

## Über das „Hesperidin“ einiger Pflanzen

von O. A. Oesterle und G. Wander<sup>1)</sup>.

(27. VII. 25.)

Seit der Auffindung des Hesperidins in den Pomeranzenschalen (*Lebreton*<sup>2)</sup> 1828) ist über das Vorkommen dieses Glykosides ausserordentlich häufig berichtet worden. Die meisten Autoren haben die Anwesenheit dieser Verbindung durch die mikroskopische Untersuchung festgestellt und ihre Diagnose auf die Form der Krystalle und auf das Verhalten gegen Lösungsmittel gegründet. Sphärokrystalle, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen in verdünnter Kalilauge oder in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich waren, wurden als Hesperidin angesprochen. Nur in wenigen Fällen ist die Verbindung isoliert und eingehender untersucht worden.

Im Jahre 1872 fand *G. Kraus*<sup>3)</sup> in *Cocculus laurifolius* Sphärokrystalle von Hesperidin, deren Identität mit dem Citrus-Hesperidin jedoch von *Pfeffer*<sup>4)</sup> angezweifelt wurde. Als hesperidinführend bezeichnete *Mica*<sup>5)</sup> 1878 *Capsella bursa pastoris*, *Scrophularia nodosa* und, wie *Ad. Kraus*, auch *Cocculus laurifolius*. In *Conium maculatum* stellte *Meyer*<sup>6)</sup> 1882 die Anwesenheit von Hesperidin fest, (eine Angabe, die *Modrakowski*<sup>7)</sup>, der die Verbindung aus der Droge darstellte, bestätigen konnte). In gewissen Gallen beobachtete *Hartwich*<sup>8)</sup> 1883 hesperidinähnliche Sphärokrystalle und die Krystalle der Buccoblätter wurden von verschiedenen Bearbeitern (*Flickiger*<sup>9)</sup>, *Shimoyama*<sup>10)</sup>, *Zenetti*<sup>11)</sup>, *Brämer*<sup>12)</sup> u. a.) mit Hesperidin identifiziert.

Auf die weite Verbreitung des Hesperidins bzw. hesperidinähnlicher Substanzen im Pflanzenreiche machte im Jahre 1883 *Borodin*<sup>13)</sup>, der

1) Ausführlicher in *G. Wander*, Diss., Zürich 1925.

2) Journ. d. Pharmacie **14**, 377 (1828).

3) Jahrbuch f. wissenschaftl. Botanik **8**, 421 (1872).

4) Botanische Zeitg. **32**, 534 (1874).

5) *Just*, Botan. Jahresber. **1878**, I, 20.

6) Abh. Naturforsch. Ges. Halle **15**, 452 (1882).

7) Poln. Archiv f. biol. u. med. Wiss. **1905**, III; cit. nach *Tunmann*, Pflanzen-Mikrochemie.

8) Arch. Pharm. **62**, 821 (1883).

9) Schweiz. Wochenschrift f. Pharmazie **1873**, Nr. 51.

10) Arch. Pharm. **226**, 64 (1888).

11) Arch. Pharm. **233**, 104 (1895).

12) Ass. franc. p. l'avanc. des sciences, Besançon 1893; cit. n. *Tunmann*, Pflanzen-Mikrochemie.

13) Sitzgsber. der bot. Sektion d. Gesellsch. der Naturforscher in Petersburg, 21. April 1883. Herr Prof. Dr. *Mazurkiewicz* in Warschau hatte die Liebenswürdigkeit, uns eine Liste der hesperidinhaltenen Pflanzen anfertigen zu lassen. Wir sprechen ihm dafür den besten Dank aus.

etwa 3000 Pflanzen auf Hesperidin untersuchte, aufmerksam. Er fand die Verbindung in Vertretern der verschiedensten Familien, so in Ranunculaceen, Menispermaceen, Cruciferen, Caryophyllaceen, Tiliaceen, Linaceen, Papilionaceen, Caesalpiniaceen, Saxifrageen, Lythraceen, Umbelliferen, Rutaceen, Compositen, Valerianaceen, Dipsaceen, Lobeliaceen, Campanulaceen, Polemoniaceen, Scrophulariaceen, Acanthaceen, Labiaten und Salicineen.

Einzelne Familien oder Vertreter derselben sind seither mehrfach auf Gehalt an Hesperidin geprüft worden. *Vogl*<sup>1)</sup> fand die Verbindung in der Ceara-Jaborandi, den Blättern von *Pilocarpus trachylophus*, ein Befund, der von *Geiger*<sup>2)</sup> bestätigt wurde und *Schulze*<sup>3)</sup> hat beim Studium der Blattanatomie der Rutaceen Hesperidin in Form von Sphärokrystallen, nadelförmigen oder dendritischen Krystallen bei *Xanthoxylon fraxineum*, *Fagara Pterota*, *Dictamnus albus*, *Calodendron capense*, *Barosma betulina*, *B. foetissima*, *B. dioica*, *B. ternata*, *B. venusta*, *B. serratifolia*, *B. graveolens*, *B. oblonga*, *B. pulchella*, *Agathosma biophylla*, *Empleurum ensatum*, *Ptelea trifoliata*, *Toddalia aculeata* und *Skimmia japonica* angetroffen.

Unter den Umbelliferen sind ausser *Conium maculatum* und *Aethusa cynapium*, die, wie schon erwähnt, vor *Borodin* von *A. Meyer* eingehender untersucht wurden, *Trinia glauca* und *Seseli libanotis* von *Nestel*<sup>4)</sup> als hesperidinführend bezeichnet worden. *Styger*<sup>5)</sup> bestätigte das Vorkommen von Hesperidin in den Früchten von *Conium maculatum* und *Aethusa cynapium* und fand die Verbindung auch in den Früchten von *Cuminum cyminum*, *Angelica Archangelica*, *Ferula angulata*, *Athamanta cretensis*. Als hesperidinführende Umbelliferen nennt *Nilsson*<sup>6)</sup> ausser den genannten Pflanzen auch *Angelica atropurpurea*, *A. decurrens*, *A. litoralis*, *A. silvestris*, *Bubon Galbanum*, *Ferula communis*, *F. neapolitana*, *F. Scorodosma*, *Imperatoria Ostruthium*, *I. hispanica*, *Libanotis sibirica*, *Ligusticum scoticum*, *Seseli glaucum*, *Seseli tenuifolium* und *Trinia vulgaris*.

Bei Labiaten wurde, unabhängig von *Borodin*, Hesperidin wiederholt aufgefunden. *Tschirch*<sup>7)</sup> traf in *Mentha piperita* und in *M. crispa* Sphärokrystalle, welche in den meisten Reaktionen mit Hesperidin übereinstimmten. Aus der Unlöslichkeit in Essigsäure und in Anilin schloss er aber, dass Hesperidin nicht vorliegt. *Himmelbaur*<sup>8)</sup> dagegen trat für die Hesperidin-Natur dieser Krystalle ein und machte die bemerkenswerte Beobachtung, dass namentlich erkrankte Exemplare

1) Zeitschrift d. allg. österr. Apothekervereins **50**, 7 (1896).

2) Diss., Zürich 1896, S. 41.

3) Beihefte z. botan. Centralblatt **12**, 55 (1902).

4) Diss., Zürich 1905, S. 8.

5) Diss., Basel 1919, S. 16, 18, 32, 41, 45, 49.

6) Svensk farmac. Tidschrift **1921**, Nr. 15, S. 233.

7) *Tschirch-Oesterle*, Anatom. Atlas, S. 75.

8) Zeitschr. f. das landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 1914.

von *Mentha piperita* und *M. piperascens* einen hohen Hesperidingehalt aufweisen. Auf den grossen Gehalt an Hesperidin in *Hyssopus officinalis* machte *Tunmann*<sup>1)</sup> aufmerksam und *Mitlacher*<sup>2)</sup> fand den gleichen Körper in zahlreichen Arten aus den Gattungen *Teucrium* und *Satureja*. Von 100 untersuchten Labiaten bezeichnet *Halvar Albertus*<sup>3)</sup> 20 als hesperidinführend. Sie gehören alle der Unterfamilie *Stachyoideae* an. Auch *Brunswick*<sup>4)</sup> hat Labiaten auf ihren Gehalt an Hesperidin durchgesehen. Er untersuchte ca. 50 Arten, darunter 8 Arten von *Mentha* und 7 Arten von *Satureja*. Bei *M. Pulegium* und *M. longifolia* traf er reichlich Hesperidin, während bei *M. spicata*, *M. aquatica*, *M. verticillata* und *M. arvensis* keine Spur davon zu finden war. *Satureja acinos* (*Calamintha acinos*) führte Hesperidin, dagegen waren *S. alpina* und *S. thymifolia* hesperidinfrei. Zu der eingehenden mikrochemischen Untersuchung und zum Vergleich mit dem Citrus-Hesperidin zog *Brunswick* *Scrophularia nodosa* heran und fand eine völlige Übereinstimmung der beiden Substanzen.

In der Familie der *Scrophulariaceen* war, ausser *Scrophularia nodosa* (*Mika*, *Borodin*, *Vogl*, *Brunswick*) und anderen *Scrophularia*-Arten, namentlich *Verbascum* Gegenstand wiederholter Untersuchungen. In den Staubfadenhaaren dieser Pflanze finden sich Krystalle, die lange Zeit für Zucker gehalten wurden. Da sie aber in Lösungsmitteln schwer löslich sind, vermutete *Vogl*<sup>5)</sup>, dass Hesperidin vorliegen könnte und *Tunmann*<sup>6)</sup> sprach sie bestimmt als Hesperidin an, eine Ansicht, der sich *Rosenthaler*<sup>7)</sup> anschloss. In *Linaria genistifolia* fand *Molisch*<sup>8)</sup> hesperidinähnliche Krystalle, ohne sich mit Bestimmtheit über deren Natur auszusprechen. Dieselben Krystalle waren in *Linaria bipartita* und *L. reticulata* enthalten, dagegen nicht in *L. vulgaris*, *L. cymbalaria*, *L. origanifolia*, *L. purpurea*, *L. triphylla*, *L. macroura*, *L. versicolor*, *L. spuria*, *L. elatina* und *Antirrhinum majus*.

In reichlicher Menge fand *Tunmann*<sup>9)</sup> hesperidinähnliche Krystalle in den Bracteen von *Tilia ulmifolia*. Auffälligerweise waren die Krystalle nur in frischem Material, nicht aber, oder nur selten in der Droge zu beobachten.

Vor kurzem ist auch die Familie der *Rubiaceen* auf Hesperidin untersucht worden. *Klein*<sup>10)</sup> hat einige Vertreter der *Cinchonoideae*

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins **1906**, Nr. 20.

2) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins **1908**, S. 46.

3) Svensk farmac. Tidskrift **1919**, Nr. 34, S. 609.

4) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins **1920**, Nr. 36.

5) Cit. nach *Tunmann*, Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie **1909**, Nr. 51/52.

6) Ibid.

7) Ch. Z. **1910**, Sep.

8) Ber. d. d. botan. Gesellsch. **1917**, 99.

9) Pflanzen-Mikrochemie 371.

10) Sitzgsber. d. Akad. d. Wissenschaften Wien, Abtg. I, **130**, Heft 8 u. 9 (1921).

und der Coffeoideae, sowie zahlreiche Galiumarten durchgeprüft und dabei nur bei der Gattung Galium Hesperidin feststellen können. Innerhalb dieser Gattung führte nur ein bestimmter, zusammenhängender Artenkreis diesen Stoff, nämlich *G. rubrum*, *G. aristatum*, *G. Schultesii*, *G. lucidum*, *G. meliodorum*, *G. cinereum* und *G. mollugo*. In einigen dieser Arten war das Vorkommen ein wechselndes.

Dass auch Vertreter der Compositen Körper mit Hesperidincharakter enthalten, geht, abgesehen von den *Borodin'schen* Untersuchungen, aus einer Mitteilung *Edmans*<sup>1)</sup> hervor. Er fand, dass *Anthemis austriaca* Sphärite enthält, deren Reaktionen auf Hesperidin schliessen lassen.

Das Vorkommen von Hesperidin bzw. hesperidinartigen Substanzen scheint aber nicht auf dicotyle Pflanzen beschränkt zu sein, denn kürzlich hat *Brunswik*<sup>2)</sup> Hesperidinsphärite in reichlicher Menge in *Anthurium Binotii* Linden, einer südbrasilianischen Aracee nachgewiesen.

Wenn man von dem *De Vry'schen* Hesperidin, dem Naringin, absieht, zeigen die so häufig in Pflanzen aufgefundenen und als Hesperidin bezeichneten Substanzen in ihren mikrochemischen Reaktionen und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Citrus-Hesperidin. Die Identifizierung mit diesem Körper lag daher nahe. Zwar wurden von einzelnen Autoren, auf Grund von gewissen Abweichungen im Verhalten, Zweifel über die Identität mit Citrus-Hesperidin geäußert, aber erst *Tunmann* gab ihnen bestimmteren Ausdruck. Er vermutet<sup>3)</sup>, „dass in den Pflanzen eine ganze Reihe von Hesperidinen vorkommt, die sich vielleicht nur durch die Zusammensetzung ihres Zuckers voneinander unterscheiden, vielleicht auch kleine Differenzen im Aglykon aufweisen“. Daher schlägt er vor<sup>4)</sup>, „so lange eine genaue chemische Untersuchung dieser Körper noch aussteht, die Bezeichnung „Hesperidin“ als Gruppenbegriff im botanischen Sinne aufzufassen und von einer „Hesperidingruppe“ zu sprechen“.

Untersuchungen, die über die Feststellung des mikrochemischen Verhaltens hinausgehen, liegen in nur geringer Zahl vor. *Modrakowski* hat aus *Conium maculatum* die hesperidinartige Substanz dargestellt und als mit Citrus-Hesperidin übereinstimmend gefunden. *Tunmann*<sup>5)</sup> isolierte den Körper aus *Capsella bursa pastoris*. Beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd konnte er die Entstehung von Protocatechusäure nachweisen; Phloroglucin oder andere Spaltungsprodukte aufzufinden, glückte ihm nicht. Aus dem Schmelzpunkt (276°) des reinen Körpers

1) Svensk farmac. Tidskrift 1922, Nr. 15.

2) Ber. d. d. botan. Gesellsch. 1921 (39), 208.

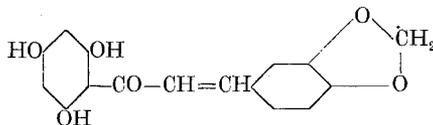
3) Apotheker-Zeitg. 1909. Ref. eines Vortrages, gehalten in der Abt. XIII der 81. Versammlg. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Salzburg.

4) Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie 1909, Nr. 51/52, Sep. S. 7.

5) Apotheker-Zeitg. 1917, 549.

schloss er, dass Hesperidin nicht vorliegen könne. Auch *Hyssopus officinalis* wurde von ihm untersucht<sup>1)</sup>. Die Analysenzahlen der aus der Droge isolierten Verbindung, sowie der Schmelzpunkt (252°) veranlassten ihn, die Verbindung als identisch mit Citrus-Hesperidin zu erklären. Zu einem anderen Resultate gelangte er bei der Untersuchung stark von Pilzen befallener Hyssoppflanzen<sup>2)</sup>. Den hesperidinartigen Bestandteil dieser Pflanzen, den er „Hyssopin“ nennt, hält *Tunmann* für verschieden von Citrus-Hesperidin, aber identisch mit der Verbindung aus *Capsella bursa pastoris* und glaubt, dass das Hyssopin zu den nicht glykosidischen Flavon- oder Flavonolderivaten zu zählen sei.

Die Untersuchung des Hyssopins wurde von *Oesterle*<sup>3)</sup> wieder aufgenommen. Die Ergebnisse weichen von den von *Tunmann* erzielten insofern ab, als sich erwies, dass sich Hyssopin zerlegen lässt in Rhamnose, Glykose und in ein Aglykon, das gewisse Ähnlichkeit mit Hesperetin und Homo-eriodictyol zeigt, also die Zugehörigkeit zu der Gruppe der Oxychalkone möglich erscheinen lässt. Auch aus *Capsella bursa pastoris* hat *Oesterle*<sup>4)</sup> den hesperidinartigen Bestandteil dargestellt und näher untersucht. Es ergab sich dabei, dass das vermeintliche Hesperidin mit Hyssopin identisch ist. Die Spaltung mit Alkali lieferte einen in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisierenden Körper vom Smp. 255°, dessen Natur der geringen Menge wegen nicht festgestellt werden konnte, ferner Phloroglucin, sowie eine bei 85—86° schmelzende Verbindung, deren Geruch Aceto-piperon vermuten liess. Da das Hyssopin in vielen Beziehungen Ähnlichkeit mit dem Hesperetin zeigt, waren für das Aglykon des Hyssopins in erster Linie Verbindungen zum Vergleich heranzuziehen, welche dem Hesperetin, dem Aglykon des Hesperidins nahe stehen. Von derartigen, in der Natur teils frei, teils in glykosidischer Bindung vorkommenden Substanzen (Chalkonen) sind bis jetzt bekannt Butein, Naringenin, Eriodictyol, Homo-eriodictyol, Hesperetin und Cyanomaclurin. Da die Alkalisplaltung Phloroglucin und Protocatechusäure liefert, scheiden Butein, Naringenin sowie Cyanomaclurin von vorneherein aus. Mit den andern Verbindungen ist das Aglykon des Hyssopins nicht identisch, wenn auch einige Ähnlichkeit mit Homo-eriodictyol und Hesperetin nicht zu verkennen ist. Unter der Voraussetzung, dass bei der Spaltung tatsächlich Aceto-piperon entsteht, zog daher *Oesterle* vorläufig die Konstitution



in Betracht.

<sup>1)</sup> Pharmaz. Zentralhalle 1915, 135.

<sup>2)</sup> Pharmaz. Post 1917, Nr. 90, 773.

<sup>3)</sup> Schw. Ap.-Z. 1921, 548.

<sup>4)</sup> Schw. Ap.-Z. 1922, 441.

Bei der ungemein grossen Verbreitung des Hesperidins und der hesperidinähnlichen Substanzen und bei dem zum Teil reichlichen Vorkommen in verschiedenen Pflanzen, ist es verständlich, dass die Frage nach der Bedeutung dieser Verbindungen im Stoffwechsel der Pflanzen schon frühzeitig aufgeworfen und immer wieder gestellt wurde. *Berzelius*<sup>1)</sup> hält einen Zusammenhang zwischen dem Hesperidin und dem gelben Farbstoff der Pomeranzenschalen für nicht ausgeschlossen und *Pfeffer*<sup>2)</sup> weist auf Beziehungen zu den Gerbstoffen hin.

Nach *Tunmann*<sup>3)</sup> sind die Hesperidine keine ausnützbaren Produkte der Zelltätigkeit und *Himmelbaur*<sup>4)</sup> bezeichnet das Hesperidin direkt als eine „Schlacke des Stoffwechsels“. Eine gewisse Bedeutung im Leben der Pflanze räumt *Tunmann* diesen Verbindungen gleichwohl ein. Da nach zahlreichen Beobachtungen die Hesperidine überwiegend bei Sonnenpflanzen vorkommen und in den Blättern besonders in der belichteten Seite auftreten, glaubt er annehmen zu dürfen, dass die Hesperidine, die den Zellsaft durch reichliches Vorkommen zähflüssig und gelb machen, in den Pflanzen als Lichtfilter, Dämpfungsschirm, also als Schutzmittel gegen zu intensive Beleuchtung dienen. Wie bei den Hesperidinen fällt auch bei den Flavon-Körpern die Häufigkeit der Lokalisation in der Epidermis krautiger Teile auf. *Shibata*<sup>5)</sup> hat diese Verhältnisse genauer studiert und hervorgehoben, dass die Hochgebirgspflanzen besonders reich an Flavonabkömmlingen sind, ebenso auch tropische Gewächse. Es liegt daher auch da nahe, an eine Beziehung zur Absorption physiologisch schädlicher, kurzweiliger Lichtstrahlen zu denken. Demnach scheinen Hesperidine und Flavonderivate sich in die Rolle eines Lichtfilters zu teilen.

Nun zählt aber das Citrus-Hesperidin bestimmt zu der Klasse der Oxychalkone und möglicherweise gehören von den „hesperidinähnlichen“ Substanzen einige dieser Körperklasse ebenfalls an. Zwischen Oxychalkonen und Flavonderivaten besteht jedoch ein genetischer Zusammenhang. *Kostanecki* hat mit zahlreichen Mitarbeitern eine grosse Reihe von Oxychalkonen in Flavonderivate übergeführt, und *Oesterle* hat mit *Kueny*<sup>6)</sup> durch Umwandlung von Hesperetin und Homo-eriodictyol in isomere Luteolin-methyläther auch bei natürlich vorkommenden Oxychalkonen den Ringschluss vollzogen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich der Ringschluss auch in der Pflanze vollzieht, wenigstens deutet das gemeinschaftliche Vorkommen von Butein und Butin in den Blüten von *Butea frondosa* und von Homo-eriodictyol und Chryseriol in *Eriodictyon glutinosum* darauf hin. Die Flavonderivate weisen ihrerseits

1) J. 1843, 452.

2) Botan. Zeitg. 32, 539 (1874).

3) Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie 1909.

4) Cit. nach *Tunmann*, Pharmaz. Zentralhalle 1915, 140.

5) Cit. nach *Czapek*, Biochemie der Pflanzen, 2. Auflage, III, 406.

6) Arch. Pharm. 253, 383 (1915); ibid. 255, 308 (1917).

wichtige Beziehungen auf zu den roten und blauen anthocyaninartigen Farbstoffen in Blüten und Blättern, hat doch *Willstätter*<sup>1)</sup> gezeigt, dass aus Quercetin Cyanidinchlorid, eine z. B. aus der Rose, der Kornblume und anderen Blüten erhaltliche Verbindung, dargestellt werden kann. Für die Möglichkeit, dass eine derartige Umwandlung auch in der Pflanzenzelle vor sich geht, sprechen Beobachtungen von *Everest* und *Hall*<sup>2)</sup>. Nach ihren Untersuchungen lässt sich in den Knospen zahlreicher Pflanzen, deren Blüten bei voller Entwicklung deutlich anthocyaninhaltige Blumenblätter besitzen, ein früheres Stadium mit gelben oder farblosen Blumenblättern nachweisen, in denen sich Flavonole finden.

Schon oft sind mit der Farbstoffbildung in der Pflanzenzelle die Gerbstoffe in Verbindung gebracht worden. Nach neueren Untersuchungen scheinen tatsächlich Beziehungen zwischen Gerbstoff und Farbstoff zu bestehen, wenn auch nicht im Sinne der früheren Vermutungen. Es gelang *Noack*<sup>3)</sup>, Cyanidinchlorid durch Erhitzen mit Salzsäure und wenig Formaldehyd in eine Substanz überzuführen, die grosse Ähnlichkeit mit, von ihm aus anthocyaninfreien, gerbstoffhaltigen Pflanzenextrakten erhaltenen Gerbstoffen besitzt. Und vor einiger Zeit hat *Freudenberg*<sup>4)</sup> gezeigt, dass das vollständig methylierte Hesperetin durch Hydrierung in Pentamethoxy- $\alpha$ , $\gamma$ -diphenylpropan übergeht und dass diese Verbindung identisch ist mit einem von *Kostanecki* dargestellten Abbauprodukt des Catechins.

Die Vorstellung, dass die „Hesperidine“ an der Bildung der Farbstoffe der  $\gamma$ -Pyronreihe und damit auch an der Entstehung der Anthocyanine beteiligt sind, dass sie also eine Vorstufe zu gewissen Pflanzenfarbstoffen und den Phloroglucingerbstoffen darstellen, entbehrt nach vorstehenden Ausführungen der Berechtigung nicht.

Bei der grossen Verbreitung der als Hesperidin bezeichneten Substanzen war es von Interesse, aus einigen Pflanzen diese Verbindung darzustellen und näher als es das mikrochemische Studium erlaubt, zu untersuchen. Die Untersuchung erschien uns um so wünschenswerter, als schon Hyssop und *Capsella bursa pastoris* eine vom Citrus-Hesperidin verschiedene Substanz enthalten und das Vorhandensein noch anderer dem Hesperidin nahestehender Verbindungen nicht ausgeschlossen war.

Obleich zur Verarbeitung nur Pflanzenmaterial gewählt wurde, in welchem von früheren Autoren ein Gehalt an hesperidinähnlichen Körpern festgestellt worden war, konnten in einigen Fällen diese nicht, oder nur in äusserst geringen, zu weiterem Studium unzureichenden Mengen erhalten werden. Damit ist aber nicht gesagt, dass die betref-

<sup>1)</sup> Sitzgsber. Berlin. A. 1914, 402, 769, 886.

<sup>2)</sup> C. 1921, III, 350.

<sup>3)</sup> C. 1923, I, 964.

<sup>4)</sup> B. 53, 1416 (1920).

fenden Pflanzen die Verbindungen nicht zu irgend einer Zeit enthalten, denn *Sachs*<sup>1)</sup> hat schon bei Citrus-Arten und *Klein*<sup>2)</sup> namentlich bei *Galium mollugo* gezeigt, dass das Vorkommen von „Hesperidin“ ein sprunghaftes sein kann. Ferner geht aus Untersuchungen *Tunmanns* hervor, dass besonders bei *Verbascum* und *Tilia* das „Hesperidin“ mit der Zeit verschwindet. Da wir aus den genannten Drogen kein „Hesperidin“ isolieren konnten, gedenken wir die Untersuchung gelegentlich mit frischem Material zu wiederholen.

Zur Darstellung der „hesperidinartigen“ Verbindungen ist immer die im experimentellen Teil angegebene Arbeitsweise benützt worden. Die Reindarstellung der Substanzen war erschwert, da sie nicht unkrySTALLISIERBAR waren. Trotz vielfacher Bemühungen konnten Spuren von Asche in einigen Fällen nicht entfernt werden. Auch scheinen gewisse Verunreinigungen, welche die Farbe beeinflussen, hartnäckig anzuhafte. In den Analysenwerten kommen die geringen Beimengungen kaum zum Ausdruck, vielleicht sind aber die Schwankungen in den Schmelzpunkten darauf zurückzuführen. Die durch Kohlensäure oder Mineralsäuren aus alkalischer Lösung ausgefällten Verbindungen enthalten lufttrocken etwas Wasser, das bei 120° entweicht.

Wir haben aus nachstehenden Pflanzen und Drogen die hesperidinartigen Substanzen dargestellt:

| Aus                                   | Smp. | H <sub>2</sub> O-Verlust<br>bei 120° | Zusammensetzung |      |
|---------------------------------------|------|--------------------------------------|-----------------|------|
|                                       |      |                                      | % C             | % H  |
| <i>Scrophularia nodosa</i> . . . . .  | 278° | 4,25%                                | 51,73           | 5,90 |
| <i>Hyssopus officinalis</i> . . . . . | 276° | 4,34%                                | 52,24           | 5,73 |
| Fol. Bucco. . . . .                   | 278° | 4,25%                                | 51,70           | 6,01 |
| Fruct. Conii . . . . .                | 278° | 4,89%                                | 51,47           | 5,52 |
| Herb. Conii . . . . .                 | 278° | 4,21%                                | 51,63           | 5,31 |
| Penny Royal . . . . .                 | 280° | 3,89%                                | 51,70           | 5,71 |
| <i>Mentha crispa</i> . . . . .        | 276° | 3,94%                                | 51,97           | 5,91 |
| <i>Mentha Pulegium</i> . . . . .      | 278° | 4,61%                                | 51,15           | 5,40 |
| <i>Toddalia aculeata</i> . . . . .    | 280° | 4,55%                                | 51,80           | 5,76 |
| <i>Linaria genistifolia</i> . . . . . | 280° | 4,63%                                | 51,86           | 5,89 |

Die Verbindungen, die alle die gleichen Spaltungsprodukte liefern, sind miteinander identisch. Sie besitzen im allgemeinen eine gelblich-graue Farbe und scheiden sich aus alkalischer Lösung auf Zusatz von Säuren oder beim Einleiten von Kohlendioxyd in Form von Sphärokrystallen aus. Im Gegensatz zum Hesperidin sind sie in Ammoniak unlöslich. Sie sind ferner unlöslich oder nur ganz wenig löslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln und selbst Pyridin und

<sup>1)</sup> Lehrb. d. Botanik, 4. Aufl., Leipzig 1874, S. 65.

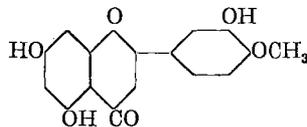
<sup>2)</sup> Sitzgsber. d. Ak. d. Wissensch. Wien 1921, 9. Heft.

Chinolin lösen nur unbedeutende Mengen. Phtalsäure-äthylester löst in der Siedehitze, doch scheint, beim Erkalten der Lösung, die Verbindung sich nicht unverändert abzuscheiden. In heisser Chloralhydratlösung (3 + 1) löst sich nur wenig.

Durch Erhitzen mit 5-proz. alkoholisch-wässriger Schwefelsäure unter Druck lassen sich die Verbindungen spalten. Die Spaltung erfolgt ebenfalls durch kurzes Erhitzen mit 33-proz. Kalilauge, dabei wird aber auch ein Teil des abgespaltenen Aglykons weiter zerlegt. Der abgespaltene Zucker ist ein Gemisch von Rhamnose und Glykose. Das Aglykon, das am raschesten über das Acetat zu reinigen war, ist in allen Fällen das gleiche.

|                        | Aglykon-acetat |       |      | Aglykon |       |      |
|------------------------|----------------|-------|------|---------|-------|------|
|                        | Smp.           | % C   | % H  | Smp.    | % C   | % H  |
| Scrophularia nodosa    | 194°           | 61,96 | 4,58 | 253°    | 63,49 | 4,05 |
| Hyssopus officinalis   | 195°           | 61,91 | 4,24 | 253°    | 63,62 | 4,01 |
| Fol. Bucco . . . .     | 195°           | 61,72 | 4,24 | 255°    | —     | —    |
| Fruct. Conii . . . .   | 193—194°       | 61,53 | 4,17 | 254°    | —     | —    |
| Herb. Conii . . . .    | 195—196°       | 61,45 | 4,34 | 255°    | —     | —    |
| Penny Royal . . . .    | 198°           | 62,31 | 4,34 | —       | —     | —    |
| Mentha crispa . . .    | 193—194°       | 61,53 | 4,43 | —       | —     | —    |
| Mentha Pulegium . .    | 192—193°       | 61,22 | 4,40 | —       | —     | —    |
| Toddalia aculeata . .  | 193—195°       | 62,12 | 4,44 | 254°    | —     | —    |
| Linaria genistifolia . | 195—196°       | 61,92 | 4,33 | —       | —     | —    |

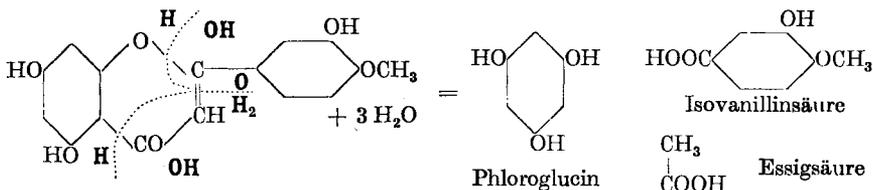
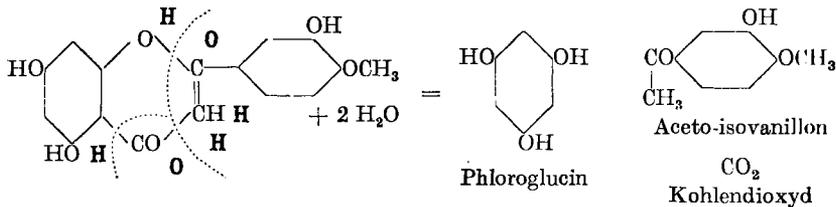
Bei längerem Erhitzen mit konz. Kalilauge entstehen als Spaltstücke Aceto-isovanillon, Iovanillinsäure und Phloroglucin. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird, unter Abspaltung von Methyljodid, Luteolin erhalten. Daraus ergibt sich für das Aglykon die Konstitution des 1,3,3'-Trioxy-4'-methoxy-flavons, eines Luteolin-methyläthers, der von *Vongerichten*<sup>1)</sup> als Begleiter des Apiins in der Petersilie aufgefunden und von *Oesterle* und *Kueny*<sup>2)</sup> durch Ringschluss aus dem Hesperetin erhalten worden ist. Seine Konstitution



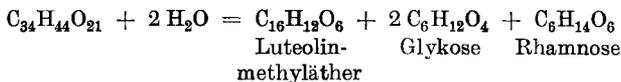
erklärt zwanglos die Bildung von Aceto-isovanillon, Iovanillinsäure und Phloroglucin:

<sup>1)</sup> B. **33**, 2334 (1900).

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharmaz. **253**, 383 (1915).



Die lufttrockenen Glykoside entsprechen der Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_{21} + 2\text{H}_2\text{O}$  und die Spaltung erfolgt nach der Gleichung



Mit dem Hesperidin steht das Luteolin-methyläther-Rhamnoglykosid insofern in Beziehung, als es die entsprechende ringgeschlossene Verbindung darstellt. Wir schlagen für das ausserordentlich weit verbreitete Rhamnoglykosid den Namen Diosmin vor, da die Verbindung zuerst in den Buccoblättern (Barosma-[Diosma]-Arten) aufgefunden und Diosmin genannt wurde. Für den zuckerfreien Anteil, das 1,3,3'-Trioxy-4'-methoxy-flavon, bringen wir die Bezeichnung Diosmetin in Vorschlag. Der Name „Hyssopin“ ist zu streichen.

### Experimenteller Teil.

#### *Gewinnung der Rhamnoglykoside aus dem Pflanzenmaterial.*

Das Material wird mit 2-proz. wässriger Natronlauge übergossen und unter zeitweiligem Durchrühren 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lauge wird alsdann abgezogen, das Extraktionsgut ausgepresst und nochmals mit 2-proz. Natronlauge angesetzt. In den meisten Fällen zeigen die, zuerst stark gefärbten, Auszüge nach dreimaliger Extraktion nur noch schwache Färbung. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden mit Salzsäure versetzt. Es entsteht ein flockiger, oft schleimiger oder gallertartiger, bei den verschiedenen Drogen verschieden gefärbter, Niederschlag, der durch Dekantieren ausgewaschen und hierauf wieder in verdünnter Natronlauge gelöst wird. In diese, nur durch Dekantieren geklärte, Lösung wird Kohlendioxyd eingeleitet. Nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag, der nach gründlichem Auswaschen wieder in verdünnter Natronlauge gelöst wird. Die filtrierte Lösung wird wieder mit Kohlendioxyd gefällt und das Auf-

lösen des Niederschlages und das Wiederausfällen mit Kohlensäure so lange wiederholt, bis der anfänglich ziemlich dunkel gefärbte Niederschlag keine oder keine wesentliche Farbenveränderung mehr erfährt und das Waschwasser nur noch schwach gefärbt abfließt. Um dies zu erreichen, bedarf es meist einer 10- bis 15-maligen, in einigen Fällen sogar einer 20-maligen Wiederholung des Verfahrens.

Die weitere Reinigung geschieht durch Auskochen mit Alkohol, Ausziehen mit verdünntem Ammoniak, mehrmaliges Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure oder mit Kohlendioxyd. Die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verunmöglicht die Reinigung durch Umkrystallisieren. Als Kriterium der Reinheit diene das mikroskopische Bild. Nach den ersten Fällungen mit Kohlendioxyd lässt dieses keine krystallinischen Gebilde erkennen; das Gesichtsfeld ist erfüllt von einem mit lichtbrechenden Partikeln durchsetzten Gerinnsel. In späteren Stadien der Reinigung treten undeutliche Sphärite auf und schliesslich zeigt das mikroskopische Bild wohlausgebildete Sphärokrystalle und Bruchstücke derselben. Aber selbst derartige Präparate enthalten oft noch Spuren von Asche, die auch durch wiederholtes Umfällen nicht zu entfernen ist.

#### *Spaltung der Rhamnoglykoside.*

Sie erfolgt durch vierstündiges Erhitzen mit 20 Teilen alkoholisch-wässriger 5-proz. Schwefelsäure (Wasser und Alkohol gleiche Teile) im Autoklaven bei einem Druck von 6—8 Atmosphären und einer Innentemperatur von 130—140°. Der Inhalt des Druckgefässes wird heiss filtriert, wobei der nicht gespaltene Anteil auf dem Filter bleibt und mit heissem Alkohol nachgewaschen wird. Durch Zusatz von viel Wasser scheidet sich aus dem Filtrat das Aglykon als gelbbraun gefärbter, flockiger Niederschlag aus. Er wird, nach dem Auswaschen und Trocknen, über das Acetat gereinigt. Das aus dem Acetat durch Verseifung mit Alkali gewonnene Aglykon wird schliesslich mehrmals aus absolutem Alkohol, nachdem durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther die letzten Verunreinigungen ausgefällt wurden, umkrystallisiert.

Die Spaltung der Rhamnoglykoside erfolgt ebenfalls durch kurzes Erhitzen mit 33-proz. Kalilauge, doch wird dabei auch das Aglykon zum Teil gespalten.

#### *Nachweis der Zuckerarten.*

Die vom Aglykon abfiltrierte Flüssigkeit wird durch Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit, mit Tierkohle möglichst entfärbt und eingengt. Mit *Fischer'schem* Reagens auf dem Wasserbade erwärmt, entsteht ein Niederschlag, der von Aceton nur zum Teil gelöst wird (Rhamnose-phenylosazon). Sowohl der lösliche als auch der unlösliche Teil (Glykose-phenylosazon) wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt charakterisiert.

Herb. Scrophulariae.

Scrophularia nodosa.

*Rhamnoglykosid.*

Zur Verarbeitung gelangte Handelsware aus verschiedenen Bezugsquellen. Durchschnittliche Ausbeute 0,4%.

Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 278°.

0,1222 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0052 gr H<sub>2</sub>O  
20,130 mgr Subst. gaben 38,115 mgr CO<sub>2</sub> und 10,600 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 51,77 H 5,58%  
Gef. „ 51,73 „ 5,90%

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%  
Gef. „ 4,25%

Die Spaltung mit alkoholisch-wässriger Schwefelsäure liefert als Zuckerarten Rhamnose und Glykose.

Rhamnose-phenylosazon Smp. 186°

Glykose-phenylosazon Smp. 205°

*Aglykon-acetat.*

Die Acetylierung erfolgt durch kurzes Erhitzen des scharf getrockneten Aglykons mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natrium-acetat. Zur Reinigung wird die Lösung in Chloroform oder Benzol vorsichtig mit Petroläther versetzt, dadurch wird ein grosser Teil der Verunreinigungen entfernt. Krystallisation aus Alkohol, Essigäther oder Aceton. Weisse, etwas gelbstichige Nadeln. Smp. 194°. Löslich in Alkohol und Essigäther, sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton.

20,320 mgr Subst. gaben 46,170 mgr CO<sub>2</sub> und 8,320 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 61,97 H 4,22%  
Gef. „ 61,91 „ 4,58%

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wird das Acetat mit verd. Natronlauge verseift, die Flüssigkeit mit Phosphorsäure angesäuert und der Destillation unterworfen.

Das Destillat von 0,3254 gr Subst. erfordert 22,7 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

Das Destillat von 0,2782 gr Subst. erfordert 19,3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub> Ber. CH<sub>3</sub>CO 30,2%  
Gef. „ 29,9; 29,8%

Methoxylbestimmung:

0,1594 gr Subst. gaben 0,0840 gr AgJ

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>O) Ber. CH<sub>3</sub>O 7,27%  
Gef. „ 6,88%

*Aglykon.*

Bei der Verseifung des Acetates fällt ein angenehmer Geruch auf, der sich auch bemerkbar macht, wenn das Rhamnoglykosid selbst mit Alkali erhitzt wird. Der Geruch erinnert an Cumarin und Piperonal. Beim Ansäuern der tief gelb gefärbten, alkalischen Verseifungsflüssigkeit scheidet sich das Aglykon in Form einer gelbweissen Gallerte aus,

die zu einer hornigen Masse zusammentrocknet. Aus absolutem Alkohol blassgelbe Nadeln. Smp. 253°.

20,485 mgr Subst. gaben 47,620 mgr CO<sub>2</sub> und 7,425 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,1204 gr Subst. gaben 0,0846 gr Ag<sub>2</sub>J

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>) Ber. C 64,00 H 4,00 CH<sub>3</sub>O 10,33%  
 Gef. „ 63,49 „ 4,05 „ 9,26%

In Kali- oder Natronlauge mit tiefgelber Farbe löslich. Durch Zusatz von stärkerer Lauge entsteht in dieser Lösung eine Fällung. Wird aus alkalischer Lösung durch Kohlendioxyd nach längerer Zeit ausgefällt. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Die Lösung zeigt schwache grüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid, je nach der Konzentration eine grüne, rote oder dunkelbraune Färbung.

*Aglykon-methyläther.*

Die alkalische Lösung des Aglykons wird abwechslungsweise mit kleinen Mengen Dimethylsulfat und konz. Kalilauge versetzt und gelinde erwärmt. Es scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit ein Niederschlag aus, der öfters mit verdünnter Kalilauge ausgezogen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert wird. Derbe, farblose Nadeln. Smp. 191—192°.

20,500 mgr Subst. gaben 49,705 mgr CO<sub>2</sub> und 9,435 mgr H<sub>2</sub>O  
 20,390 mgr Subst. gaben 49,695 mgr CO<sub>2</sub> und 9,350 mgr H<sub>2</sub>O  
 C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (Dimethyläther) Ber. C 65,85 H 4,87%  
 C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (Trimethyläther) „ „ 66,66 „ 5,26%  
 Gef. „ 66,12; 66,55 „ 5,15; 5,13%

Herb. Hyssopi.  
 Hyssopus officinalis.

*Rhamnoglykosid.*

Das von verschiedenen Firmen Deutschlands, der Schweiz und Frankreichs bezogene Material war von guter Qualität. Pilzinfektionen konnten nicht beobachtet werden. Durchschnittliche Ausbeute 1%. Gelblichgraue Sphärokrystalle Smp. 276°.

0,1104 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0048 gr H<sub>2</sub>O  
 20,040 mgr Subst. gaben 38,310 mgr CO<sub>2</sub> und 10,355 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 51,77 H 5,58%  
 Gef. „ 52,24 „ 5,78%  
 C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%  
 Gef. „ 4,34%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 186°  
 Glykose-phenylosazon Smp. 205°

*Aglykon-acetat.* Smp. 195°.

21,935 mgr Subst. gaben 49,800 mgr CO<sub>2</sub> und 8,330 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,3157 gr Subst. erforderten 21,7 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 0,3068 gr Subst. erforderten 21,3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 0,3084 gr Subst. erforderten 21,8 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub> Ber. C 61,97 H 4,22 CH<sub>3</sub>CO 30,2%  
 Gef. „ 61,91 „ 4,24 „ 30,2; 29,8; 30,3%

*Aglykon.* Smp. 253°.

20,435 mgr Subst. gaben 47,505 mgr CO<sub>2</sub> und 7,340 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,1600 gr Subst. gaben 0,1455 gr AgJ  
 $C_{15}H_9O_5(OCH_3)$  Ber. C 64,00 H 4,00 CH<sub>3</sub>O 10,33%  
 Gef. „ 63,62 „ 4,01 „ 10,5%

*Aglykon-methyläther.* Smp. 191—192°. Das Gemisch mit dem Äther aus *Scrophularia* besitzt denselben Schmelzpunkt.

20,370 mgr Subst. gaben 49,510 mgr CO<sub>2</sub> und 9,675 mgr H<sub>2</sub>O  
 $C_{19}H_{18}O_6$  Ber. C 66,66 H 5,26%  
 Gef. „ 66,30 „ 5,34%

Fol. Bucco.

Barosma-Arten.

*Rhamnoglykosid.* Ausbeute 2,25—3%. Hellgelbe Sphärokrystalle.  
 Smp. 278°.

0,1058 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0044 gr H<sub>2</sub>O  
 20,430 mgr Subst. gaben 38,610 mgr CO<sub>2</sub> und 10,980 mgr H<sub>2</sub>O  
 $C_{34}H_{44}O_{21}$  Ber. C 51,77 H 5,58%  
 Gef. „ 51,70 „ 6,01%  
 $C_{34}H_{44}O_{21} + 2H_2O$  Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%  
 Gef. „ 4,25%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 191°

Glykose-phenylosazon Smp. 208°

*Aglykon-acetat.* Smp. 197°.

20,325 mgr Subst. gaben 46,000 mgr CO<sub>2</sub> und 7,700 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,2156 gr Subst. erforderten 15,1 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH  
 $C_{16}H_9O_6(CH_3CO)_3$  Ber. C 61,97 H 4,22 CH<sub>3</sub>CO 30,2%  
 Gef. „ 61,72 „ 4,24 „ 30,1%

*Aglykon.* Smp. 255°.

*Aglykon-methyläther.* Smp. 191—192°. Mischschmelzpunkt (Äther aus *Scrophularia*.) 191—192°.

Fruct. Conii.

*Conium maculatum.*

*Rhamnoglykosid.* Das Material stammte z. T. aus Frankreich, z. T. aus Deutschland. Die Ausbeuten schwankten zwischen 0,3 und 1,9%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 277°.

0,1082 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0052 gr H<sub>2</sub>O  
 21,480 mgr Subst. gaben 40,495 mgr CO<sub>2</sub> und 10,585 mgr H<sub>2</sub>O  
 $C_{34}H_{44}O_{21}$  Ber. C 51,77 H 5,58%  
 Gef. „ 51,47 „ 5,52%  
 $C_{34}H_{44}O_{21} + 2H_2O$  Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%  
 Gef. „ 4,89%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 191°

Glykose-phenylosazon Smp. 211°

*Aglykon-acetat.* Smp. 193—194°.

20,620 mgr Subst. gaben 46,520 mgr CO<sub>2</sub> und 7,695 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub> Ber. C 61,97 H 4,22%

Gef. „ 61,53 „ 4,17%

*Aglykon.* Smp. 254°.

Herb. Conii.

Conium maculatum.

*Rhamnoglykosid.* Die Ausbeuten aus Material verschiedener Herkunft schwankten von 0,75—1,45%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 278°.

0,0949 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0040 gr H<sub>2</sub>O

20,080 mgr Subst. gaben 37,865 mgr CO<sub>2</sub> und 9,520 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 51,77 H 5,58%

Gef. „ 51,63 „ 5,31%

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%

Gef. „ 4,21%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 191°

Glykose-phenylosazon Smp. 208°

*Aglykon-acetat.* Smp. 195°.

20,765 mgr Subst. gaben 46,785 mgr CO<sub>2</sub> und 8,070 mgr H<sub>2</sub>O

0,2338 gr Subst. erforderten 16,3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub> Ber. C 61,97 H 4,22 CH<sub>3</sub>CO 30,2%

Gef. „ 61,45 „ 4,34 „ 29,9%

*Aglykon.* Smp. 255°

*Aglykon-methyläther.* Smp. 192°. Mischschmelzpunkt (mit Äther aus Scroph. und aus Hyssop) zeigt keine Veränderung.

Herb. Penny Royal.

Hedeoma pulegioides.

*Rhamnoglykosid.* Ausbeute 1%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 280°.

0,1078 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0042 gr H<sub>2</sub>O

20,170 mgr Subst. gaben 38,090 mgr CO<sub>2</sub> und 10,290 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 51,77 H 5,58%

Gef. „ 51,70 „ 5,71%

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%

Gef. „ 3,89%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 188°

Glykose-phenylosazon Smp. 212°

*Aglykon-acetat.* Smp. 198°.

20,315 mgr Subst. gaben 46,420 mgr CO<sub>2</sub> und 7,880 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 61,97 H 4,22%

Gef. „ 62,31 „ 4,34%

Herb. Menthae crisp.

Mentha crispa.

*Rhamnoglykosid.* Ausbeute 0,19%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 275°.

0,1166 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0046 gr H<sub>2</sub>O  
 20,125 mgr Subst. gaben 38,290 mgr CO<sub>2</sub> und 10,620 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 51,77 H 5,58%  
 Gef. „ 51,97 „ 5,91%

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%  
 Gef. „ 3,94%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 191°

Glykose-phenylosazon Smp. 211°

*Aglykon-acetat.* Smp. 193—194°.

20,160 mgr Subst. gaben 45,475 mgr CO<sub>2</sub> und 7,990 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 61,97 H 4,22%  
 Gef. „ 61,53 „ 4,43%

*Aglykon-methyläther.* Smp. 191—192°.

Herb. Menthae Puleg.

Mentha Pulegium.

*Rhamnoglykosid.* Ausbeute aus französischem Material nur Spuren, aus Material von *Caesar & Loretz*, Halle, 0,45%. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 278°.

0,1040 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0048 gr H<sub>2</sub>O  
 20,100 mgr Subst. gaben 37,685 mgr CO<sub>2</sub> und 9,710 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 51,77 H 5,58%  
 Gef. „ 51,15 „ 5,4%

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%  
 Gef. „ 4,61%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 190°

Glykose-phenylosazon Smp. 212°

*Aglykon-acetat.* Smp. 192—193°.

22,090 mgr Subst. gaben 49,590 mgr CO<sub>2</sub> und 8,680 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 61,97 H 4,22%  
 Gef. „ 61,22 „ 4,40%

Herb. Toddaliae.

Toddalia aculeata.

*-Rhamnoglykosid.* Ausbeute 0,46%. Gelbgraue Sphärokrystalle. Smp. 280°.

0,1580 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0072 gr H<sub>2</sub>O  
 21,180 mgr Subst. gaben 40,215 mgr CO<sub>2</sub> und 10,890 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 51,77 H 5,58%  
 Gef. „ 51,80 „ 5,76%

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%  
 Gef. „ 4,55%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 190°

Glukose-phenylosazon Smp. 211°

*Aglykon-acetat.* Smp. 192—193°.

20,200 mgr Subst. gaben 45,970 mgr CO<sub>2</sub> und 8,010 mgr H<sub>2</sub>O  
 0,2360 gr Subst. erforderten 16,4 cm<sup>3</sup> 0,1-n. NaOH

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub> Ber. C 61,97 H 4,22 CH<sub>3</sub>CO 30,2%  
 Gef. „ 62,12 „ 4,44 „ 29,8%

*Aglykon.* Smp. 255°.

*Linaria genistifolia.*

*Rhamnoglykosid.*

Zur Beschaffung des Materials mussten Aussaaten vorgenommen werden. Herr Prof. Dr. *L. Jost* hatte die Liebenswürdigkeit, im botanischen Garten in Heidelberg Kulturen anzulegen. Wir danken ihm an dieser Stelle bestens für seine Bemühungen. Auch im Garten von Herrn Dr. *A. Wander* in Wabern bei Bern wurden Aussaaten gemacht, die befriedigende Ernten ermöglichten. Die Samen wurden von *Haage & Schmidt*, Erfurt, bezogen.

Bei der ersten Ernte, vor dem Blühen, betrug die Ausbeute an Rohglykosid, auf Trockenmaterial berechnet, 1,5%. Ein Jahr später ergab die Ernte, während des Blühens, 0,90% Glykosid. Gelblichgraue Sphärokrystalle. Smp. 280°.

0,1035 gr Subst. verloren bei 120° (4 Stunden) 0,0046 gr H<sub>2</sub>O  
20,800 mgr Subst. gaben 39,420 mgr CO<sub>2</sub> und 10,945 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> Ber. C 51,77 H 5,58%  
Gef. „ 51,86 „ 5,89%

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>21</sub> + 2H<sub>2</sub>O Ber. H<sub>2</sub>O 4,36%  
Gef. „ 4,63%

Rhamnose-phenylosazon Smp. 190°

Glykose-phenylosazon Smp. 213°

*Aglykon-acetat.* Smp. 195°.

20,415 mgr Subst. gaben 46,340 mgr CO<sub>2</sub> und 7,910 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 61,97 H 4,22%  
Gef. „ 61,92 „ 4,33%

Alkalispaltung.

Das Rhamnoglykosid (aus Hyssop) wird mit 15 Teilen 33-proz. Kalilauge unter Durchleiten von Wasserdampf 5—6 Stunden erhitzt. Das dabei übergelende Destillat gibt an Äther eine äusserst geringe Menge einer nach Piperonal riechenden Substanz ab. Nach dem Ansäuern des Destillationsgutes wird die Destillation noch zwei Stunden fortgesetzt und schliesslich sowohl der Destillationsrückstand, als auch das Destillat mit Äther ausgeschüttelt.

*Ätherauszug des sauren Destillationsrückstandes.*

Der Ätherrückstand lässt deutlich verschiedenartige Krystalle erkennen. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt ein Teil derselben. Durch fraktionierte Krystallisation aus heissem Wasser lassen sich drei Substanzen gewinnen. Die erste Krystallisation liefert in Wasser schwer lösliche Isovanillinsäure, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Blutkohle, in weissen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Smp. 250°. (Vanillinsäure 211°.)

21,140 mgr Subst. gaben 44,100 mgr CO<sub>2</sub> und 8,830 mgr H<sub>2</sub>O

21,600 mgr Subst. gaben 45,025 mgr CO<sub>2</sub> und 9,395 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 57,14 H 4,76%

Gef. „ 57,02; 56,99 „ 4,40; 4,86%

Aus dem Filtrat krystallisieren farblose Blättchen und Prismen, die bei 85—86° schmelzen und beim Erwärmen einen Geruch entwickeln, welcher zwischen Cumarin und Piperonal liegt.

21,215 mgr Subst. gaben 50,350 mgr CO<sub>2</sub> und 11,520 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (Aceto-isovanillon) Ber. C 65,06 H 6,02%

Gef. „ 64,72 „ 6,07%

Dass die Verbindung nicht Aceto-vanillon sein kann, geht aus der gleichzeitigen Entstehung von Isovanillinsäure hervor.

Nach Abtrennung von Isovanillinsäure und Aceto-isovanillon krystallisieren aus der eingeengten, mit Blutkohle entfärbten Lauge Tafeln und Blättchen aus, welche bei 210° schmelzen. Die wässrige Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot und gibt mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung. Durch diese Reaktionen und durch den Schmelzpunkt ist die Verbindung als Phloroglucin charakterisiert. Der

*Ätherauszug des sauren Destillates* liefert eine geringe Menge eines krystallinischen Rückstandes, der aus Isovanillinsäure und Aceto-isovanillon zu bestehen scheint. Er wurde nicht näher untersucht.

#### Entalkylierung des Aglykons.

Aglykon-acetat (*Scrophularia*) wird zur Verseifung und Entalkylierung mit der ungefähr 20-fachen Menge eines Gemisches gleicher Raumteile Jodwasserstoffsäure (1,96) und Eisessig während einer Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf mit Wasser versetzt und mit Natriumbisulfit entfärbt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird gewaschen und, ohne vorher zu trocknen, in wenig heissem Alkohol gelöst. Diese Lösung, mit viel heissem Wasser versetzt, scheidet beim Erkalten blassgelbe Nadeln aus, welche bei 327° schmelzen. Die alkoholische Lösung gibt mit verdünnter Ferrichloridlösung eine Grünfärbung. Durch konz. Schwefelsäure werden die Krystalle intensiv gelb gefärbt, die Lösung in Schwefelsäure ist grüngelb.

19,915 mgr Subst. gaben 45,980 mgr CO<sub>2</sub> und 6,665 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (Luteolin) Ber. C 62,92 H 3,52%

Gef. „ 62,98 „ 3,75%

*Luteolin-acetat*. Durch kurzes Kochen von Luteolin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Smp. 221°.

21,725 mgr Subst. gaben 48,400 mgr CO<sub>2</sub> und 8,380 mgr H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub> Ber. C 60,79 H 3,96%

Gef. „ 61,00 „ 4,31%

Bern, Wissenschaftl. Laboratorium der Dr. A. Wander, A.-G., Bern.