Die Kristalle, die sich allmählich gelb färben und mit Wasser in Schiffsche Base und MgJ_2 zerfallen, bestehen aus Bis-(Benzylidenmethylamin)-Magnesiumjodid.

$(C_6H_5—CH=N—CH_3)_2 \cdot MgJ_2$ (516,48) Ber.: J 49,15% Mg 4,7% N 5,42%
Gef.: „ 49,25% „ 4,76% „ 5,21%

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Sachbeihilfen.

Anschrift: Prof. Dr. H. Thies, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie, München 15, Pettenkoferstraße 14a.

1669. Günther Wagner

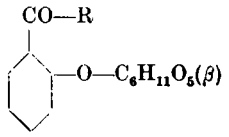
Über die Spaltbarkeit verschiedener o- und p-Alkylphenol-β-D-glucopyranoside durch Mandel-Emulsin

10. Mitteilung „Über Phenolglykoside"

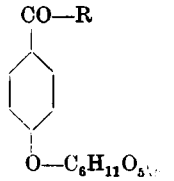
Aus dem pharmaz.-chemischen Institut der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
Direktor: Prof. Dr. *Pohloudek-Fabini*

(Eingegangen am 18. Januar 1958)

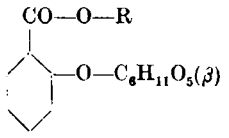
In der vorhergehenden Mitteilung[1]) haben wir berichtet, daß bei o-Hydroxyphenylalkylketon-β-D-glucopyranosiden (I) mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes die Spaltbarkeit der Verbindungen durch Mandel-Emulsion sinkt, während bei den isomeren p-Hydroxyphenylalkylketon-β-D-glucopyranosiden (II) die Spaltbarkeit bei steigender Kettenlänge und fehlender Verzweigung des Alkylrestes unbedeutend ansteigt. Analoge Erscheinungen waren schon früher bei den Salicylsäureester-β-D-glucopyranosiden (III) und den p-Hydroxybenzoesäureester-β-D-glucopyranosiden (IV) beobachtet worden[2]).



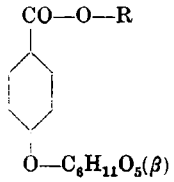
I



II

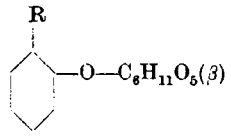


III

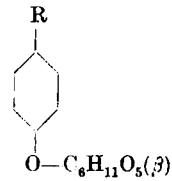


IV

[1]) *G. Wagner*, Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. ***290/62***, 625 (1957).
[2]) *G. Wagner, H. Kühmstedt*, Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. ***289/61***, 488 (1956).



V



VI

Im Anschluß an diese Arbeiten wurde die Spaltbarkeit einer Reihe von o- und p-Alkylphenol-β-D-glucopyranosiden (V und VI) durch Mandel-Emulsin festgelegt. Untersucht wurden die Verbindungen, bei denen R in V und VI von folgenden Alkylresten gebildet wird:

—CH_3
—CH_2—CH_3
—CH_2—CH_2—CH_3
—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3
—CH_2—CH_2—CH(—CH_3)—CH_3

Die Spaltbarkeit der β-Glucoside von Phenol, o- und p-Cresol und o- und p-Äthylphenol durch Mandel-Emulsion ist bereits von *Helferich* und Mitarbeitern[3]) festgelegt worden. Bei Gebrauch eines Mandel-Emulsins mit einem β-Glucosidase-Wert von 1,2 wurden die folgenden Wertigkeiten des Ferments gegenüber den verschiedenen Substraten festgestellt.

o-Cresol-β-D-glucosid	4,3
o-Äthylphenol-β-D-glucosid	2,3
Phenol-β-D-glucosid	0,33
p-Cresol-β-D-glucosid	0,11
p-Äthylphenol-β-D-glucosid	0,08

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst zu entnehmen, daß die o-Alkylphenolglucoside wesentlich schneller als die isomeren p-Verbindungen gespalten werden. Es wurde sowohl bei den o-Verbindungen als auch weniger ausgeprägt bei den p-Verbindungen beim Übergang von den Cresol- zu den Äthylphenolglucosiden eine Verringerung der Spaltgeschwindigkeit festgestellt.

Wir wiederholten mit den von *Helferich* untersuchten Verbindungen die Spaltversuche nach unserer Methodik, die in Spalttemperatur, Puffer und Substratkonzentration von den Versuchsbedingungen *Helferichs* abweicht. Die Versuche wurden auf die weiter oben erwähnten Alkylphenolglucoside ausgedehnt. Die Substratkonzentration betrug 0,25%. Da p-Isopentylphenol-β-D-glucopyranosid sich nicht zu 0,25% in Wasser von Zimmertemperatur löste, konnte es in die Versuche nicht einbezogen werden. Die Spaltversuche wurden bei pH 5,0 und 37° C durchgeführt.

Zur Berechnung unserer „Spaltgeschwindigkeitswerte"[1]) wurden grundsätzlich die Halbwertzeiten der Glucoside herangezogen. Die Halbwertzeiten drücken aus,

[3]) *B. Helferich, H. Scheiber, R. Streeck, F. Vorsatz*, Liebig's Ann. Chem. *518*, 211 (1935).

in welcher Zeit in Minuten 50% des Substrates gespalten worden sind. Meßergebnisse, die bei verschiedenem Spaltungsgrad erhalten worden sind, lassen sich nicht ohne weiteres vergleichen[4]).

Durch diese von *Helferich* abweichende Berechnungsart und die unterschiedlichen Versuchsbedingungen dürften die Abweichungen in den erhaltenen Ergebnissen zu erklären sein. Die nach unseren Versuchen ermittelten Spaltgeschwindigkeitswerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Tabelle 1 sind außer den o- und p-Alkylphenolglucosiden noch einige o-und p-Hydroxyphenylalkylketonglucoside und Salicylsäuremethylester- und p-Hydroxybenzoesäuremethylesterglucoside aufgenommen worden.

Tabelle 1

Spaltgeschwindigkeitswerte verschiedener o- und p-Alkylphenolglucoside (Substratkonzentration 0,25%, Salicinfaktor des Emulsins 0,35, Versuchsbedingungen siehe Versuchsteil)

Substanz	Spaltgeschwindigkeitswert $\frac{1}{g \cdot t}$
o-Cresol-β-D-glucopyranosid	5,66
o-Äthylphenol-β-D-glucopyranosid	4,77
o-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid	2,69
o-n-Butylphenol-β-D-glucopyranosid	2,79
o-Isopentylphenol-β-D-glucopyranosid	1,37
o-Hydroxyacetophenon-β-D-glucopyranosid *	7,7
o-Hydroxypropiophenon-β-D-glucopyranosid *	2,2
o-Hydroxy-n-butyrophenon-β-D-glucopyranosid *	1,7
o-Hydroxyisovalerophenon-β-D-glucopyranosid *	0,73
Salicylsäuremethylester-β-D-glucopyranosid	2,42
Phenol-β-D-glucopyranosid	0,19
p-Cresol-β-D-glucopyranosid	0,18
p-Aethylphenol-β-D-glucopyranosid	0,21
p-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid	0,28
p-n-Butylphenol-β-D-glucopyranosid	0,36
p-Hydroxyacetophenon-β-D-glucopyranosid *	1,4
p-Hydroxypropiophenon-β-D-glucopyranosid *	1,8
p-Hydroxy-n-butyrophenon-β-D-glucopyranosid *	2,1
p-Hydroxybenzoesäuremethylester-β-D-glucopyranosid *	2,0

Die Spaltgeschwindigkeitswerte der mit * bezeichneten Substanzen sind aus früheren Versuchen entnommen und über die experimentell unter verschiedenen Versuchsbedingungen ermittelten Werte von Salicylsäuremethylester-β-D-glucopyranosid umgerechnet worden.

Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß auch bei den o-Alkylphenolglucosiden die Spaltbarkeit mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes zunächst abnimmt. Beim Übergang vom n-Propyl-zum n-Butylderivat ist eine weitere Herabsetzung der Spaltbarkeit nicht mehr zu beobachten. Erst eine Verzweigung der Kette vermindert wieder die Spaltgeschwindigkeit.

[4]) *S. Veibel* in *Bamann, Myrbäck*, „Methoden der Fermentforschung", Leipzig 1941 p. 1763.

Bei den p-Alkylphenolglucosiden steigt mit Verlängerung des Alkylrestes die Spaltbarkeit wenig an. Die gleichen Verhältnisse konnten schon bei den p-Hydroxyphenylalkylketonglucosiden beobachtet werden. Phenolglucosid wird annähernd so schnell wie p-Cresolglucosid gespalten. Die p-Alkylphenolglucoside und Phenolglucosid werden wesentlich langsamer als die p-Hydroxyphenylalkylketonglucoside und p-Hydroxybenzoesäuremethylesterglucosid gespalten. Offenbar wird durch ein Sauerstoffatom in p-Stellung zur glucosidischen Bindung die Anlagerung des Fermentes an das Substrat erleichtert.

Versuchsteil

1. Darstellung der Verbindungen

Die für die Darstellung der o- und p-Alkylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranoside benötigten o- und p-Alkylphenole wurden durch *Clemmensen*-Reduktion aus den entsprechenden Hydroxyphenylalkylketonen dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Tetraacetyl-β-D-glucopyranoside der o- und p-Alkylphenole wurden nach dem von *Robertson* und *Waters*[5]) angegebenen Verfahren durch Umsetzung der erwähnten Aglucone mit α-Acetobromglucose bei Gegenwart von Silberoxyd und Chinolin synthetisiert. Die Tetraacetylglucoside der p-Alkylphenole wurden kristallin isoliert. Da bei der Isolierung der Tetraacetylglucoside der o-Alkylphenole große Verluste nicht zu vermeiden waren, wurde darauf verzichtet, diese Verbindungen rein darzustellen. Zur Verseifung wurden in diesen Fällen die Rohprodukte eingesetzt. Die Abspaltung der Acetylreste der Tetraacetylglucoside wurde allgemein nach dem von *Zemplen* und *Pascu*[6]) beschriebenen Verfahren durch Umesterung mit katalytischen Mengen Natrium in abs. Methanol durchgeführt. Phenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid[7]), [8]), o- und p-Cresoltetraacetyl-β-D-glucopyranosid[9]), o- und p-Äthylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid[3]), Phenol-β-D-glucopyranosid[7], [10]), o- und p-Cresol-β-D-glucopyranosid[11]) und o- und p-Äthylphenol-β-D-glucopyranosid[3]) wurden schon früher nach verschiedenen Methoden dargestellt. Diese Substanzen wurden von uns sämtlich nach den hier beschriebenen Methoden synthetisiert.

p-n-Propylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid

10,0 g p-n-Propylphenol wurden mit 30,2 g α-Acetobromglucose und 8,5 g Silberoxyd gründlich verrieben. Der Verreibung wurden 45 ml Chinolin zugesetzt. Der Ansatz wurde 1 Std. im Vakuumexsikkator stehengelassen und anschließend mit 100 ml Eisessig angerieben. Die festen Bestandteile wurden abzentrifugiert. Die Eisessiglösung wurde abgegossen, der Rückstand noch zweimal mit je 50 ml Eisessig extrahiert. Die Eisessiglösungen wurden durch Zentrifugieren abgetrennt. Die vereinigten Eisessiglösungen wurden unter Umrühren in 800 ml Eiswasser eingegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal aus Methanol unter Zusatz von Kohle und noch zweimal aus Methanol umgefällt. Nadeln bzw. Blättchen.

Ausbeute: 40% Fp. (Heiztisch) 140,5—141,5° C.

Optische Drehung in Chloroform $[\alpha]_D^{20°} = \frac{-0{,}84 \cdot 100}{1 \cdot 5{,}093} = -16{,}5°$

Analyse: $C_{23}H_{30}O_{10}$ (Mol.-Gew. 466,47) Ber.: C 59,22% H 6,48%
Gef.: „ 59,53% „ 6,77%

[5]) *A. Robertson, R. B. Waters*, J. chem. Soc. [London] p. 1881 (1931).
[6]) *G. Zemplén, E. Pascu*, Ber. dtsch. chem. Ges. *62*, 1613 (1929).
[7]) *E. Fischer, E. F. Armstrong*, Ber. dtsch. chem. Ges. *34*, 2898 (1901).
[8]) *B. Helferich, E. Schmitz-Hillebrecht*, Ber. dtsch. chem. Ges. *66*, 380 (1933).
[9]) *B. Helferich, E. Günther, S. Winkler*, Liebig's Ann. Chem. *508*, 197 (1934).
[10]) *W. Koenigs, E. Knorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. *34*, 964 (1901).
[11]) *B. Helferich, H. Scheiber*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. *226*, 276 (1934).

p-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid

p-n-Propylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid wurde mit Na-methylat in abs. Methanol verseift.

Umkristallisation: viermal aus wenig Wasser. Nadeln. Fp. (Heiztisch) 143,5—144,5° C.

Optische Drehung in abs. Methanol $[\alpha]_D^{18°} = \frac{-1{,}164 \cdot 100}{1 \cdot 2{,}000} = -58{,}2°$

Analyse: $C_{15}H_{22}O_6$ (Mol.-Gew. 298,33) Ber.: C 60,38% H 7,43%
Gef.: „ 60,06% „ 7,65%

p-n-Butylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid

6,4 g p-n-Butylphenol, 17,6 g α-Acetobromglucose, 5,0 g Silberoxyd und 30 ml Chinolin wurden wie bei p-n-Propylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid angesetzt und aufgearbeitet.

Umkristallisation: viermal aus Methanol, davon zweimal unter Zusatz von Kohle. Nadeln bzw. Blättchen. Ausbeute 35%. Fp. (Heiztisch) 123—124° C.

Optische Drehung in Chloroform $[\alpha]_D^{20°} = \frac{-0{,}48 \cdot 100}{1 \cdot 3{,}033} = -15{,}8°$

Analyse: $C_{24}H_{32}O_{10}$ (Mol.-Gew. 480,50) Ber.: C 59,99% H 6,71%
Gef.: „ 60,25% „ 6,81%

p-n-Butylphenol-β-D-glucopyranosid

Darstellung durch Verseifen der entsprechenden Tetraacetylverbindung mit Na-methylat in abs. Methanol. Das Glucosid wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert. Es schieden sich beim Umkristallisieren der stark schäumenden Glucosidlösung zunächst teilweise Öltröpfchen ab, die sich allmählich in feine haarförmige Kristalle umwandelten. Die Substanz fühlte sich nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator noch schwach klebrig an. Auf dem Heiztisch war zwischen 142 und 144° C ein Sintern zu beobachten. Die Kristallstrukturen blieben erhalten.

Bei 151—152° C schmolz die Substanz durch.

Optische Drehung in abs. Methanol $[\alpha]_D^{18°} = \frac{-1{,}138 \cdot 100}{1 \cdot 2{,}000} = -56{,}9°$

Analyse: $C_{16}H_{24}O_6$ (Mol.-Gew. 312,35) Ber.: C 61,52% H 7,75%
Gef.: „ 60,80% „ 7,66%

p-Isopentylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid

6,4 g p-Isopentylphenol, 16,0 g α-Acetobromglucose, 4,5 g Silberoxyd und 25 ml Chinolin wurden in üblicher Weise angesetzt und aufgearbeitet. Umkristallisation: viermal aus Methanol, davon zweimal unter Zusatz von Kohle. Nadeln bzw. Blättchen. Ausbeute 30%. Fp. (Heiztisch) 130—132° C.

Optische Drehung in Chloroform $[\alpha]_D^{20°} = \frac{-0{,}413 \cdot 100}{1 \cdot 3{,}013} = -13{,}7°$

Analyse: $C_{25}H_{34}O_{10}$ (Mol.-Gew. 494,52) Ber.: C 60,72% H 6,93%
Gef.: „ 60,84% „ 6,52%

p-Isopentylphenol-β-D-glucopyranosid

Darstellung durch Verseifen des entsprechenden Tetraacetylglucosids mit Na-methylat in abs. Methanol. Die Substanz wurde mehrmals aus viel dest. Wasser umkristallisiert. Sie schied sich teils ölig, teils in Form feiner haarförmiger Nadeln ab. Es gelang nicht, die Substanz analysenrein zu erhalten. Das im Vakuumexsikkator getrocknete Produkt sinterte auf dem Heiztisch bei 124° C und schmolz zwischen 169 und 171° C durch.

o-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid

10,0 g o-n-Propylphenol, 30,2 g α-Acetobromglucose, 8,5 g Silberoxyd und 40 ml Chinolin wurden in üblicher Weise angesetzt. Der Ansatz wurde 2—3 Stdn. stehengelassen und dann zunächst mit 100 ml Eisessig angerieben. Die festen Bestandteile wurden abzentri-

fugiert und noch zweimal mit je 50 ml Eisessig angeschüttelt und abzentrifugiert. Die vereinigten Eisessiglösungen wurden in 800 ml Eiswasser unter Umrühren eingegossen. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Trocknen einmal aus Methanol umkristallisiert. Das so erhaltene, hauptsächlich aus o-n-Propylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid bestehende Rohprodukt wurde nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator mit Na.-methylat in abs. Methanol in bekannter Weise verseift. Die alkalisch reagierende, alkoholische Verseifungslösung wurde mit konz. Schwefelsäure neutralisiert.

Der gebildete Niederschlag von Natriumsulfat wurde abzentrifugiert. Das Methanol wurde auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Anreiben fest. Die Ausbeute an Rohprodukt (einmal umkristallisiert) betrug 20%. Die Substanz wurde insgesamt viermal aus Wasser, davon zweimal unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Nadeln.

Fp. (Heiztisch) 153—154° C.

Optische Drehung in abs. Methanol $[\alpha]_D^{18°} = \frac{-1{,}317 \cdot 100}{1 \cdot 2{,}066} = -63{,}7°$

Analyse: $C_{15}H_{22}O_6$ (Mol.-Gew. 298,33) Ber.: C 60,38% H 7,43%
Gef.: „ 60,38% „ 7,18%

o-n-Butylphenol-β-D-glucopyranosid

12,8 g o-n-Butylphenol, 35,2 g α-Acetobromglucose, 10,0 g Silberoxyd und 40 ml Chinolin wurden nach der bei o-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid beschriebenen Weise angesetzt und aufgearbeitet. Es wurde wieder ein hauptsächlich aus o-n-Butylphenol-tetraacetyl-β-D-glucopyranosid bestehendes Rohprodukt erhalten, das zur Verseifung eingesetzt wurde. Die Ausbeute an einmal aus Wasser umkristallisiertem Glucosid betrug 15%. Die Substanz wurde noch dreimal aus Wasser umkristallisiert. Nadeln. Fp. (Heiztisch) 140—141° C.

Die Substanz kristallisierte mit 1 Mol Kristallwasser.

Optische Drehung in abs. Methanol $[\alpha]_D^{20°} = \frac{-1{,}15 \cdot 100}{1 \cdot 2{,}023} = -56{,}8°$

Analyse: $C_{16}H_{24}O_6 + 1\ H_2O$ (Mol.-Gew. 330,37) Ber.: C 58,17% H 7,93%
Gef.: „ 57,83% „ 7,83%

o-Isopentylphenol-β-D-glucopyranosid

9,0 g o-Isopentylphenol, 22,6 g α-Acetobromglucose, 6,4 g Silberoxyd und 40 ml Chinolin wurden nach der bei o-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid beschriebenen Weise angesetzt und aufgearbeitet. Es wurde nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser eine Ausbeute an Glucosid von 15% erhalten. Die Substanz wurde noch dreimal aus Wasser umkristallisiert. Nadeln. Fp. (Heiztisch) 121—123° C.

Optische Drehung in abs. Methanol $[\alpha]_D^{24°} = \frac{-1{,}21 \cdot 100}{1 \cdot 2{,}073} = -58{,}4°$

Analyse: $C_{17}H_{26}O_6$ (Mol.-Gew. 326,38) Ber.: C 62,56% H 8,03%
Gef.: „ 62,53% „ 8,00%

Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztisch „Boetius" bestimmt.

II. Papierchromatographische Untersuchungen

Zur Reinheitsprüfung wurden die synthetisierten Glucoside papierchromatographisch untersucht. Gearbeitet wurde nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren[12]). Als Papier wurde Schleicher und Schüll 2043a benutzt. Als günstigste Verteilungsmittel wurden 2 Gemische aus n-Butanol, Xylol, Eisessig und Wasser angewendet.

Die damit erhaltenen R_f-Werte (Mittelwerte von 10 Einzelbestimmungen) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Chromatogramme wurden durch Besprühen mit Millon's Reagenz und Trocknen im Trockenschrank bei 80—90° C entwickelt. Die Substanzen gaben sich als gelbe bzw. rötliche Flecke zu erkennen. Alle synthetisierten Verbindungen erwiesen sich als chromatographisch rein.

[12]) *G. Wagner*, Pharmazie *9*, 631 (1954).

Tabelle 2

R_f-Werte verschiedener Alkylphenolglucoside

Substanz	R_f-Wert mit n-Butanol/Xylol/Eisessig/Wasser v/v/v/v 2 : 8 : 2 : 8	4 : 6 : 2 : 8
Phenol-β-D-glucopyranosid	0,05	0,29
p-Cresol-β-D-glucopyranosid	0,13	0,49
o-Cresol-β-D-glucopyranosid	0,15	0,50
p-Äthylphenol-β-D-glucopyranosid	0,30	0,68
o-Äthylphenol-β-D-glucopyranosid	0,32	0,70
p-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid	0,51	0,80
o-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid	0,53	0,81
p-n-Butylphenol-β-D-glucopyranosid	0,66	0,84
o-n-Butylphenol-β-D-glucopyranosid	0,70	0,88
p-Isopentylphenol-β-D-glucopyranosid	0,72	0,87
o-Isopentylphenol-β-D-glucopyranosid	0,77	0,90

III. Spaltversuche mit Mandel-Emulsin

Die Spaltversuche wurden in folgender Weise durchgeführt: In Reagenzgläser mit eingeschliffenem Glasstopfen wurden je 35 mg einer Emulsin-Kieselgur-Verreibung eingewogen und 3,5 ml einer 0,25%igen Glucosidlösung in Pufferlösung A zupipettiert. Die Pufferlösung A wurde durch Mischen von 20 ml 0,1 m Phosphatpuffer p_H 5,0 und 50 ml destilliertem Wasser bereitet. Das verwendete Mandel-Emulsin besaß einen nach *Helferich* und *Bredereck*[13]) bestimmten Salicin-Faktor von 0,35. Zur Spaltung der o-Alkylphenolglucoside wurde eine Emulsin-Kieselgur-Verreibung 1 + 29, zur Spaltung der p-Alkylphenolglucoside und des einfachen Phenolglucosids eine Emulsin-Kieselgur-Verreibung 1 + 14 benutzt. Bei Benutzung der konzentrierteren Emulsin-Verreibung (1 + 14) enthielten 50 ml Spaltansatz 0,033 g Ferment (g = 0,033) bei Benutzung der Emulsin-Kieselgur-Verreibung 1 + 29 enthielten 50 ml Spaltansatz 0,0167 g Ferment (g = 0,0167). Die Spaltansätze wurden im Ultrathermostaten bei 37° C aufbewahrt. Die Spaltansätze wurden nach einer bestimmten Zeit aus dem Ultrathermostaten entnommen, zum Abstoppen der Fermentspaltung mit 100 mg Kaliumcarbonat und zum Klären mit 100 mg Kieselgur versetzt, kräftig durchgeschüttelt und 15 Minuten zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wurde nochmals durch ein kleines Faltenfilter filtriert. Anschließend wurde die Drehung in einem 1-dm-Rohr bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse der prozentualen Spaltung sind in Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Spaltung der o-Alkylphenolglucoside mit einer Emulsin-Kieselgur-Verreibung 1 + 29

Substanz	Prozentuale Spaltung nach Fermenteinwirkung von 5	10	15	30	60 Minuten
o-Cresol-β-D-glucopyranosid	27	49	64	—	—
o-Äthylphenol-β-D-glucopyranosid	24	41	56	—	—
o-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid	—	—	36	61	—
o-n-Butylphenol-β-D-glucopyranosid	—	—	37	62	—
o-Isopentylphenol-β-D-glucopyranosid	—	—	25	45	64

[13]) *B. Helferich, H. Bredereck*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem *189*, 274 (1930).

Tabelle 4

Spaltung der p-Alkylphenolglucoside mit einer Emulsin-Kieselgur-Verreibung 1 + 14

Substanz	Prozentuale Spaltung nach Fermenteinwirkung von 30	60	120	180	240 Minuten
Phenol-β-D-glucopyranosid	—	27	42	54	—
p-Cresol-β-D-glucopyranosid	12	22	38	—	64
p-Äthylphenol-β-D-glucopyranosid	—	25	44	52	67
p-n-Propylphenol-β-D-glucopyranosid	—	31	54	—	77
p-n-Butylphenol-β-D-glucopyranosid	—	37	66	—	—

Aus den erhaltenen Spaltwerten wurden Spaltkurven gezeichnet und aus diesen die Werte für die 50%ige Spaltung (Halbwertzeiten) entnommen.

Fräulein Hößler danke ich für die Hilfe bei den experimentellen Arbeiten.

Zusammenfassung

1. Bei den o-Alkylphenol-β-D-glucopyranosiden nimmt mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes bis zum o-n-Propylphenol-β-D-glucosid die Spaltbarkeit der Substanzen durch β-Glucosidase ab. o-n-Butylphenol-β-D-glucosid wird ungefähr gleich schnell wie o-n-Propylphenol-β-D-glucosid gespalten.

2. Bei den p-Alkylphenol-β-D-glucosiden steigt mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes die Spaltbarkeit wenig an. Die p-Alkylphenol-β-D-glucoside und Phenol-β-D-glucosid werden wesentlich langsamer als die o-Alkylphenol-β-D-glucoside gespalten.

1670. Paul Tunmann und Hermann Linde

Beitrag zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Inhaltsstoffe der Wurzeln von Bryonia dioeca

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg. Direktor: Prof. Dr. *R. Dietzel*

(Eingegangen am 30. Januar 1958)

Die kürzlich durch *Tunmann* und *Wolf*[1]) erfolgte Untersuchung der Wurzeln von Bryonia dioeca Jacqu. auf glykosidische Inhaltsstoffe bot Anlaß, auch die stickstoffhaltigen Bestandteile zu ermitteln. Bisher isolierten *Mazza* und *Greco*[2]) 1928 einen schwach basischen Körper, den sie als Alkaloid ansprachen, und *Tunmann* und *Wolf* (l. c.) 1956 eine kristalline Substanz, die wegen geringer Menge nicht identifiziert werden konnte.

Die Herstellung eines äthanolischen Auszuges der Droge erfolgte durch Evakulation. Nach der Entfernung von Ballaststoffen durch eine Bleifällung wurde das Äthanol abgezogen und die zurückbleibende wäßrige Lösung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt.

---

[1]) Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. *289*, 459 (1956).
[2]) L'Officina *1*, 4 (1928).