. hirsutus* mit Alkohol von 90 Proc. aus, verdampft den Auszug zum Extract, löst dieses in Wasser auf, filtrirt die Lösung durch ein feuchtes Filter und verdampft dieselbe abermals zum Syrup. Letzteren behandelt man alsdann mit einer reichlichen Menge absoluten Alkohols, fügt zum Filtrat Aether zu, giesst die nach tüchtigem Schütteln und längerem Stehen sich bildende obere, weniger gefärbte Schicht ab, wäscht die untere Schicht mit Aether-Alkohol nach und concentrirt die gemischten Flüssigkeiten im Wasserbade. Die beim Erkalten sich ausscheidenden braunen Krystalle von Rhinanthin sind schliesslich durch wiederholte Umkrystalli-

sation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen. Das Rhinanthin bildet farblose, geruchlose, glänzende, bittersüss schmeckende Nadeln, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung desselben nimmt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure eine tief blaugrüne Färbung an. Beim Kochen mit verdünnten, wässerigen Mineralsäuren wird es in Glycose und schwarzbraunes Rhinanthogenin: $C^{12}H^{10}O^4$, gespalten.

Die Gegenwart von Rhinanthin, bezüglich der dasselbe enthaltenden Unkrautsamen im Brot verräth sich durch eine röthliche bis braunviolette Färbung desselben. Zum Nachweis des Rhinanthins im Mehl kocht man es mit Alkohol aus, versetzt den Auszug mit Salzsäure, kocht einige Zeit und lässt alsdann erkalten. Beim Erkalten tritt bei Gegenwart von Rhinanthin eine mehr oder minder intensive Grünfärbung (nach Hartwich noch bei $^1/_{20}$ Proc.) ein. Schüttelt man alsdann diese mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung mit Chloroform, so färbt sich letzteres blau oder blaugrün. Zum Nachweis des Rhinanthins im Brot kocht man letzteres längere Zeit mit salzsäurehaltigem Alkohol und beobachtet die beim Erkalten des filtrirten Auszuges auftretende Färbung im Vergleich mit der, welche normales Brot unter den gleichen Bedingungen zeigt.

Robinin: $C^{25}H^{30}O^{16} + 5^1/_2 H^2O$ (Zwenger, Dronke), das Glycosid der Blüthen von *Robinia pseudacacia*, wird aus den frischen Acaciablüthen dargestellt, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die Auszüge zum Syrup verdunstet und diesen mit Alkohol heiss extrahirt. Von den auf diese Weise erhaltenen Tincturen wird der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden alsdann abgepresst, mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in heissem Wasser gelöst und aus der heissen Lösung durch Bleiacetat Farbstoffe etc. gefällt. Das entbleite Filtrat wird schliesslich abermals zur Krystallisation verdampft. Das Robinin bildet feine, gelbliche, bei 195° C. schmelzende, schwach adstringirend schmeckende Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen, und zwar mit gelber, auf Zusatz von Säuren verschwindender Farbe. In Ammoniak, wässerigen, kohlensauren und ätzenden Alkalien, sowie in siedendem Alkohol ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Eisenchlorid ruft eine dunkelbraune Färbung, Bleiessig eine gelbe Färbung hervor. Neutrales Bleiacetat bewirkt keine Fällung. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, und in einen dem Quercetin ähnlichen, jedoch nicht damit identischen (E. Schmidt) Farbstoff: $C^{15}H^{10}O^6$. Emulsin wirkt nicht darauf ein.

Rubierythrinsäure: $C^{26}H^{28}O^{14}$, ist in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten (Schunck, Rochleder). Zu ihrer Darstellung kocht man die Wurzel mit Wasser aus und fällt den Auszug zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses. Der zweite Niederschlag, welcher die Rubierythrinsäure enthält, wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Gemisch aus Schwefelblei und Rubierythrinsäure mit Wasser ausgewaschen und endlich mit Alkohol ausgekocht. Die stark eingeengten alkoholischen Auszüge versetzt man hierauf mit Wasser und wenig Barytwasser, filtrirt den entstandenen weissen Niederschlag ab und scheidet aus dem Filtrat durch weiteren Barytzusatz die Rubierythrinsäure als Baryumsalz in kirschrothen Flocken ab. Letzteres wird alsdann durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Fällen der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung mit Bleiessig in das Bleisalz verwandelt, dieses mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann, in starkem Alkohol suspendirt,

durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten die Rubierythrinsäure in Krystallen aus, die nöthigenfalls noch durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser gereinigt werden können. Die Rubierythrinsäure bildet gelbe, seidenglänzende Prismen, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in absolutem Alkohol und in Aether löslich sind. In Benzol ist sie fast unlöslich. Aetzalkalien lösen sie mit dunkelrother Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt sie nach Graebe und Liebermann in Glycose und Alizarin: $C^{14}H^8O^4$ (s. S. 1131):

$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^8O^4.$$

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht die Rubierythrinsäure in Octacetylrubierythrinsäure: $C^{26}H^{20}O^6(O.C^2H^3O)^8$, über. Letztere bildet hellgelbe, bei 230° C. schmelzende Nadeln, die schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Eisessig sind.

Ueber das Glycosid des Purpurins, welches neben Rubierythrinsäure in der Krappwurzel vorkommt, ist bis jetzt wenig bekannt. Es ist weit unbeständiger als die Rubierythrinsäure; schon beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50 bis 60° C. zerfällt es in Glycose und Purpurin: $C^{14}H^8O^5$ (s. S. 1135), wogegen die Rubierythrinsäure hierdurch erst bei 100° C. gespalten wird.

Ausser der Rubierythrinsäure und dem Purpuringlycosid enthält die Krappwurzel nach Schunck und Marchlewski noch Rubiadinglycosid: $C^{21}H^{20}O^9$, welches in gelben, gegen 270° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Hydrolyse zerfällt dasselbe in Traubenzucker und Methylpurpuroxanthin, Rubiadin: $C^{15}H^{10}O^4$, welches glänzende, gelbe, bei 290° C. schmelzende Nadeln bildet.

Das amorphe, gummiartige Rubian, welches Rochleder als die Muttersubstanz der Rubierythrinsäure ansieht, ebenso wie die Zersetzungsproducte desselben, die durch das Erythrozym, das Ferment des Krapps, gebildet werden, wie z. B. das Rubiafin, das Rubiagin, das Rubiadipin, die Rubiansäure, das Rubidehydran, das Rubihydran etc., sind vorläufig kaum als chemische Individuen zu betrachten. Das Gleiche gilt von den als Rubianin, Rubiacin, Rubiretin, Verantin, Xanthin, Chlorogenin etc. bezeichneten Krappbestandtheilen.

Das Munjistin: $C^{15}H^8O^6$ (Purpuroxanthincarbonsäure), kommt neben Purpurin und Purpuroxanthin in *Rubia sikkimensis*, sowie in dem als Munjeet bezeichneten orientalischen Krapp (von *Rubia munjista*) vor (Perkin, Hummel). Es bildet glänzende, goldgelbe, sublimirbare, bei 231° C. schmelzende, tafelförmige Krystalle. Von kochendem Wasser und von Alkohol wird es leicht gelöst; auch in Aether, Chloroform und Eisessig ist es löslich. In Kalilauge löst es sich mit carmoisinrother Farbe. Bei 232 bis 233° C. zerfällt es in Kohlensäureanhydrid und Purpuroxanthin (s. S. 1134).

Rutin: $C^{25}H^{28}O^{15} + 2^1/_2\,H^2O$ nach Zwenger und Dronke, $C^{27}H^{32}O^{16} + 2\,H^2O$ nach Schunck, $C^{27}H^{30}O^{16} + 2\,H^2O$ nach E. Schmidt und Waljaschko (Rutinsäure, Phytomelin, Melin), findet sich in den Blättern von *Ruta graveolens*, in den Blättern des Buchweizens und in den Kappern, den Blüthenknospen von *Capparis spinosa*. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete Gartenraute zweimal mit Wasser zwei Stunden lang, presst je die Masse aus, fügt den vereinigten Auszügen etwas Eiweisslösung zu, erwärmt im Dampfbade bis zur Klärung, filtrirt hierauf und überlässt die Flüssigkeit längere Zeit der Ruhe. Das allmählich sich ausscheidende Rutin wird alsdann gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und wieder-

holt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Rutin bildet hellgelbe, schwach glänzende, neutral reagirende, bei 190° C. schmelzende Nadeln, welche bei 100° ½ Mol. Wasser verlieren. Es löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen, und zwar mit blassgelber Farbe, in kochendem Wasser und siedendem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Ammoniak und ätzende Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Eisenchlorid färbt die Lösung des Rutins dunkelgrün. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen desselben werden durch Bleiacetat gelb gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, Glycose: $C^6H^{12}O^6$, und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7$ (s. S. 1717):

$$C^{27}H^{30}O^{16} + 3H^2O = C^{15}H^{10}O^7 + C^6H^{14}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

Mit dem Rutin ist das Sophorin: $C^{27}H^{30}O^{16} + 2H^2O$ nach Wachs, das Glycosid der chinesischen Gelbbeeren, der als Waifa bezeichneten unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica*, identisch. Dasselbe zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose, Isodulcit und Sophoretin (Quercetin).

Auch das Violaquercitrin: $C^{27}H^{30}O^{16} + 2H^2O$ nach Wachs, welches sich in dem Kraute von *Viola tricolor* findet (Mandelin), scheint mit dem Rutin identisch zu sein.

Salicin: $C^{13}H^{18}O^7$, ist von Leroux (1830) entdeckt und zuerst von Piria (1839) eingehend untersucht. Dasselbe kommt in der Rinde vieler, jedoch nicht aller Weiden- und Pappelarten, besonders in *Salix pentandra*, *S. Helix* und *S. praecox*, vor (Braconnot). In geringer Menge findet es sich auch in den Blättern, jungen Zweigen und weiblichen Blüthen der Weiden, in den Blättern der Pappeln (Tischhauser), in den Blüthenknospen von *Spiraea ulmaria* (Buchner), sowie im Castoreum (Wöhler). Zur Darstellung desselben kocht man 3 Thle. zerkleinerter Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, dampft die Auszüge auf 9 Thle. ein, digerirt die Flüssigkeit 24 Stunden lang mit 1 Thl. geschlämmter Bleiglätte und verdunstet das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zum Syrup. Das allmählich auskrystallisirende Salicin wird alsdann gesammelt, von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen möglichst befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, gereinigt (Duflos). Das Salicin bildet weisse, dem rhombischen System angehörende Nadeln, Blättchen oder Prismen von bitterem Geschmack. Bei 15° C. löst es sich in 28 Thln. Wasser und in etwa ebenso viel Alkohol. In kochendem Wasser, siedendem Alkohol, wässerigen Aetzalkalien und in Eisessig ist es leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich. Seine Lösungen sind linksdrehend. Es schmilzt bei 201° C. und zerfällt bei höherer Temperatur in Glycosan und Saliretin (siehe unten). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe; auf Zusatz von wenig Wasser scheidet diese Lösung unter Entfärbung einen rothen, pulverigen, als Rutilin bezeichneten Körper ab. Salpetersäure erzeugt je nach der Concentration, der Dauer und den Bedingungen der Einwirkung Helicin, Helicoïdin (s. unten), Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Salicin Salicylsäurealdehyd (s. S. 1031), Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid. Kaliumpermanganat führt das Salicin in verdünnter wässeriger Lösung in Zuckersalicylsäure über; durch verdünnte Säuren wird letztere in Traubenzucker und Salicylsäure gespalten (Tiemann). Eisenchlorid färbt die Lösung des Salicins braun. Durch Emulsin oder durch Speichel wird das Salicin in Glycose und Saligenin: $C^7H^8O^2$ (s. S. 1022), gespalten:

$$C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^7H^8O^2.$$

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Salicin Glycose und Saliretin: $C^{14}H^{14}O^3$:

$$2\,C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^{14}O^3.$$

Letztere Verbindung entsteht neben Salicylsäure und salicyliger Säure auch beim Kochen von Salicin mit starker Natronlauge. Schmelzende Aetzalkalien erzeugen Salicylsäure und Phenol (Salicon). Chlor führt das in Wasser suspendirte Salicin, je nach den Versuchsbedingungen, in Mono-, Di- und Trichlorsalicin über. Das in feinen Nadeln krystallisirende Monochlorsalicin: $C^{13}H^{17}ClO^7 + 2\,H^2O$, schmilzt bei 154° C. Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Salicin in Wasser (1 : 20) wird Monobromsalicin: $C^{13}H^{17}BrO^7 + 2\,H^2O$, gebildet. Letzteres krystallisirt in glänzenden, bei 170° C. schmelzenden Prismen, die leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Chlorjod führt das Salicin in wässeriger Lösung in Monojodsalicin: $C^{13}H^{17}JO^7 + 2\,H^2O$, über, welches in weissen, bei 192° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Das Saliretin: $C^{14}H^{14}O^3$ oder $C^6H^4(OH)—CH^2.O.C^6H^4—CH^2.OH$, ist ein gelblichweisser, harzartiger, schmelzbarer Körper, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe auf. Beim Behandeln mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat liefert das Saliretin weder Salicylsäurealdehyd noch Salicylsäure. Wird Saliretin mit Glycerin acht Stunden lang auf 100° erhitzt, so geht es in Salireton: $C^{14}H^{12}O^3$, über. Letzteres bildet farblose, bei 121,5° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser sind.

Das Helicin: $C^{13}H^{16}O^7 + {}^3/_4\,H^2O$ (Glycosalicylaldehyd), wird erhalten, indem man 10 Thle. Salicin mit 80 Thln. Salpetersäure von 1,161 specif. Gewicht, welche etwas Untersalpetersäure enthält, in flachen Gefässen übergiesst, nach vier bis fünf Stunden die ausgeschiedenen Krystalle sammelt und dieselben aus Wasser umkrystallisirt (Piria, Schiff). Künstlich wird dasselbe erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Acetochlorhydrose: $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^4$, und Salicylaldehydkalium: $C^7H^5O^2K$ (Michael). Das Helicin bildet weisse, büschelförmige, schwach bitter schmeckende, bei 175° C. schmelzende Nadeln, welche bei 8° C. sich in 64 Thln. Wasser lösen. In kochendem Wasser und in erwärmtem Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Von Eisenchlorid wird es nicht gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe. Durch Einwirkung von Aetzalkalien, verdünnten Säuren und Fermenten zerfällt es in Glycose und Salicylaldehyd. Natriumamalgam führt es in Salicin über: künstliches Salicin (Lisenko). Das Helicin trägt den Charakter eines Aldehyds. Mit Acetaldehyd condensirt es sich, bei Gegenwart von wenig Natronlauge, zu Glycocumarsäurealdehyd: $C^{15}H^{18}O^7 + H^2O$, welcher in gelblichen Nadeln krystallisirt. Auch mit Aceton liefert das Helicin, unter den gleichen Bedingungen, Condensationsproducte (Tiemann).

Das Helicoïdin: $C^{26}H^{34}O^{14} + H^2O$, welches entsprechend dem Helicin (s. oben) durch Auflösen von Salicin in Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,091 gebildet wird, ist als eine Verbindung von Helicin mit Salicin: $[C^{13}H^{16}O^7 + C^{13}H^{18}O^7]$, zu betrachten. Es bildet farblose, dem Helicin ähnliche Nadeln, die durch Emulsin in Glycose, Salicylaldehyd und Saligenin, durch verdünnte Säuren in Glycose, Salicylaldehyd und Saliretin gespalten werden.

Das Salicin hat zeitweilig als fiebertreibendes Mittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

Salinigrin: $C^{13}H^{16}O^7$, findet sich nach Jowett (1 Proc.) in einer als

„schwarze Weidenrinde" bezeichneten Droge. Weisse, krystallinische, bei 195° C. schmelzende Masse, welche sich bei 15° C. in 52 Thln. Wasser und in 218 Thln. Alkohol löst. Linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salinigrin nicht. Durch verdünnte Säuren wird es in Meta-Oxybenzaldehyd (s. S. 1032) und Traubenzucker gespalten.

Als Saponine oder Saponinsubstanzen fasst man eine grosse Zahl von glycosidischen Stoffen zusammen, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommen. Als gemeinsame Merkmale zeigen dieselben folgende Eigenschaften: die wässerigen Lösungen schäumen stark, schmecken kratzend, hindern fein vertheilte Stoffe am Absetzen und lösen rothe Blutkörperchen auf. Im gepulverten Zustande erregen die Saponine Niesen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Saponine mit gelber, allmählich in Roth, bisweilen auch in Violett und Blaugrün übergehender Farbe.

Ob die in ihrem Verhalten einander sehr ähnlichen Saponine Glieder einer homologen Reihe bilden, muss zur Zeit noch dahingestellt bleiben. Der Flückiger'schen Formel $C^nH^{2n-10}O^{18}$ würden sich vorläufig nur wenige Saponine einreihen lassen, z. B. das Chamälirin: $C^{36}H^{62}O^{16}$, der Wurzel von *Chamaelirum luteum*, einer nordamerikanischen Colchicacee (Greene), wogegen sich nach R. Kobert, welcher sich seit 1891, im Verein mit seinen Schülern, dem Studium der Saponine verschiedenen Ursprungs eingehend widmete, durch die Formel $C^nH^{2n-8}O^{10}$ eine ganze Reihe von Saponinsubstanzen ausdrücken lassen; $C^{17}H^{26}O^{10}$: Senegin, Quillaja-Sapotoxin, Struthiin, Githagin (s. unten), Sapindus-Sapotoxin der Früchte von *Sapindus Saponaria* (Kruskal); $C^{18}H^{28}O^{10}$: Assamin der Samen von *Thea chinensis var. assamica* (Boorsma); $C^{19}H^{30}H^{10}$: Quillaja-Saponin, Quillajasäure, Polygalasäure, Herniaria-Saponin (s. unten); $C^{20}H^{32}O^{10}$: Cyclamin(?), (s. S. 1696), Sarsaparill-Saponin (s. S. 1729); $C^{22}H^{36}O^{10}$: Sarsasaponin (s. S. 1729); $C^{26}H^{44}O^{10}$: Smilacin (s. S. 1728).

Eine, nach ihrem Vorkommen als Saponin, Githagin, Monninin, Monesin, Polygalin, Quillajin, Senegin, Struthiin bezeichnete Saponinsubstanz, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in den Sileneen, vor. Sie ist z. B. enthalten in der gewöhnlichen Seifenwurzel, der Wurzel von *Saponaria officinalis* (4 bis 5 Proc.)[1]) der levantinischen Seifenwurzel, der Wurzel von *Gypsophila Struthium* (14 Proc.)[1]), sowie in den Wurzeln mehrerer Dianthus-, Lychnis- und Silenearten. Sie kommt ferner vor in der Wurzel von *Polygala Senega* und von *Monnina polystachia*, in der Rinde von *Quillaja Saponaria* (8,8 Proc.)[1]) und von *Chrysophyllum glycyphleum* (Monesiarinde), in dem Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago* (6,5 Proc.)[1]), in den Früchten von *Sapindus Saponaria*, in den Wurzeln der Smilaxarten und wahrscheinlich noch in vielen anderen Pflanzen (z. B. *Anagallis arvensis*, *Arnica montana*, *Arum maculatum*, *Polypodium vulgare* etc.).

1. Saponin aus Seifenwurzel ist das am längsten bekannte Saponin; es wurde 1807 von Schrader in *Saponaria officinalis* entdeckt. Zur Darstellung desselben kocht man die zerkleinerte Seifenwurzel mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. aus, sammelt den aus den heiss filtrirten Auszügen nach 24 Stunden abgeschiedenen Niederschlag, wäscht ihn mit Aether und trocknet ihn. Eine weitere Reinigung des auf diese Weise gewonnenen Saponins kann derartig bewirkt werden, dass man dasselbe in wenig Wasser löst, es mit Aetzbaryt fällt und den Niederschlag, nach dem Auswaschen desselben mit Barytwasser, durch Kohlensäure zerlegt. Aus der auf diese Weise erhaltenen wässerigen Saponinlösung wird das Saponin, nach vorhergegangenem

[1]) Nach J. Christophsohn.

Eindampfen, durch Alkohol und Aether gefällt. Dieses Saponin bildet ein weisses Pulver, welches sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löst. Dem Saponin aus levantinischer Seifenwurzel, *Gypsophila Struthium*, kommt nach Rochleder die Formel $C^{32}H^{54}O^{18}$, nach Kruskal $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$ zu. Ob dieses Saponin (Struthiin, levantinisches Sapotoxin) mit dem Saponin der Wurzel von *Saponaria officinalis* identisch ist, ist zweifelhaft. Dem Saponin der Wurzel von *Saponaria rubra*, dem Saporubin, kommt nach v. Schulz die Formel $C^{18}H^{26}O^{10}$ zu.

2. Quillaja-Saponin, Quillajin: $C^{19}H^{30}O^{10}$ (nach Stütz). Zur Darstellung des Saponins aus Quillajarinde wird letztere dreimal je fünf Stunden lang mit Wasser ausgekocht, die Auszüge werden zur Extractconsistenz eingedampft und durch Austrocknen auf Porcellanplatten und Zerreiben in Pulverform gebracht. Das pulverige Extract ist hierauf wiederholt mit Alkohol von 80 Proc. am Rückflusskühler auszukochen, und das beim Erkalten ausgeschiedene Rohsaponin aus siedendem Alkohol von 90 Proc. umzukrystallisiren. Letztere Operation ist so oft zu wiederholen, bis das Saponin rein weiss erscheint. In letzterer Gestalt enthält es jedoch immer noch 2,4 Proc. Asche.

Dieses Saponin bildet ein weisses, amorphes, neutral reagirendes, geruchloses, im reinen Zustande geschmackloses Pulver, dessen Staub nicht zum Niesen reizt. Im reinen Zustande ist das Saponin nicht giftig. Das unreine (Quillajasäure, siehe unten, enthaltende) Saponin ist giftig, besitzt stark und anhaltend kratzenden Geschmack und reizt als Staub zum Niesen. In Wasser ist das Saponin leicht löslich. Kalter, starker Alkohol löst nur wenig davon auf; reichlicher wird es von kochendem Alkohol, gar nicht dagegen von Aether gelöst. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln noch in einer Verdünnung von 1:1000 wie Seifenwasser. Concentrirte Schwefelsäure löst es anfänglich mit rothgelber, allmählich in Roth und endlich in Blaugrün übergehender Farbe. Durch Bleizucker und durch Bleiessig wird es gefällt. Baryumhydroxyd erzeugt in concentrirter Lösung einen Niederschlag, nach Stütz $2\,C^{19}H^{30}O^{10} + Ba(OH)^2$, welcher sich in Wasser, nicht aber in Barytwasser löst. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es allmählich in Glycose und in Sapogenin: $C^{14}H^{22}O^2$, gespalten. Bei Anwendung von Salzsäure findet nur eine unvollständige Spaltung statt; in Folge dessen treten gelatinöse Zwischenproducte (Saponetin) auf.

Das Sapogenin: $C^{14}H^{22}O^2$, Sapogenol, bildet farblose, glänzende, bei 256 bis 258° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es viel Essigsäure, wenig Buttersäure und einen mit dem Sapogenin isomeren, krystallisirbaren, bei 128° C. schmelzenden Körper.

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid lassen sich in dem Saponin 5 Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzen: $C^{19}H^{25}(C^2H^3O)^5O^{10}$. Durch Einwirkung von Barytwasser lässt sich aus letzterer Verbindung (Ueberführung in das Baryumsalz, siehe oben) reines, d. h. physiologisch unwirksames Saponin erhalten.

Quillajasäure: $C^{19}H^{30}O^{10}$, nennt Kobert die physiologisch wirksame, giftige Modification des Saponins, welche sich durch starken und anhaltend kratzenden Geschmack auszeichnet. Zur Darstellung der Quillajasäure werden die genügend concentrirten und nach dem Absetzen filtrirten, wässerigen Auskochungen der Quillajarinde mit neutralem Bleiacetat im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag (*Q*) wird gesammelt und mit Bleiacetat enthaltendem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrat durch ammoniakalische Bleiessiglösung keine Fällung mehr bewirkt wird. Hierauf wird der Nieder-

schlag noch mit Alkohol ausgewaschen, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vollständig entbleit. Nach abermaligem Filtriren, nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Alkohol, dampft man die Flüssigkeit fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol auf und versetzt das Filtrat vor dem Erkalten mit der vierfachen Menge Chloroform. Nach abermaligem Filtriren scheidet man die Quillajasäure durch Zusatz von Aether im Ueberschuss ab und trocknet den flockigen Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Quillajasäure ist eine farblose, amorphe Masse, welche feuchtes Lackmuspapier schwach röthet. Der Staub derselben reizt zum Niesen. In Wasser ist sie leicht löslich, auch von Alkohol wird sie gelöst, nicht dagegen von Aether. Die alkoholische Lösung lässt sich mit dem fünffachen Volum Chloroform mischen, ohne dass Trübung eintritt. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Quillajasäure dunkelroth. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie gespalten in Glycose und einen dem Sapogenin ähnlichen Körper.

Aus dem Filtrat von obigem Bleiacetatniederschlag (*Q*) kann durch Bleiessig, nach längerem Stehen, eine weitere, sehr giftige Verbindung, das Quillaja-Sapotoxin: $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$ (nach Kruskal), gefällt werden. Ueber letzteres ist chemisch jedoch bisher nur wenig bekannt. Das aus diesem Bleiniederschlag entsprechend der Quillajasäure dargestellte Sapotoxin bildet ein weisses, amorphes, brennend und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. In verdünntem Alkohol löst es sich in der Wärme reichlich auf, ebenso in einem Gemisch aus 1 Thl. absolutem Alkohol und 4 Thln. Chloroform. Diese Lösungen reagiren neutral. Die wässerige Sapotoxinlösung schäumt stark. Concentrirte Schwefelsäure löst das Sapotoxin allmählich mit gelbrother Farbe.

3. Saponine der Senegawurzel. Aus der Wurzel von *Polygala Senega* sind von Atlass, entsprechend der Quillajasäure und dem Sapotoxin, zwei Stoffe isolirt worden, die Polygalasäure: $C^{19}H^{30}O^{10}$, und das Senegin: $C^{17}H^{26}O^{10}$ (nach Kruskal), $C^{32}H^{52}O^{17}$ (nach Funaro), welche in ihrem Verhalten mit ersteren Verbindungen grosse Aehnlichkeit zeigen.

4. Saponin der Kornrade, Githagin, Agrostemma-Sapotoxin: $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$, ähnelt dem Quillaja-Sapotoxin. Eine der Quillajasäure entsprechende Verbindung ist nach Kruskal in der Kornrade nicht enthalten. Um durch das Vorhandensein dieses Saponins (Githagins) die Kornrade im Mehl nachzuweisen, erhitzt man 500 g Mehl mit 1 Liter Alkohol von 85 Proc., filtrirt heiss, concentrirt den Auszug auf ein kleines Volum und scheidet daraus das Saponin durch absoluten Alkohol und etwas Aether ab. Der Niederschlag wird alsdann nach 12- bis 24stündigem Stehen gesammelt, zur Coagulation beigemengter Eiweissstoffe bei 100° C. getrocknet, hierauf in wenig kaltem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung das Saponin abermals durch absoluten Alkohol und Aether gefällt. Das abgeschiedene Saponin kennzeichnet sich durch seinen scharfen und kratzenden Geschmack, das Schäumen seiner wässerigen Lösung und seine reducirende Wirkung auf Silber- und Fehling'sche Kupferlösung, auf letztere besonders nach dem Kochen mit Salzsäure (Petermann).

Zum Nachweis von Kornrade etc. im Mehl kann nach Vogl auch das Verhalten desselben gegen eine Mischung von verdünntem Alkohol (von 70 Proc.) mit 5 Proc. Salzsäure dienen. Zu diesem Zweck erwärmt man 10 g des zu prüfenden Mehles mit 30 bis 40 ccm obiger Mischung in einem Reagensglas und beobachtet die Färbung, welche nach einigem Stehen das

sich zu Boden setzende Mehl und die über demselben stehende Flüssigkeit zeigt. Reines Weizen- oder Roggenmehl bleibt bei dieser Behandlung völlig weiss, ebenso erscheint die Flüssigkeit gänzlich farblos, nur bei gröberen Mehlsorten nimmt letztere einen Stich ins Gelbliche an. Gersten- und Hafermehl geben eine strohgelbe, Erbsenmehl eine gesättigt-gelbe Flüssigkeit; Kornrademehl und das Mehl des Taumellolchs (Samen von *Lolium temulentum*) färben dieselbe gesättigt orangegelb, Wicken- und Bohnenmehl schön purpurroth, Mutterkorn blutroth und Rhinanthin (vergl. S. 1719) grün.

Ein dem Saponin ähnliches Glycosid, Herniaria-Saponin: $C^{19}H^{30}O^{10}$ (v. Schulz), ist neben Methylumbelliferon: $C^{9}H^{5}(CH^{3})O^{3}$, in dem Kraut von *Herniaria glabra* und *H. hirsuta* enthalten. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das mit Alkohol von 85 Proc. bereitete Extract mit Wasser zum Syrup angerührt und dieser mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wird dann aus heissem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Das hierdurch gewonnene Methylumbelliferon (Herniarin) bildet schwach cumarinartig riechende, bei 117 bis 118° C. schmelzende, farblose Krystalle (Barth, Herzig).

Aus dem mit Aether ausgeschüttelten Extract lässt sich durch Fällung mit Alkohol das saponinartige Glycosid abscheiden und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol annähernd reinigen. Das hierdurch resultirende grauweisse, stark niesenerregende Pulver soll durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° C. in Glycose (?) und eine in Wasser unlösliche Verbindung, die aus Eisessig in farblosen, bei 290° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, Oxysapogenin: $C^{14}H^{22}O^{3}$, gespalten werden.

Zu den Saponinen scheint auch das Sapotin: $C^{29}H^{52}O^{20}$, nach G. Michand, der Samenkerne von *Achras Sapota*, das Yucca-Saponin: $C^{24}H^{40}O^{10}$, der *Yucca filamentosa* (A. Meyer), sowie das Melanthin (siehe dort) zu gehören. Das Sapotin bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und in heissem Alkohol lösliches Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Bei der Hydrolyse soll dasselbe in Glycose und unlösliches Sapotiretin: $C^{17}H^{32}O^{16}$, zerfallen.

Scillaïn findet sich nach v. Jarmersted, neben anderen Stoffen, in der Zwiebel von *Scilla maritima* s. *Urginea Scilla*. Zur Darstellung desselben digerirt man die zerkleinerten, getrockneten Meerzwiebeln ein bis zwei Tage mit Wasser, fällt den filtrirten Auszug mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und versetzt es nach dem Eindampfen mit Tanninlösung. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird hierauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit Zinkoxyd zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung abermals verdunstet. Das Scillaïn bildet ein gelbliches, amorphes, bitter schmeckendes Pulver, welches schwer löslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salzsäure löst es mit rother Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Glycose und ein in Aether lösliches Harz gespalten. Das Scillaïn wirkt ähnlich wie Digitalis.

Das Scillaïn ist vorläufig, ebenso wenig wie die von Merck als Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin bezeichneten Scillabestandtheile, als ein chemisches Individuum, sondern als ein Gemenge mehrerer Substanzen zu betrachten. Das Scillipikrin ist ein gelblichweisses, amorphes, bitter schmeckendes, in Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver. Das Scillitoxin bildet ein amorphes, zimmtbraunes Pulver, welches in Wasser und in

Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth, concentrirte Salpetersäure blassroth. Das Scillin ist eine hellgelbe, krystallinische Masse, die schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und siedendem Aether ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt es rothbraun, concentrirte Salpetersäure in der Kälte gelb und beim Erwärmen dunkelgrün.

Ueber das Sinistrin: $C^6H^{10}O^5$, welches sich in der *Scilla maritima* in beträchtlicher Menge findet, s. S. 866.

Shikimipikrin: $C^7H^{10}O^3$ oder $C^{10}H^{14}O^4$, ist nach Eykman in den Früchten von *Illicium religiosum* enthalten. Es bildet grosse, durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Krystalle von stark bitterem Geschmack, die leicht in Wasser löslich sind. Ausser dem Shikimipikrin enthalten diese Früchte ein bei 170° C. siedendes Terpen (Shikimen), Eugenol, Safrol, Protocatechusäure, Shikiminsäure (s. S. 1095) und Shikimin.

Shikimin (s. S. 1679) nennt Eykman den giftigen Bestandtheil des falschen Sternanis, der Früchte von *Illicium religiosum*. Dasselbe soll sternförmig gruppirte, farblose Nadeln bilden, die bei etwa 175° C. schmelzen. Das Shikimin löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. In Petroleumäther ist es unlöslich. Die chemische Natur des Shikimins ist nicht näher bekannt.

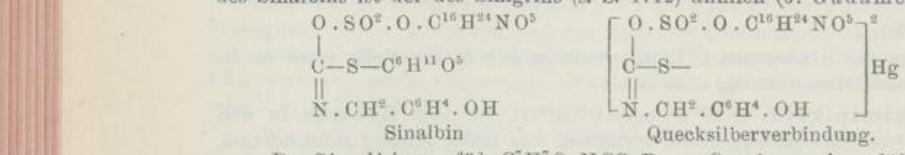
Sinalbin: $C^{30}H^{42}N^2S^2O^{15} + 5H^2O$, ist in den Samen des weissen Senfes enthalten (Will, Laubenheimer, v. Babo, Hirschbrunn, J. Gadamer). Zur Darstellung des Sinalbins wird gepulverter, weisser Senfsamen mit Petroleumbenzin zunächst entfettet und dann, nach dem Trocknen, mit absolutem Alkohol extrahirt, bis der Alkohol nur noch gelb gefärbt erscheint. Hierauf wird das Pulver mit dem doppelten Gewichte Alkohol von 85 bis 90 Proc. mehrmals ausgekocht und jedesmal scharf ausgepresst. Diese Auszüge werden alsdann durch Abdestilliren auf etwa die Hälfte des Volums eingedampft, hierauf filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen feinen Nadeln werden in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und in heissen Alkohol hineinfiltrirt. Ausbeute 2,5 Proc. (J. Gadamer).

Das Sinalbin bildet kleine, glänzende, schwach gelbliche Nadeln, welche leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem (1:3,3) Alkohol von 85 Proc. löslich sind. In absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es nicht löslich. Linksdrehend. Das Sinalbin schmilzt lufttrocken bei 83 bis 84° C. Durch die geringste Spur eines Alkalis wird es intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend roth gefärbt. Beim Kochen mit Natronlauge liefert es Natriumsulfat und Rhodannatrium. In wässeriger Lösung zerfällt es durch Myrosin in Glycose, saures schwefelsaures Sinapin: $C^{16}H^{24}NO^5.HSO^4$ (s. S. 1489), und Sinalbinsenföl: $C^7H^7O.NCS$:

$$C^{30}H^{42}N^2S^2O^{15} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{16}H^{24}NO^5.HSO^4 + C^7H^7O.NCS.$$

Die gleiche Umwandlung erleidet das Sinalbin, wenn man den weissen Senfsamen mit Wasser anrührt. Silberlösung erzeugt in Sinalbinlösung nach einiger Zeit einen aus den Silberverbindungen des Sinapins und Sinalbinsenföles bestehenden Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt nach einiger Zeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Sinapinquecksilberchlorid: $C^{16}H^{24}NO^5.Cl + HgCl^2$, und einer Verbindung von Sinapinquecksilbersulfat und Sinalbinsenföl besteht. Quecksilberoxydsulfat erzeugt, unter Abspaltung von Traubenzucker, allmählich einen blassgelben, krystallinischen Niederschlag: $[C^{24}H^{31}N^2S^2O^{10}]^2Hg$, welcher noch die Elemente

des Sinalbinsenföles, des Sinapins und der Schwefelsäure enthält (s. unten). Chlorbaryum erzeugt in Sinalbinlösung keine Abscheidung; erst nach etwa 12stündigem Kochen scheidet sich Baryumsulfat aus, unter gleichzeitiger Bildung von Sinapinchlorid und Para-Oxyphenylessigsäure. Die Constitution des Sinalbins ist der des Sinigrins (s. S. 1712) ähnlich (J. Gadamer):



Sinalbin — Quecksilberverbindung.

Das Sinalbinsenföl: $C^7H^7O.NCS$, Para-Oxybenzylsenföl (H. Salkowski): $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2.NCS\ (1,\ 4)\end{cases}$, wird dem bei der Spaltung des Sinalbins durch Myrosin entstehenden Niederschlag durch Alkohol entzogen. Es bildet ein gelbes, scharf schmeckendes, blasenziehendes Oel, welches sich beim Erhitzen zersetzt. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Nach dem Erwärmen mit Natronlauge oder mit Ammoniak liefert es mit Eisenchlorid die Rhodanreaction.

Skimmin: $C^{15}H^{16}O^6$, ist in dem Holz und der Rinde von *Skimmia japonica* enthalten. Zur Darstellung desselben wird das alkoholische Extract mit wenig Wasser erwärmt, die wässerige Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt und die allmählich ausgeschiedenen krystallinischen Massen werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Das Skimmin bildet weisse, bei 210° C. schmelzende Nadeln, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Die alkalische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Skimmetin: $C^9H^6O^3$ (Umbelliferon?):

$$C^{15}H^{16}O^6 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^3.$$

Smilacin: $C^{26}H^{44}O^{10} + 2\frac{1}{2}H^2O$ nach v. Schulz, $C^{40}H^{70}O^{18} + xH^2O$ nach Flückiger (Parillin, Pariglin, Parillinsäure), ist in der von verschiedenen Smilaxarten abstammenden Sarsaparillwurzel (0,18 bis 0,19 Proc.) enthalten. *Smilax aspera* und *S. China* enthalten kein Smilacin. Zur Darstellung desselben wird zerkleinerte Sarsaparillwurzel wiederholt mit erwärmtem Alkohol von 90 Proc. ausgezogen, die Auszüge bis zu einem Sechstel vom Gewicht der angewendeten Wurzeln abdestillirt und der Rückstand mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Rohsmilacin wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol von 20 bis 30 Proc. gewaschen und aus starkem Alkohol, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Das Smilacin bildet farblose, bei 177° C. schmelzende Blättchen oder Prismen, welche fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 20 Thln. kochenden Wassers sind. Die heiss bereitete wässerige Lösung erstarrt auf Zusatz von Alkohol zu einem Krystallbrei. Bei 25° C. löst es sich in 25 Thln. Alkohol von 96 Proc.; reichlicher noch ist es in kochendem Alkohol und in erwärmtem Chloroform löslich. Der Geschmack des Smilacins ist kaum kratzend, auch reizt der Staub desselben nicht zum Niesen: Unterschied von Saponin —. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, allmählich in Kirschroth übergehender Farbe. Mit einem Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol zu gleichen Theilen färbt es sich in der Wärme grün, allmählich roth und endlich braun. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose (?) und in krystallinisches, in Wasser unlösliches Parigenin: $C^{22}H^{42}O^4$ nach Flückiger, $C^{28}H^{46}O^4$ nach v. Schulz, gespalten.

Sarsasaponin: $C^{22}H^{36}O^{10} + 2H^2O$ nach v. Schulz, findet sich in den Mutterlaugen des Rohsmilacins (s. oben). Zur Gewinnung desselben versetzt man die durch Ausfällen mit Wasser von Smilacin möglichst befreiten Flüssigkeiten mit Bleiessig, wäscht den hierdurch erzeugten Niederschlag mit Bleiacetat enthaltendem Wasser aus, zerlegt ihn alsdann, nach dem Suspendiren in Wasser, durch H^2S, filtrirt das Schwefelblei von dem mit etwas Alkohol versetzten Liquidum ab, wäscht es aus und trocknet dasselbe. Durch wiederholtes Auskochen des gepulverten Schwefelbleiniederschlages, welcher die Hauptmenge des Sarsasaponins mit enthält, mit starkem Alkohol und Eindampfen dieser Auszüge resultirt das Sarsasaponin in Krystallen. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und mit Aether, und schliessliches Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol ist das Sarsasaponin weiter zu reinigen. Dasselbe bildet dünne, seidenglänzende, bei 220° C. schmelzende Nadeln von brennendem, kratzendem Geschmack. Der Staub reizt zum Niesen. Das Sarsasaponin ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Schwefelsäure und Alkohol, sowie bei der Hydrolyse verhält es sich wie das Smilacin.

Als Sarsaparill-Saponin: $C^{20}H^{32}O^{10} + 2^1/_2 H^2O$, bezeichnet v. Schulz ein amorphes, dem Sarsasaponin sehr ähnliches Saponin der Sarsaparillwurzel.

Als Strophantin wird von Fraser (1874), Hardy, Gallois, Arnaud u. A. der gegen Herzleiden angewendete wirksame Bestandtheil der Samen von *Strophantus hispidus* und *Str. Kombé* bezeichnet. Die Strophantine verschiedenen Ursprungs sind jedoch chemisch und physiologisch nicht identisch. Zur Darstellung des Strophantins werden die zuvor mit Petroleumäther oder mit Schwefelkohlenstoff entfetteten Strophantussamen mit Alkohol extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst (W) und die filtrirte Lösung mit Gerbsäure im Ueberschuss gefällt. Der hierdurch erzielte graue Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit Wasser gewaschen, noch feucht mit Basisch-Bleiacetat im Ueberschuss gemischt, die Mischung bei mässiger Wärme ausgetrocknet und die Masse mit Alkohol extrahirt. Aus dem filtrirten Auszug ist das Blei durch H^2S zu entfernen und die filtrirte Lösung nach dem Verjagen des H^2S und Entfärben mit etwas Thierkohle zu verdunsten, oder das Strophantin daraus durch Zusatz von viel Aether abzuscheiden (Gerrard, Fraser).

Die Samen von *Strophantus hispidus* liefern hierbei ein amorphes, schwach gelblich gefärbtes, in Wasser leicht lösliches Strophantin. Ausser dieser Verbindung enthalten die Samen von *Str. hispidus* nach Thoms Cholin (s. S. 710) und Trigonellin (s. S. 1329).

Nach Arnaud wird die wässerige, filtrirte Lösung des alkoholischen Extractes (W, siehe oben) der Samen von *Str. Kombé* mit einer kleinen Menge Bleiessig versetzt und dann mit Bleioxyd digerirt. Nach dem Filtriren wird die Lösung durch H^2S entbleit, bei 50° C. zum dünnen Syrup eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle sind zu pressen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Das Strophantin: $C^{40}H^{66}O^{19} + 3H^2O$ (aus *Str. Kombé*), bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder weisse, wasserfrei bei 170° C. schmelzende Blättchen von neutraler Reaction und intensiv bitterem Geschmack. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, auch in Alkohol ist es leicht löslich; in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Die Lösungen sind rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst das Strophantin mit smaragdgrüner

Farbe. Fügt man zur wässerigen Lösung des Strophantins eine Spur Eisenchlorid und darauf concentrirte Schwefelsäure, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der nach ein bis zwei Stunden schön dunkelgrüne Färbung annimmt. Durch letztere Reaction lassen sich sehr kleine Mengen von Strophantin nachweisen. Durch Gerbsäure wird das Strophantin gefällt. Silbernitratlösung wird in der Wärme reducirt, nicht dagegen Fehling'sche Kupferlösung.

Beim Erwärmen mit Salzsäure von 0,5 Proc. auf 70 bis 75° C. wird das Strophantin gespalten in Strophantidin: $C^{27}H^{38}O^7 + 2H^2O$, und Strophantobiose-Methyläther: $C^{13}H^{24}O^{10}$ (F. Feist):

$$C^{40}H^{66}O^{19} = [C^{27}H^{38}O^7 + 2H^2O] + C^{13}H^{24}O^{10}.$$

Das Strophantidin krystallisirt aus Methylalkohol in glänzenden, bei 169 bis 170° C. schmelzenden, monoklinen Prismen, die leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser sind. Rechtsdrehend. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Strophantidin mit ziegelrother Farbe. In Kalilauge löst es sich in der Wärme mit gelber Farbe; Säuren scheiden aus dieser Lösung weisses, in Nadeln krystallisirendes, bei 195° C. schmelzendes Strophantidinsäurelacton: $C^{27}H^{38}O^7 + {}^1/_2H^2O$, und gelbes, krystallinisches, bei 285° C. schmelzendes Anhydrostrophantidinsäurelacton: $C^{27}H^{34}O^5 + 3H^2O$, aus. Durch Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung wird das Strophantidin in Strophantsäure: $C^{27}H^{38}O^9$, verwandelt. Letztere bildet farblose, bei 261° C. schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln (F. Feist).

Der Strophantobiosemethyläther ist ein weisser, mikrokrystallinischer, bei 207° C. schmelzender Körper, der leicht in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol ist. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt er in Methylalkohol: $CH^3.OH$, + Mannose: $C^6H^{12}O^6$, und Isodulcit: $C^6H^{12}O^5$ (F. Feist):

$$C^{13}H^{24}O^{10} + 2H^2O = CH^3.OH + C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^5.$$

Pseudostrophantin: $C^{39}H^{58}O^{15}$ nach Kohn und Kulisch, $C^{40}H^{60}O^{16}$ nach Feist, ist von Kohn und Kulisch aus einem auch als *Strophantus Kombé* bezeichneten Strophantussamen nach dem Verfahren von Arnaud (s. oben) isolirt. Dasselbe bildet ein weisses, mikrokrystallinisches, getrocknet bei 179° C. schmelzendes Pulver, welches fast doppelt so stark wirkt, wie das Strophantin. In den Löslichkeitsverhältnissen und in dem Verhalten gegen Schwefelsäure ähnelt das Pseudostrophantin dem Strophantin. Dasselbe ist jedoch optisch inactiv. Durch verdünnte Säuren wird es schwerer gespalten als Strophantin. Das hierbei resultirende Pseudostrophantidin: $C^{27}H^{37}O^6.CH^3$, bildet weisse, bei 195° C. schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln.

Nach Doubigadoux und Durieu soll auch in dem Milchsafte des algerischen Oleanders ein Strophantin vorkommen.

Dem Strophantin stehen in den Eigenschaften und in der Wirkung nahe das Ouabaïn und das Tanghinin.

Ouabaïn: $C^{30}H^{46}O^{12}$, bildet den wirksamen Bestandtheil des von den Somalis benutzten Pfeilgiftes, aus Ouabaïoholz (*Acokanthera Ouabaïo*) dargestellt, sowie der Samen von *Strophantus glaber*. Zur Darstellung des Ouabaïns wird das Ouabaïoholz mit Wasser extrahirt, der Auszug mit Bleiacetat entfärbt und darauf durch H^2S entbleit. Die im Vacuum zum dünnen Syrup eingeengte Flüssigkeit wird alsdann mit dem sechsfachen Volum Alkohol von 85 Proc. aufgekocht und die erzielte Lösung verdunsten gelassen. Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle sind aus Alkohol und aus Wasser umzukrystallisiren. Das Ouabaïn bildet farblose, glänzende, rechtwinklige Blätt-

chen, die bei 200° C. schmelzen. Es löst sich bei 11° C. in 150 Thln. Wasser und in 27 Thln. Alkohol von 85 Proc. In absolutem Alkohol, Aether und Chloroform ist es unlöslich. Aus Wasser krystallisirt es mit 7 Mol. H^2O. Das Ouabaïn ist ein linksdrehendes Rhamnosid. Dasselbe zerfällt nach Arnaud beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 2 Proc. in Rhamnose: $C^6H^{12}O^5$, und eine Verbindung der Formel $C^{24}H^{36}O^8$, die jedoch unter Wasserabspaltung in ein Harz der Formel $C^{24}H^{28}O^4$ übergeht:

$$C^{30}H^{46}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^5 + C^{24}H^{36}O^8.$$

Durch Einwirkung von Aetzalkalien geht das Ouabaïn in die amorphe, gummiähnliche Ouabaïnsäure: $C^{30}H^{48}O^{13}$, über. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 spaltet bei 50 bis 60° C. zunächst das Ouabaïn und verwandelt dann das Spaltungsproduct $C^{24}H^{28}O^4$ (siehe oben) in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, gelbliches Nitroderivat: $C^{24}H^{26}(NO^2)^2O^6$ (Arnaud).

Tanghinin: $C^{27}H^{44}O^{10}$ nach Arnaud, findet sich in den Früchten von *Tanghinia venenifera* (Madagascar). Zur Darstellung werden die mit Schwefelkohlenstoff entfetteten Früchte mit heissem Alkohol ausgezogen und die erzielte Lösung verdunstet. Farblose, bei 182° C. schmelzende Krystalle, die bei längerer Berührung mit Wasser eine dicke Gallerte bilden.

Syringin: $C^{17}H^{24}O^9 + H^2O$ (Ligustrin, Lilacin, Oxymethylconiferin: $C^{16}H^{21}O^8.OCH^3$), das Glycosid der Rinde von *Syringa vulgaris* und von *Ligustrum vulgare*, ist zuerst von Kromayer rein dargestellt und später von Körner eingehend untersucht worden. Dasselbe wird der im März gesammelten Rinde durch Auskochen mit Wasser entzogen. Zur Isolirung desselben fällt man die Auszüge mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und dampft es zum dünnen Syrup ein. Der nach 24 Stunden gebildete Krystallbrei wird abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und endlich aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Das Syringin bildet farblose, lange, geruch- und geschmacklose Nadeln, welche bei 110 bis 115° C. ihr Krystallwasser verlieren und bei 192° C. schmelzen. Von kaltem Wasser wird es schwer, von kochendem Wasser und von Alkohol leicht gelöst. In Aether ist es unlöslich. Das Syringin zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Coniferin. Wird die wässerige oder alkoholische Lösung desselben mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt, so färbt sie sich prächtig dunkelblau, bei grösserem Säurezusatz schön violett. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. Concentrirte Salzsäure löst es in der Kälte farblos, in der Kochhitze unter Abscheidung blauer Flocken mit hellvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und in amorphes, hell rosenrothes Syringenin: $C^{11}H^{14}O^4$. Letzteres ist als Oxymethylconiferylalkohol: $C^{10}H^{11}O^3.OCH^3$, zu betrachten; es verhält sich gegen Säuren ähnlich wie das Syringin.

Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat geht das Syringin in Glycosyringinsäure: $C^{15}H^{20}O^{10} + 2H^2O$, über. Letztere bildet farblose, bei 208 bis 214° C. schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt sie in Glycose und Syringinsäure: $C^9H^{10}O^5$. Letztere ist eine einbasische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 202° C. schmelzende Säure. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Bei der trockenen Destillation ihres Baryumsalzes wird Dimethylpyrogallol: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)^2$, gebildet.

Chromsäure führt bei gewöhnlicher Temperatur das Syringin in Glycosyringinaldehyd: $C^{15}H^{20}O^9$, über; feine, glänzende, bei 162° C. schmelzende

Nadeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Durch Emulsin oder durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt der Glycosyringinaldehyd in Glycose und Syringinaldehyd: $C^9H^{10}O^4$; vanillinartig riechende, bei 115,5° C. schmelzende Krystalle (Körner).

Ueber das amorphe Syringopikrin, welches das Syringin in der Rinde von *Syringa vulgaris* und wahrscheinlich auch in *Ligustrum vulgare* begleitet, sowie über das in Nadeln krystallisirende, in der Rinde von *Ligustrum vulgare* vorkommende Ligustron ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt.

Tampicin: $C^{34}H^{54}O^{14}$, welches in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Convolvulin (s. S. 1279) gleicht, ist nach Spirgatis in der Tampico-Jalape, der Wurzel von *Ipomoea simulans*, enthalten. Dasselbe wird in gleicher Weise wie das Convolvulin (s. S. 1279) gewonnen. Es bildet eine harzartige, leicht in Alkohol und Aether lösliche Masse. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Durch Kochen mit Aetzalkalien wird es in die amorphe Tampicinsäure: $C^{34}H^{60}O^{17}$, übergeführt; durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose und in krystallinische Tampicolsäure: $C^{16}H^{32}O^8$, gespalten.

Thujin: $C^{20}H^{22}O^{12}$, ist nach Rochleder und Kavalier neben Thujigenin: $C^{14}H^{12}O^7$, und amorpher chinoviger Säure: $C^{24}H^{38}O^5$, in sehr geringer Menge in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* enthalten. Um dasselbe zu gewinnen, extrahirt man die Blätter mit Alkohol, destillirt letzteren von den filtrirten Auszügen ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und fällt das Filtrat zunächst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig aus. Der erste Niederschlag (A) enthält das Thujin, der zweite (B) das Thujigenin. Den durch Bleizucker hervorgerufenen Niederschlag (A) löst man alsdann in verdünnter Essigsäure, fällt die filtrirte Lösung mit Bleiessig, zersetzt den entstandenen Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoff, kocht die Mischung auf und verdunstet das durch Kohlensäure von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat im Vacuum. Die ausgeschiedenen Thujinkrystalle sind endlich durch wiederholte Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Thujigenin wird aus obigem Bleiessigniederschlag (B) entsprechend dem Thujin gewonnen. Das Thujin bildet mikroskopische, citronengelbe, tafelförmige Krystalle, welche kaum in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Alkalien gelb gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und in gelbes, krystallinisches Thujetin: $C^{14}H^{14}O^6$, gespalten, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid tintenartig, durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird. Beim Kochen mit Barytwasser wird Thujin und Thujetin in krystallinische Thujetinsäure: $C^{20}H^{22}O^{13}$, verwandelt.

Nach den Untersuchungen von Wachs, welcher dem Thujin die Formel $C^{21}H^{22}O^{12}$, dem Thujetin die Formel $C^{15}H^{12}O^7$ zuertheilt, zeigt dieses Glycosid eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Quercitrin (s. S. 1717).

Das Thujigenin: $C^{14}H^{12}O^7$, bildet mikroskopische, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche gelbe Nadeln, deren alkoholische Lösung durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird.

Vincetoxin: $C^{16}H^{12}O^6$, kommt nach Tanret in der Asclepiasrinde (*A. Vincetoxicum*) in einer wasserlöslichen und einer wasserunlöslichen Form vor. Zur Darstellung vermischt man das Rindenpulver mit dünner Kalkmilch, laugt mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Chlornatrium oder mit Chlorcalcium, wäscht den Niederschlag mit Kochsalzlösung und extrahirt ihn nach dem Trocknen mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird hierauf

mit Thierkohle behandelt, verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung so lange mit Aether versetzt, als hierdurch etwas ausfällt, und dann mit dem halben Volum Wasser geschüttelt. Die untere Schicht soll dann das wasserlösliche, die obere Schicht das wasserunlösliche Vincetoxin enthalten. Das wasserlösliche Vincetoxin ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether ist. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen und erstarrt bei genügender Concentration dabei zu einer Gallerte. Es zersetzt sich bei 130° C. Das wasserunlösliche Vincetoxin ist leicht in Alkohol, Chloroform und Aether löslich. In Wasser löst es sich nur bei Gegenwart des wasserlöslichen Vincetoxins. Es schmilzt schon bei 59° C.

Xanthorhamnin: nach Liebermann und Hoermann $C^{48}H^{66}O^{29} + xH^2O$ (α-Xanthorhamnin, Rhamnin, α-Rhamnegin, Rhamnegin), findet sich nach Kane, Lefort, Stein, Schützenberger u. A. in den Avignonkörnern (von *Rhamnus infectoria*), in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina*, *Rh. oleoïdes* und *Rh. saxatilis*), sowie in den Früchten von *Rhamnus tinctoria* und *Rh. cathartica*[1]). Zur Darstellung des Xanthorhamnins kocht man die zerstossenen Gelbbeeren einen Tag lang mit der dreifachen Menge Alkohol von 90 Proc., filtrirt heiss und presst den Rückstand aus. Den erhaltenen alkoholischen Auszug lässt man absetzen und giesst ihn wiederholt von dem sich ausscheidenden braunen Harz ab, bis sich nach zwei bis drei Tagen Xanthorhamnin in gelben, blumenkohlartigen Massen ausscheidet. Letztere werden gesammelt, die alkoholische Mutterlauge durch mehrmaliges theilweises Abdestilliren des Alkohols langsam concentrirt und von Neuem der Ruhe überlassen, so lange noch Abscheidungen von gelbem Xanthorhamnin stattfinden. Das ausgeschiedene Xanthorhamnin wird gepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nadeln, die 2 Mol. Krystallalkohol enthalten: $C^{48}H^{66}O^{29} + 2C^2H^5.OH$, welcher erst bei 130° C. entweicht. Es ist geruch- und geschmacklos und von neutraler Reaction. In Wasser und in verdünntem Alkohol ist es sehr leicht löslich; Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen fast gar nichts davon auf. In absolutem Alkohol ist es nur in der Wärme reichlich löslich. Die wässerige Lösung besitzt eine goldgelbe, die alkoholische eine blassgelbe Farbe; Eisenchlorid ruft darin eine dunkelbraune Färbung hervor. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, und in Rhamnetin: $C^{16}H^{12}O^7$.

Nach Ch. und G. Tanret spaltet sich das Xanthorhamnin in Rhamnetin, Isodulcit und Galactose. Letztere beiden Verbindungen sind jedoch erst die weiteren Spaltungsproducte der Rhamninose: $C^{18}H^{32}O^{14}$, welche durch Einwirkung eines diastatischen, in den Früchten von *Rhamnus infectoria* enthaltenen Fermentes, der Rhamninase, auf Xanthorhamnin

[1]) Nach Tschirch und Polacco enthalten die Früchte von *Rhamnus cathartica* kein Xanthorhamnin. Durch Ausschütteln des wässerigen Auszuges mit Aether und Umkrystallisiren des Verdunstungsrückstandes der Aetherausschüttelungen aus Alkohol resultirten: Rhamnocitrin: $C^{13}H^{10}O^5$, goldgelbe, bei 221 bis 222° C. schmelzende Nadeln; Rhamnolutin: $C^{15}H^{10}O^6$, feine canariengelbe, über 260° C. schmelzende Nadeln, und Rhamnochrysin: $C^{13}H^{12}O^7$, orangegelbe, bei 225 bis 226° C. schmelzende Nadeln. Der ammoniakalische Auszug der Kreuzbeeren enthält ein Emodin (s. S. 1137), welches mit Frangula-Emodin identisch ist. In dem alkoholischen Auszuge der Kreuzbeeren findet sich, neben Rhamnocitrin und Rhamnolutin, amorphes Rhamnonigrin, welches beim Kochen mit Salpetersäure Chrysamminsäure (s. S. 1134), beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Emodin liefert.

erhalten werden kann. Die Rhamninose ist eine schwach süss schmeckende, linksdrehende Masse, die bei 135 bis 140° C. schmilzt.

Rhamnetin: $C^{16}H^{12}O^{7}$ (Chrysorhamnin), kommt bereits fertig gebildet in den persischen Gelbbeeren neben Xanthorhamnin vor; es bildet den gelb färbenden Bestandtheil derselben. Zur Darstellung des Rhamnetins erhitzt man nach Liebermann und Hoermann am geeignetsten eine Lösung von 100 g Xanthorhamnin in 700 g Wasser ein bis zwei Stunden lang mit einem Gemisch aus 30 g Schwefelsäure und 60 g Wasser. Das Rhamnetin ist ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches fast unlöslich in Wasser ist. Von Alkohol und Aether wird es in etwas beträchtlicherer Menge gelöst. Aetzalkalien lösen es leicht mit intensiv gelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Rhamnetins braungrün; Bleiacetat verursacht darin eine orangegelbe, Kalk- und Barytwasser eine rothbraune Fällung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure. Mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge färbt es schön canariengelb, mit Eisensalzen gebeizte schwarz.

Nach Herzig ist das Rhamnetin, welches anscheinend auch in der Rinde von *Rhamnus purshiana*: Cascarin (Leprince), vorkommt, als Methylquercetin: $C^{15}H^{9}O^{6}(O.CH^{3})$, anzusehen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht es in Jodmethyl und Quercetin, durch Erhitzen mit KOH und Jodmethyl in Tetramethylquercetin (s. S. 1718) über.

β-Xanthorhamnin, β-Rhamnin oder β-Rhamnegin ist von Schützenberger, Ch. und G. Tanret ein Glycosid genannt worden, welches sich bei fünfstündigem Erwärmen einer wässerigen Lösung des Xanthorhamnins auf 50° C. als gelbes, krystallinisches Pulver ausscheidet. Dieses Glycosid soll bei der Spaltung mit verdünnten Säuren mehr Rhamnose liefern als Xanthorhamnin. Rhamninase (s. oben) soll keine spaltende Wirkung darauf ausüben.

Rhamnazinglycosid kommt nach Perkin und Gelsard neben Xanthorhamnin in den Früchten von *Rhamnus infectoria* vor. Dasselbe ist als solches nicht bekannt; sein Spaltungsproduct, das Rhamnazin: $C^{15}H^{8}O^{5}(O.CH^{3})^{2}$, ist der Dimethyläther des Quercetins. Gelbe, bei 214 bis 215° C. schmelzende Nadeln.

Zur Gruppe der Glycoside gehören auch die nachstehenden, bisher nur sehr wenig studirten Verbindungen, deren Spaltungsproducte (Spp.) vorläufig kaum bekannt sind: Das krystallisirbare Araliin der Rinde von *Aralia spinosa*, Spp.: Zucker und Aralietin (Hoeden, Löly); die amorphe Atractylsäure (Atractylin, Carlininsäure) der Wurzel von *Atractylis gummifera* s. *Carlina gummifera*, Spp. des krystallisirbaren Kaliumsalzes: $C^{30}H^{51}K^{3}S^{2}O^{18}$; gummiartiges Atractylin: $C^{20}H^{30}O^{6}$, Glycose, Kaliumbisulfat und Valeriansäure (Lefranc); das syrupförmige Boldoglycosid: $C^{30}H^{52}O^{8}$, der Blätter von *Boldea fragrans*, Spp.: Glycose und ein in Wasser unlöslicher Syrup, bei Anwendung von Salzsäure tritt auch $CH^{3}Cl$ auf (Chapoteant); das krystallisirbare Calycanthin: $C^{25}H^{28}O^{11}$, der verschiedenen Theile des Gewürzstrauches, *Calycanthus floridus* (Hermann); das amorphe Camellin: $C^{53}H^{84}O^{19}$, der Samen von *Camellia japonica* (Katzujama); das nadelförmige Catalpin der Frucht und der Rinde von *Catalpa bignonioides* (Brown); das amorphe giftige Cheiranthin der Samen und Blätter von *Cheiranthus Cheiri* (Schlagdenhauffen, Heckel); das harzartige Chiratin: $C^{26}H^{48}O^{15}$, welches sich neben der syrupartigen Opheliasäure: $C^{13}H^{20}O^{10}$, in den Stengeln von *Ophelia Chirata* findet, Spp.: Chiratogenin, Opheliasäure und Glycose (Höhn); das Cuscutin des *Cuscuta epithymum* (Barbey); das amorphe Cyclopin: $C^{25}H^{28}O^{13} + H^{2}O$ und das Oxycyclopin: $C^{25}H^{30}O^{16}$, des von einer Cyclopia abstammenden Cap- oder Buschthees, Spp.:

Glycose und Cyclopiaroth: $C^{19}H^{22}O^{10}$, bezüglich Oxycyclopiaroth: $C^{19}H^{22}O^{12}$ (Greenish); das braungrüne Danaïn: $C^{14}H^{14}O^{5}$, der Wurzel von *Danaïs fragans*, Spp.: Zucker und harziges Danaïdin: $C^{22}H^{20}O^{6}$ (Heckel, Schlagdenhauffen); das amorphe Dulcamarin: $C^{22}H^{34}O^{10}$, der Stengel von *Solanum Dulcamara*, Spp.: Glycose und harzartiges Dulcamaretin: $C^{16}H^{26}O^{6}$ (Geissler); das amorphe Erysimin: $(C^{4}H^{7}O^{2})^{n}$, der Samen von *Erysimum aureum* (Schlagdenhauffen, Reeb); das amorphe, schwach gelblich gefärbte Eurybin aus *Eurybia moschata* (E. Merck); das amorphe Fragarianin der Wurzel von *Fragaria vesca*, Spp.: Glycoside und rothes Fragarin (Phipson); das amorphe Gastrolobin der Blätter und jungen Zweige von *Gastrolobium bilobum* (Müller, Rummel); das pulverförmige Globularin: $C^{30}H^{44}O^{14}$, welches sich neben amorphem Globularescin und amorpher Globularitannsäure in den Blättern von *Globularia Alypum* und *G. vulgaris* findet, Spp.: Glycose, Globularetin: $C^{12}H^{14}O^{3}$, und Paraglobularetin: $C^{12}H^{16}O^{4}$ [Walz][1]); die amorphe Glycolignose: $C^{30}H^{46}O^{21}$, des Tannenholzes, Spp.: Glycose und Lignose: $C^{18}H^{26}O^{11}$ (Erdmann); die körnige, gelbrothe Glycodrupose: $C^{24}H^{36}O^{16}$, der Concretionen in den Birnen, Spp.: Glycose und Drupose: $C^{12}H^{20}O^{8}$ (Erdmann); die amorphe Helianthsäure der Samen von *Helianthus annuus* (Ludwig, Kromayer); das bei 228° C. schmelzende Hydrangin: $C^{34}H^{25}O^{11}$ (?), der wirksame Bestandtheil von *Hydrangea arborescens* (Bondurant, Schroeter) und das bei 178° C. schmelzende Parahydrangin des *Hydranga paniculata* (Luebert); das harzartige, abführend wirkende Leptandrin der *Leptandra virginiana* (Parker); das krystallisirbare Linamarin der Keime von *Linum usitatissimum*, welches bei der Einwirkung von Leinsamenemulsion und von verdünnten Säuren Cyanwasserstoff entwickelt (Jorissen, Hairs); van de Ven konnte diese Angabe nicht bestätigen; das krystallinische Melanthin: $C^{29}H^{32}O^{7}$ (Greenish), der Samen von *Nigella sativa* (nach v. Schulz ein Saponin der Formel $C^{29}H^{50}O^{10}$), Spp.: Glycose und harzartiges Melanthigenin: $C^{14}H^{22}O^{2}$; das amorphe Neriodorin und das amorphe Neriodoreïn der Stamm- und Wurzelrinde von *Nerium odorum* (Greenish); das harzartige Persicin der Blüthen von *Pyrethrum roseum*, des persischen Insectenpulvers (Rother); das amorphe Pinipikrin: $C^{22}H^{36}O^{11}$, der Fichtennadeln, der grünen Theile von *Thuja occidentalis* und von *Juniperus Sabina* (Kawalier, Thal), Spp.: Glycose und Ericinol (s. S. 1699); das amorphe Sabbatin der Wurzel von *Sabbatia Ellioti* (Merck); das nadelförmige Teucrin: $C^{21}H^{24}O^{11}$, des *Teucrium fruticans* (Oglialaro); das krystallinische, bei 170° C. schmelzende Thevetin: $C^{54}H^{84}O^{24} + 3H^{2}O$, der Samen von *Thevetia nereïfolia*, Spp.: Glycose und amorphes Theveresin: $C^{48}H^{70}O^{17} + 2H^{2}O$ (Blas); das Tiliacin der Lindenblätter (Latschinow); das nadelförmige Urechitin: $C^{28}H^{42}O^{8} + H^{2}O$, welches neben dem krystallinischen, giftigen Urechitoxin: $C^{13}H^{20}O^{5}$, in den Blättern von *Urechitis suberecta* enthalten ist (Bowrey); etc.

Q. Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Als „Pflanzen- und Thierfarbstoffe" sollen im Nachstehenden eine Anzahl pflanzlicher und thierischer Producte besprochen werden, welche einestheils die Färbung gewisser Pflanzen und Thiere

[1]) Nach Heckel und Schlagdenhauffen kommt dem Globularin die Formel $C^{15}H^{20}O^{8}$, dem Globularetin die Formel $C^{9}H^{6}O$ zu. Durch Kochen mit Kalilauge soll letzteres in Zimmtsäure: $C^{9}H^{8}O^{2}$, übergehen, die auch als solche in den Globulariaarten vorkommen soll.