

752. C. Mannich, P. Schumann und Wan Ho Lin:

**Über das Glukosid von *Belamcanda chinensis* (L.) Leman
(*Pardanthus chinensis* Ker.) Shekanin (Tectoridin).**

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.)

Eingegangen am 16. Januar 1937.

Unter den chemisch noch nicht untersuchten chinesischen Arzneidrogen befinden sich die Rhizome von *Belamcanda chinensis* (L.) Leman, einer Iridazee, die nach der Pharmakopöe der chinesischen Arzneipflanzen „Pan Tso Kang Wu“ gegen Kropf, Rheumatismus, Dismenorrhöe und Verstopfung wirksam sein sollen. Die Pflanze, deren älteste wissenschaftliche Beschreibung, soweit es sich um das europäische Schrifttum handelt, sich im „Hortus Malabaricus de Herbis“ des Heinrich van Rhede tot Drakenstein, Bd. 11, Seite 73, Tafel 37 (Amsterdam 1692) befindet, wächst wild in allen gebirgigen Gegenden Chinas und wird wegen ihrer schönen, orange-farbenen und rotgesprenkelten Blüte auch kultiviert.

Die Blüte ist zum Unterschied von der zygomorphen Irisblüte radiär, so daß sie der Liliazeenblüte ähnelt. Von den länglich-ovalen, zum Ansatz hin zugespitzten Blütenblättern sind die inneren drei etwas kleiner als die drei äußeren. Die mehr oder weniger zahlreichen gestielten Blüten stehen am Ende der einzelnen Äste von 2- bis 3fach verzweigten Blütenständen. Die Blätter sind schwertförmig, reitend.

Die Rhizome werden im April und Mai, nach anderen Autoren im Herbst, ausgegraben, mit Wasser gewaschen und in der Sonne getrocknet. Eine Beschreibung des Rhizomes gibt Ishidoya¹⁾:

„Dorsiventrale, quergebogene, etwa 5 cm lange, 1,5 cm dicke, dunkelgrüne Rhizome, welche vorzugsweise auf der Bauchseite zahlreiche Wurzeln und auf der Rückenseite einige etwas vertiefte, große Stengelnarben tragen. Das Lupenbild des geglätteten Querschnittes zeigt folgendes: Der Zentralkörper ist ziemlich dick und fade gelblich. Die Endodermis ist kaum sichtbar. Die Rinde ist ziemlich dünn und fade gelblich. Der Rand ist bräunlich. Die Leitbündel häufen sich meist im Zentralkörper an. Der Geschmack ist stechend und kratzend, der Geruch würzig.“

Besonders auffallend an den zuweilen verzweigten Rhizomen sind die Narbenstellen der jährlichen Triebe, die an die des Salomonsiegels erinnern, und die faltig-runzlige Rinde. Dem Rhizom haften Wurzelreste an.

Da die ganze Pflanze in China für giftig gehalten wird, hofften wir, den Träger der Wirkung isolieren zu können.

Vorversuche hierzu wurden mit dem von Lin aus China bezogenen und auf seine Echtheit geprüften Material²⁾ von Yun Hsi Wu angestellt, der

¹⁾ Chinesische Drogen, 2. Teil, 1934. Verlag des Pharmakolog. Instituts der Kaiserl. Universität zu Keijo., Japan. Seite 82 bis 83.

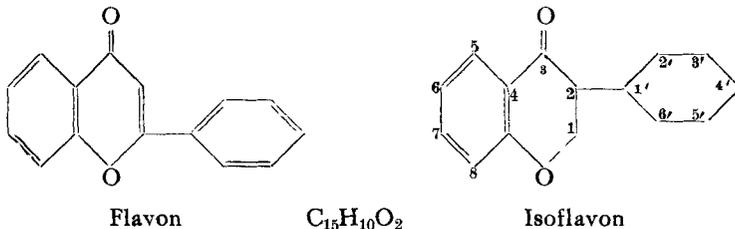
²⁾ Herr Dr. G. M. Schulze vom Botanischen Museum in Berlin war so freundlich, die Identität der Droge sicherzustellen.

über seine Ergebnisse bereits berichtet hat³⁾. Er hat ein Glukosid isoliert, das nach dem in Indien und China für die Droge üblichen Namen „Shiekan“⁴⁾ „Shekanin“ genannt wurde. Auf Grund von Analysen des Glukosides und des von ihm dargestellten Azetylglukosides erteilte er ihm die Bruttoformel $C_{16}H_{16}O_8$ und vermutete auf Grund der Farbreaktion mit Phlorogluzin und Resorzin als Zuckerkomponente eine Pentose. Es sei vorweggenommen, daß sich diese Schlußfolgerungen als unrichtig erwiesen haben.

Das Glukosid wurde in 1,5%iger Ausbeute⁵⁾ aus dem Rhizom mit heißem Alkohol extrahiert; bei der geringen Löslichkeit des Glukosides in Alkohol war es wegen des hohen Extraktgehaltes der Droge zweckmäßig, die Hauptmenge des Extraktes durch Vorextraktion mit kaltem Alkohol zu beseitigen. Zur Reinigung wurde von der Löslichkeit des Glukosides in Alkalien Gebrauch gemacht; aus der klar filtrierten Lösung ließ es sich in bedeutend reinerer Form mit Säuren wieder ausfällen. Durch Kochen mit konz. Salzsäure lieferte es ein Genin der Bruttoformel $C_{16}H_{12}O_6$. Als Zuckerkomponente wurde Glukose gefunden, die durch Drehung, Osazon und Pentaazetylderivat charakterisiert wurde. Da Genin und Glukose in molekularen Mengen (1 : 1) erhalten wurden, war die Anwesenheit eines Disaccharides ausgeschlossen. Aus Genin ($C_{16}H_{12}O_6$) und Glukose ($C_6H_{12}O_6$) errechnete sich die Summenformel des Glukosides zu $C_{22}H_{22}O_{11}$, und seine Spaltung war erfolgt nach der Gleichung:



Das Glukosid enthält eine OCH_3 -Gruppe und liefert eine Hexaazetylverbindung⁶⁾. Von diesen 6 Azetylgruppen können nur 4 am Zuckerrest stehen, folglich muß der Geninrest die übrigen 2 tragen. Das Genin selbst sollte demnach drei freie Hydroxylgruppen enthalten; diese Annahme wurde durch Darstellung einer Triazetyl- und einer Tribenzoylverbindung bewiesen. Dem Stammkörper des Genins (OCH_3 und 3 OH -Gruppen durch H ersetzt) kommt somit die Bruttoformel $C_{15}H_{10}O_2$ zu; es ist die des Flavons und Isoflavons, die in glukosidischer Bindung in der Natur häufiger vorkommen.



³⁾ „A new Glucoside in Pardonthus Chinensis. Shekanin“. Journal of the Chinese Chemical Society IV, 89 (1936). Chem. Ztrbl. 1936, I, 4012. Pardonthus ist synonym mit Belamcanda.

⁴⁾ Dragendorff, Die Heilpflanzen, Stuttgart, 1898, 140.

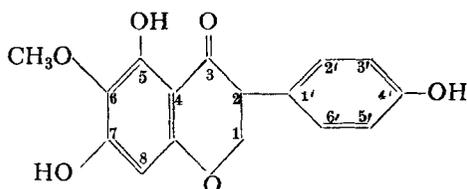
⁵⁾ Wu gibt die Ausbeute mit 1% an.

⁶⁾ Wu hielt den Körper für ein Tetraazetylderivat; seine Azetylwerte stimmen daher auch wenig befriedigend mit seiner Glukosidformel $C_{16}H_{16}O_8$.

In der Tat konnte durch den späteren Abbau des Genins gezeigt werden, das ein Isoflavonderivat vorlag.

Bei der Methylierung des Genins verhielten sich nicht alle drei Hydroxylgruppen gleichartig; es wurden nur zwei methyliert, so daß von der dritten angenommen werden konnte, daß sie in Nachbarstellung (5-Stellung) zur CO-Gruppe stand⁷⁾; sie ließ sich aber im Dimethylgenin durch Azetylierung nachweisen.

Als in heißem Alkohol leicht lösliche Nadeln oder Blättchen beschrieb Shibata⁸⁾ ein Isoflavonglukosid $C_{22}H_{22}O_{11}$, das Tectoridin aus *Iris tectorum* Maxim. Da das Shekanin aber selbst in siedendem Alkohol recht schwer löslich war, konnten — zumal auch die Schmelzpunkte einiger Derivate nicht genau übereinstimmten — die Glukoside zunächst nicht für identisch gehalten werden. Daher wurde versucht, durch den in der Körperklasse der Flavone bewährten Abbau mit 50%iger Kalilauge⁹⁾ die Konstitution des Genins festzustellen. Als Spaltstücke wurden die gleichen wie von Shibata beim Tectoridin erhalten, nämlich Iretol¹⁰⁾ (1Methoxy-2,4,6-trioxy-benzol), *p*-Oxyphenyllessigsäure und Ameisensäure; daher konnte die Identität der Genine des Tectoridins und des Shekanins



4',5,7-Trioxo-6-methoxy-isoflavon

nicht mehr zweifelhaft sein. Der Abbau war also nach folgender Gleichung verlaufen:

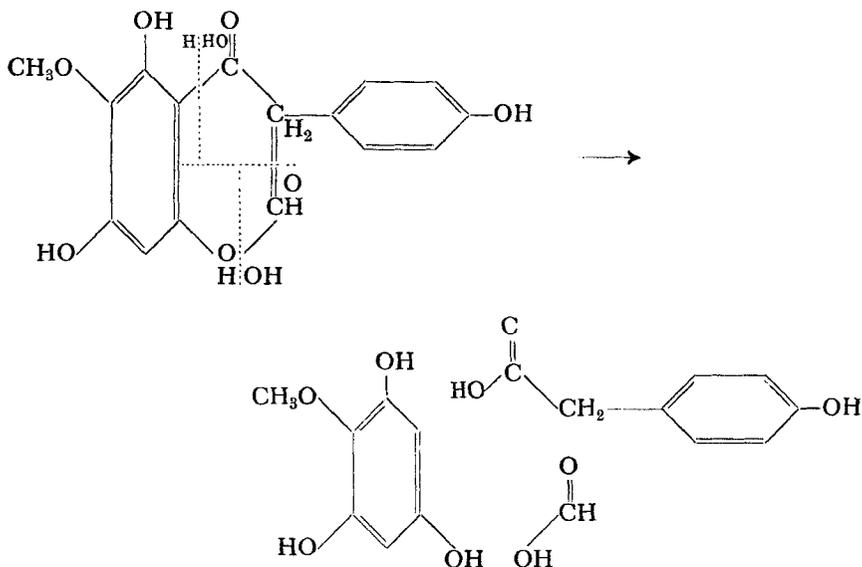


⁷⁾ Herzig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 2119 (1894); Vongerichten, Liebigs Ann. Chem. 318, 122 (1901); Nagai und Hattori, Acta phytochim. 5, 1 (1930); Chem. Ztrbl. 1930, II, 410; Hattori, Acta phytochim. 5, 99 (1930); Chem. Ztrbl. 1931, I, 176; Merz und Wu, Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 274, 129 (1936).

⁸⁾ J. pharmac. Soc. Japan 1927, 61; Chem. Ztrbl. 1927, II, 839; J. pharmac. Soc. Japan 1928, 1087; Chem. Ztrbl. 1929, I, 912.

⁹⁾ Piccard, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7, 888 (1874). — von Kostanecki, ebenda 26, 2901 (1893); 32, 2450 (1899).

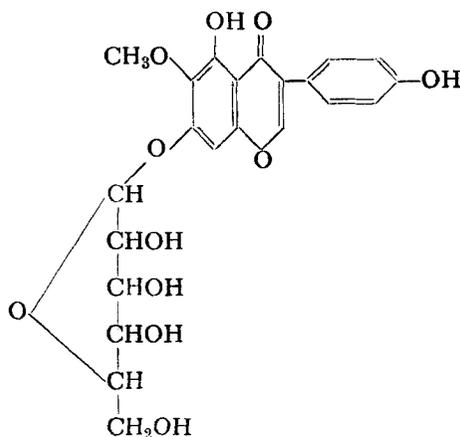
¹⁰⁾ Hattori, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 1279 (1933).



Aber auch die Glukoside sollten sich als identisch erweisen: Es gelang, aus 60 g frischem Rhizom von *Iris tectorum* Maxim., das aus dem Staatl. Botanischen Garten in Berlin-Dahlem besorgt werden konnte, eine zum Vergleich mit dem Glukosid aus *Belamcanda chinensis* ausreichende Menge Tectoridin zu isolieren. Die beiden Glukoside stimmten nicht nur in der Kristallform, der spezifischen Drehung, den Schmelzpunkten und Mischschmelzpunkten (auch der Azetylglukoside und der Genine), sondern auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen überein. Das Tectoridin erwies sich, entgegen den Angaben von Shibata, als schwer in Alkohol löslich (0.5% in siedendem und 0.13% in Alkohol von Zimmertemperatur).

Noch nicht entschieden war, welche Hydroxylgruppe des Genins mit dem Zucker verknüpft ist; die Beantwortung dieser Frage mußte die Methylierung des Glukosides und der sich daran anschließende Abbau bringen. Wenn der Zucker am Kohlenstoffatom 5 stände, sollte durch geeignete Methylierung ein Dimethylglukosid erhalten werden, da sich die beiden Hydroxylgruppen an C⁷ und C^{4'} als leicht methylierbar erwiesen hatten. Da aber nur ein Monomethylglukosid erhalten wurde, mußte der Zuckerrest an eine der beiden leicht methylierbaren Hydroxylgruppen, also an C⁷ oder C^{4'}, gebunden sein. Die Alkalisplaltung des aus dem Monomethylglukosid bereiteten Monomethylgenins lieferte an Stelle von p-Oxyphenyllessigsäure p-Methoxyphenyllessigsäure; als Haftstelle des Zuckers bleibt somit nur die Stelle 7 übrig. Die Konstitutionsformel der mit-

einander identischen Glukoside Shekanin aus *Belamcanda chinensis* und Tectoridin aus *Iris tectorum* ist also



Da Tectoridin der ältere Name ist, wurde dieser für die Benennung der Präparate im praktischen Teil beibehalten.

Das dem Tectorigenin zugrunde liegende Phenol, das bisher nicht beschriebene 5,6,7,4'-Tetraoxyisoflavon, konnte aus den methylierten Produkten durch Kochen mit konz. Brom- oder Jodwasserstoffsäure erhalten werden; es ergab eine schöne Tetraazetylverbindung. Als Pyrogallolderivat färbte es sich (in alkoholischer Lösung) mit Eisenchloridlösung tief dunkel, während alle anderen in dieser Arbeit beschriebenen hydroxylhaltigen Isoflavone eine schön grüne Färbung lieferten. Es ist das Gegenstück aus der Isoreihe zu dem 5,6,7,4'-Tetraoxyflavon¹¹⁾, dem Scutellarein, und anscheinend das erste beschriebene Tetraoxy-isoflavon¹²⁾ überhaupt.

Was die pharmakologische Wirkung der Präparate anbelangt, so ist zu sagen, daß nicht nur das reine Glukosid und das Genin, sondern auch der alkoholische Auszug aus den Rhizomen völlig unwirksam ist. Man muß schon annehmen, daß die Verfasser der bereits über 1000 Jahre alten, aus der Mitte der Sung-Dynastie stammenden „Pharmakopöe der chinesischen Arzneipflanzen“ entweder eine andere Droge im Auge hatten als die heute in China als She-kan bezeichnete, oder daß die vermeintliche Wirkung auf einem Aberglauben beruht.

¹¹⁾ Wessely und Moser, Mh. Chem. 56, 97 (1930). — Hattori, Acta phytochim. 5, 219 (1930); Chem. Ztrbl. 1932, I, 2044.

¹²⁾ Von Tetraoxy-flavonen sind etwa 10 bekannt.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung, Eigenschaften und Zusammensetzung des Glukosides: Tectoridin = Shekanin.

Der getrocknete Wurzelstock von *Belamcanda chinensis* (L.) Leman wird nach Entfernung der anhängenden Wurzeln bis auf kurze Reste grob gepulvert und mit der 1½fachen Menge Alkohol 48 Stdn. lang bei Zimmertemperatur ausgezogen. Danach wird scharf abgepreßt. Der alkoholische Auszug hinterläßt beim Eindampfen etwa 5% vom Gewicht der Droge als dickes, fast schwarzes Extrakt. Die derart vorextrahierte Droge wird im Soxhlet-Apparat erschöpfend (1 Tag lang) mit heißem Alkohol ausgezogen. Dabei empfiehlt es sich, den ersten Durchlauf abzutrennen, da er verhältnismäßig wenig und nur schwer zu gewinnendes Glukosid enthält. Das gewonnene Extrakt wird im Vakuum zum dünnen Sirup eingedampft. Aus diesem scheidet sich bei 24stündigem Stehen im Eisschrank eine gelbe, feste Substanz aus, die abgetrennt wird. Dieses geschieht zunächst durch Abtropfenlassen der Lösung in einem leinenen Spitzbeutel. Der noch feuchte Rückstand wird mit Azeton gut durchgerührt; er läßt sich dann auf der Nutsche absaugen. Er wird etwa 6mal mit Azeton ausgekocht, bis dieses nur noch schwach gelblich gefärbt wird, und stellt dann ein hellgelbes, amorphes Pulver dar. Die Ausbeute ist 1.5% vom Gewicht der Droge.

Zur Reinigung wird das Rohglukosid mit der 5fachen Menge Wasser ausgekocht und auf der Nutsche mit heißem Wasser nachgewaschen. Dabei lösen sich etwa 10% des Rohglukosides, die nach dem Abdampfen des Wassers als rotbrauner Sirup zurückbleiben. Der auf der Nutsche befindliche Rückstand wird mit Azeton verührt, abgesaugt, getrocknet, dann in der 5fachen Menge Wasser suspendiert und durch Zusatz der 2fachen Menge $\frac{1}{1}$ -Kalilauge in Lösung gebracht. Die Lösung wird dann in die ausreichende Menge $\frac{1}{1}$ -Essigsäure filtriert. Das sich ausscheidende, gereinigte Glukosid wird in der 3fachen Menge Pyridin gelöst; die Lösung wird nach Zusatz von viel heißem Wasser der Kristallisation überlassen. Falls sich das Glukosid wiederum amorph ausscheidet, ist die Umfällung (Lösen in Alkali und Fällen mit Säure) ein- oder nötigenfalls mehrmals zu wiederholen. Auf diese Weise werden 60% des Rohglukosides als weiße Nadeln vom Schmp. 257° erhalten. (Zersetzung.)

Wie schon Wu gefunden hat, ist das Glukosid in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin sehr schwer löslich, und zwar beträgt die Löslichkeit in Alkohol von Zimmertemperatur 0.07% und in siedendem Alkohol 0.35%. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schön grün.

0.2294 g Sbst. in 15 ccm Pyridin gelöst, $l = 2$ dm, $\alpha = -0.90^\circ$. $[\alpha]_{20}^D = -29.4^\circ$.

5.065 mg Sbst.: 10.625 mg CO₂, 2.210 mg H₂O. — 0.3726 g Sbst.: 0.1894 g AgJ. — 0.2403 g Sbst.: 0.1170 g AgJ.

C₂₂H₂₂O₁₁ (462.17). Ber.: C 57.12. H 4.80. OCH₃ 6.71.
Gef.: C 57.2. H 4.9. OCH₃ 6.7, 6.4.

Hexa-azetyl-tectoridin.

10 g mit Wasser ausgekochtes Rohglukosid werden in 60 ccm Pyridin gelöst und mit 30 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung filtriert und in Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Azetylprodukt wird aus der 8fachen Menge Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose oder nur schwach gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. 182°. Die Ausbeute beträgt 90% d. Th. Es gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

0.4014 g Sbst. in 20 ccm Benzol gelöst, $l = 2$ dm, $\alpha = -1.40^\circ$.

$[\alpha]_D^{20} = -34.90^{13}$.

3.638 mg Sbst.: 7.570 mg CO₂, 1.605 mg H₂O. — 0.5174 g Sbst.: 0.1842 g AgJ (Zeisel). — 0.4660 g Sbst.: 39.4 ccm n_{10}^{20} KOH (Freudenberg).

$C_{21}H_{18}O_{10}(OCH_3)(OCCH_3)_6 [= C_{34}H_{34}O_{17}] (714.26)$.

Ber.: C 57.12. H 4.80. OCH₃ 4.34. OCCH₃ 36.14.

Gef.: C 56.8. H 4.9. OCH₃ 4.7. OCCH₃ 36.4.

Mono-methyl-tectoridin.

1 g krist. Glukosid wird in einer Mischung von 3 ccm $n_{1/1}$ -Kalilauge und 5 ccm Wasser gelöst und mit 1.2 g Dimethylsulfat 30 Min. lang geschüttelt; dabei scheidet sich das Methylglukosid als weiße Fällung aus. Es wird aus der 20fachen Menge 96%igem Alkohol oder aus einer Mischung von Pyridin und Wasser umkristallisiert, bildet gelbliche Nadeln und schmilzt bei 230°. Die Ausbeute beträgt 60% d. Th. Es gibt, wie das Tectoridin selbst, eine grüne Eisenchloridreaktion.

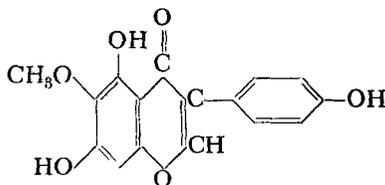
0.2400 g Sbst.: 0.2291 g AgJ (Zeisel). —

$C_{21}H_{18}O_9(OCH_3)_2 [= C_{23}H_{24}O_{11}] (476.19)$.

Ber.: OCH₃ 13.03. Gef.: OCH₃ 12.6.

Spaltung des Tectoridins in Glukose und Tectorigenin.

Tectorigenin: (4',5,7-Trioxy-6-methoxyisoflavon).



10 g reines Glukosid oder Hexaazetylglukosid werden mit 100 ccm 38%iger Salzsäure 10 Min. lang auf dem Drahtnetz gekocht, wobei Lösung erfolgt. Nach dem Eingießen in heißes Wasser kristallisiert das Genin beim Erkalten in fast theoretischer Menge (6.4 bzw. 4.1 g) aus. Es bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 230°

¹³⁾ W u gibt an: — 35.24°.

(Zersetzung). Der Schmelzpunkt ändert sich nicht mehr durch Umkristallisieren aus der 100fachen Menge 30%igem Alkohol. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief dunkelgrün.

3.300 mg Sbst.: 7.735 mg CO₂, 1.260 mg H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 0.0966 g AgJ (Zeisel).

C₁₅H₉O₅(OCH₃) [= C₁₆H₁₂O₆] (300.09).

Ber.: C 63.98. H 4.03. OCH₃ 10.34.
Gef.: C 63.9. H 4.3. OCH₃ 10.0.

Glukose. Die salzsaure Mutterlauge wird mit Bleikarbonat neutralisiert, filtriert, mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach Entfärbung mit Tierkohle im Vakuum zur Trockne gebracht.

Aus einem Teil des Rückstandes wird in der üblichen Weise das Osazon bereitet. Es schmilzt bei 204° und hat die charakteristische Form des zum Vergleich aus Glukose bereiteten Osazons; der Mischschmelzpunkt mit diesem gibt keine Depression.

Eine 4.8%ige Lösung des völlig trockenen Rückstandes zeigte im 0.2-dm-Rohr, α = + 0.50°. [α]_D²⁰ = + 52.1°. (Glukose: + 52.5°)

Aus einem anderen Teil des Rückstandes wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat das Azetylderivat dargestellt; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt es bei 133° und gibt mit Pentaazetylglukose (Schmp. 133°) keine Schmelzpunktdepression.

Tri-azetyl-tectorigenin. Zur Lösung von 2 g Genin in 15 g Pyridin werden 3 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Nach eintägigem Stehen wird das Azetylprodukt durch Eingießen in Wasser gefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Azeton umkristallisiert. Man erhält kleine Prismen vom Schmp. 190°¹⁴⁾.

4.883 mg Sbst.: 11.135 mg CO₂, 1.900 mg H₂O. — 0.3046 g Sbst.: 0.1660 g AgJ (Zeisel). — 0.4048, 0.3163 g Sbst.: 28.5, 22.4 ccm *n*₁₀ KOH (Freudenberg).

C₁₅H₆O₅(OCH₃)(OCCH₃)₃ [= C₂₂H₁₈O₈] (426.14).

Ber.: C 61.95. H 4.26. OCH₃ 7.28. OCCH₃ 30.29.
Gef.: C 62.2. H 4.4. OCH₃ 7.2. OCCH₃ 30.3, 30.4.

Tribenzoylgenin. 0.4 g Genin werden in 10 ccm Pyridin gelöst; die Lösung wird nach Zusatz von 2 g Benzoylchlorid 5 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und die entstandene schmierige Fällung mit Äther pulverig gerieben. Zur Reinigung löst man in Pyridin und kocht mit etwas Tierkohle; aus der filtrierten Lösung wird die Substanz durch Wasser wieder ausgefällt. Zur Kristallisation wird in siedendem Azeton gelöst und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Man erhält Blättchen vom Schmp. 230°¹⁵⁾.

4.985 mg Sbst.: 13.300 mg CO₂, 1.810 mg H₂O.

C₃₇H₂₄O₈ (612.19). Ber.: C 72.53. H 3.95.
Gef.: C 72.76. H 4.06.

¹⁴⁾ Shibata, Prismen vom Schmp. 187°.

¹⁵⁾ Shibata beschrieb diese Substanz als Blättchen vom Schmp. 238°; trotz öfterem Umkristallisieren gelang es nicht, einen höheren Schmp. als 230° zu erhalten.

Dimethyl-tectorigenin: 5-Oxy-4'-6,7-Trimethoxy-isoflavon. 5 g Genin werden in 34 ccm $n/1$ Kalilauge gelöst und mit 4.5 ccm Dimethylsulfat, die in 3 Portionen eingetragen werden, $1/2$ Std. lang geschüttelt. Die entstandene Kristallmasse wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von Pyridin und Wasser schmilzt die Substanz bei 188° . Die Ausbeute beträgt etwa 60% d. Th. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung grün.

5.006 mg Sbst.: 12.050 mg CO_2 , 2.240 mg H_2O . — 0.1529 g Sbst.: 0.3220 g AgJ (Zeisel).

$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3 [= \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6]$ (328.12). Ber.: C 65.83. H 4.91. OCH_3 28.36. Gef.: C 65.65. H 5.0. OCH_3 27.8.

Azetyl-dimethyl-tectorigenin. 1. 0.5 g Dimethyl-genin werden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 3 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 3tägigem Stehen wird in Wasser gegossen und die entstandene Fällung abgesaugt und getrocknet. Die Substanz wird zunächst mit der 10fachen Menge Azeton ausgekocht und dann aus Pyridin/Wasser umkristallisiert.

2. 0.5 g Dimethyl-genin werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumazetat 4 Stdn. lang gekocht. Durch Versetzen mit Wasser erhält man eine ölige Abscheidung, die nach mehrstündigem Stehen in einer Kältemischung fest wird.

Die in Alkohol, Azeton oder Essigester sehr schwer lösliche Substanz schmilzt bei 213 bis 214° . Es sind schmale, schön silberglänzende Prismen.

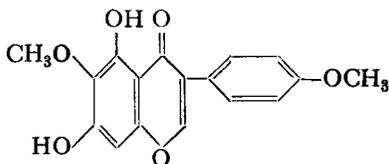
3.854 mg Sbst.: 9.210 mg CO_2 , 1.685 mg H_2O . — 4.279 mg. Sbst.: 8.070 mg AgJ (Zeisel). — 0.1876 g Sbst.: 5.0 ccm $n/10$ KOH (Freudenberg).

$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3(\text{OCCH}_3) [= \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7]$ (370.14).

Ber.: C 64.84. H 4.90. OCH_3 25.14. $\text{OC} \cdot \text{CH}_3$ 11.62.

Gef.: C 65.18. H 4.9. OCH_3 24.9. $\text{OC} \cdot \text{CH}_3$ 11.5.

Spaltung des Mono-methyl-tectoridins:
5,7-Dioxy-4'-6-dimethoxy-isoflavon (Mono-methyl-tectorigenin).

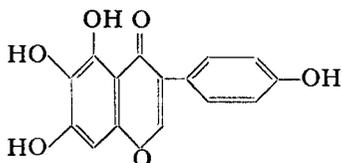


2 g Mono-methyl-glukosid werden mit 20 ccm 38%iger Salzsäure bis zur Lösung erhitzt; die Lösung wird zum Abkühlen beiseite gestellt. Das auskristallisierte Mono-methyl-genin wird mit Wasser gewaschen und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Man erhält so in Büscheln angeordnete Nadeln vom Schmp. 191 bis 192° . Eisenchlorid ruft eine dunkelgrüne Färbung hervor.

3.139 mg Sbst.: 7.495 mg CO_2 , 1.310 mg H_2O . — 0.1396 g Sbst.: 0.2080 g AgJ (Zeisel).

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2 [= \text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6]$ (314.11). Ber.: C 64.95. H 4.49. OCH_3 19.75. Gef.: C 65.1. H 4.7. OCH_3 19.7.

4',5,6,7-Tetraoxy-isoflavon.
(Entmethyliertes Tectorigenin).



1 g Genin wird in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 50%iger Bromwasserstoffsäure 2 Stdn. lang gekocht; danach wird in 150 ccm kaltes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich das entmethylierte Genin in weißen Flocken aus, die sich beim Absaugen grünlich färben. Nach dem Umkristallisieren aus der 100fachen Menge wässrigem Azeton schmilzt die Substanz gegen 270°. Sie ist licht- und luftempfindlich und sehr schwer verbrennbar. Sie wird auch erhalten, wenn man die bei der quantitativen Bestimmung (Zeisel) der Methoxygruppen des Genins, Mono- und Dimethyl- oder Azetyl-dimethyl-genins im Kochkölbchen verbliebene Reaktionslösung mit Schwefeldioxydlösung entfärbt, und wenn nötig noch mit Wasser verdünnt.

Tetra-azetyl-Verbindung: 1 g entmethyliertes Genin wird mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumazetat 2 Stdn. lang gekocht. Durch Zersetzen mit Eiswasser erhält man eine allmählich fest werdende Fällung, die aus Azeton kristallisiert wird. Die Substanz bildet Nadeln, die nach vorherigem Sintern zwischen 217° und 220° schmelzen.

3.482 mg Sbst.: 7.745 mg CO₂, 1.320 mg H₂O. — 0.2941 g Sbst.: 26.22 ccm n_{D}^{20} KOH (Freudenberg).

$C_{15}H_6O_6(CH_3CO)_4 [= C_{25}H_{18}O_{10}]$ (454.14).

Ber.: C 60.77. H 3.99. CH₃CO 37.89.

Gef.: C 60.7. H 4.2. CH₃CO 38.4.

Oxydation des Tectorigenins mit konz. Salpetersäure.

0.5 g Genin werden allmählich in 7 ccm 65%ige Salpetersäure eingetragen, wobei zunächst etwas erwärmt, später gekühlt wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung zur Trockne gebracht. Der kristallisierte Rückstand (0.45 kg) wird mit wenig eiskaltem Azeton angerührt und abgesaugt. Auf dem Filter bleiben weiße, stickstofffreie Kristalle von Oxalsäure. Die Mutterlauge ist stark gelb gefärbt; sie hinterläßt beim Eindunsten Pikrinsäure (Schmp. 123 bis 124°).

Abbau des Tectorigenins mit Kalilauge.

1 g Genin wird unter Durchleiten von Wasserstoff mit 15 ccm 40%iger Kalilauge 30 Min. lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Erst nach dem darauf folgenden Ansäuern mit 50%iger Schwefelsäure wird die Wasserstoffzufuhr abgestellt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat wird mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Äther wird bis auf 5 ccm abdestilliert und mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung

hinterläßt bei Verdunsten eine rote Kristallmasse, die im Vakuum sublimiert wird. Man erhält weiße Kristalle vom Schmp. 185 bis 186°, die mit zum Vergleich synthetisch dargestelltem Iretol¹⁶⁾ (1-Methoxy-2,4,6-trioxy-benzol) keine Schmp.-Depression ergeben.

5.125 mg Sbst.: 10.160 mg CO₂, 2.37 mg H₂O.

C₇H₈O₄ (156.06). Ber.: C 53.83. H 5.17.
Gef.: C 54.1. H 5.2.

Die Bikarbonatlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers erhält man Kristalle, die ebenfalls durch Sublimation im Vakuum gereinigt werden. Sie schmelzen dann bei 152° und geben mit käuflicher, auch durch Sublimation im Vakuum gereinigter p-Oxy-phenyl-essigsäure¹⁷⁾ keine Schmp.-Depression.

5.060 mg Sbst.: 11.770 mg CO₂, 2.49 mg H₂O.

C₈H₈O₃ (152.06). Ber.: C 63.14. H 5.30.
Gef.: C 63.4. H 5.5.

Die schwefelsaure Lösung wird mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reagiert sauer; nach dem Neutralisieren wird es auf ein kleines Volumen eingengt. Die Reduktion von Kaliumpermanganat-, Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung zeigt das Vorliegen von Ameisensäure an.

Abbau des Mono-methyl-tectorigenins mit Kalilauge.

0.75 g Mono-methyl-genin werden unter Durchleiten von Wasserstoff mit 15 ccm 40%iger Kalilauge 45 Min. lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird mit 50%iger Schwefelsäure angesäuert; der Niederschlag wird abfiltriert und nach Zusatz von Tierkohle mit Alkohol ausgekocht. Beim Abdestillieren des Alkohols erhält man schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 87°, die mit synthetischer p-Methoxyphenylessigsäure¹⁸⁾ keine Schmp.-Depression zeigen.

5.104 mg Sbst.: 12.165 mg CO₂, 2.80 mg H₂O.

C₉H₁₀O₃ (166.08). Ber.: C 65.03. H 6.07.
Gef.: C 65.0. H 6.1.

Die schwefelsaure Lösung wird ausgeäthert. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten eine rote Kristallmasse, die im Vakuum sublimiert wird. Man erhält weiße Kristalle vom Schmp. 185 bis 186°, die mit synthetisch dargestellten Iretol¹⁹⁾ keine Schmp.-Depression ergeben.

Tectoridin aus *Iris tectorum*.

60 g frische Rhizome wurden zerkleinert und in 250 ccm siedenden Alkohol eingetragen. Nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Alkohol abgossen und die Droge mit 400 ccm Alkohol 16 Std. lang am

¹⁶⁾ E. Kohner, Mh. Chem. XX, 933 (1899).

¹⁷⁾ F. Mauthner, Liebigs Ann. Chem. 370, 372 (1909).

¹⁸⁾ F. Mauthner, Liebigs Ann. Chem. 370, 374 (1909).

¹⁹⁾ S. oben.

Rückflußkühler gekocht. Beim Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wurde eine gelblichbraune, amorphe Ausscheidung erhalten, die durch Anreiben mit Methanol und Azeton gelblichweiß wurde. Die Ausbeute betrug 0.7 g; die Substanz kristallisierte aus einer Mischung von Pyridin und Wasser in kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 257° (Zers.)²⁰⁾, die, mit dem Glukosid von *Belamcanda chinensis* gemischt, keine Schmp.-Depression zeigten. Sie war in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin sehr schwer löslich; die Löslichkeit in Alkohol von Zimmertemperatur betrug 0.13%, in siedendem Alkohol 0.5%²¹⁾. In Alkalien löste sie sich mit tiefgelber Farbe; aus dieser Lösung wurde sie durch Säuren wieder ausgefällt.

0.2254 g Subst. in 15 ccm Pyridin gelöst, $l = 2$ dm, $\alpha = -0.9^\circ$.

$[\alpha]_{20}^D = -29.95^\circ$ (Shekanin: -29.4°).

Aus dem Glukosid von *Iris tectorum* wurde auf die gleiche Weise, wie für das Glukosid von *Belamcanda chinensis* beschrieben, das Azetylprodukt und das Genin bereitet. Beide Präparate erwiesen sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Kristallform als identisch mit denen aus *Belamcanda chinensis*.

²⁰⁾ Shibata, Schmp. 258°.

²¹⁾ Die gegenüber dem Shekanin fast doppelt so große Löslichkeit findet ihre Erklärung darin, daß zu diesen Löslichkeitsversuchen das Tectoridin nicht so weitgehend gereinigt war wie das Shekanin.

753. Max Roberg:

Über das Vorkommen und die Verteilung von Saponinen in Samendrogen.

(Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.)

Eingegangen am 25. Februar 1937.

Als Abschluß der im hiesigen Institut unternommenen, systematischen Untersuchung pflanzlicher Drogen auf Saponinvorkommen und -verteilung mit Hilfe des Blutgelatineverfahrens soll über die an 50 Samendrogen erhaltenen Ergebnisse berichtet werden¹⁾.

Die eingehaltene Arbeitsweise war die gleiche wie bei den früheren Arbeiten (18, 19)²⁾. Von jedem Samen wurden die einzelnen Teile, wie Schale, Nährgewebe usw., soweit sie in der Droge vorhanden sind, in Blutgelatine vom pH 6.1, 7.4, 8.4 und 9.6 untersucht. Trat Hämolyse auf, die, wie immer wieder betont wurde, noch kein Saponin anzuzeigen braucht, so wurden die Schnitte zunächst in fließendem Äther gebadet, um sie von fettem und ätherischem Öl zu befreien, die leicht zu falschen Schlüssen Anlaß geben können, da beide unter Umständen ebenfalls Blutauflösung bewirken. War die hämo-

¹⁾ Bisher wurden folgende Drogengruppen behandelt: Blüten [Kofler und Steidl (11)], Blätter, Früchte, Rinden, Hölzer, Wurzeln und Rhizome [Kofler und Steidl (12)], Kräuter [Roberg (18 u. 19)].

²⁾ Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Angaben des Schrifttums am Ende des Artikels, S. 335.