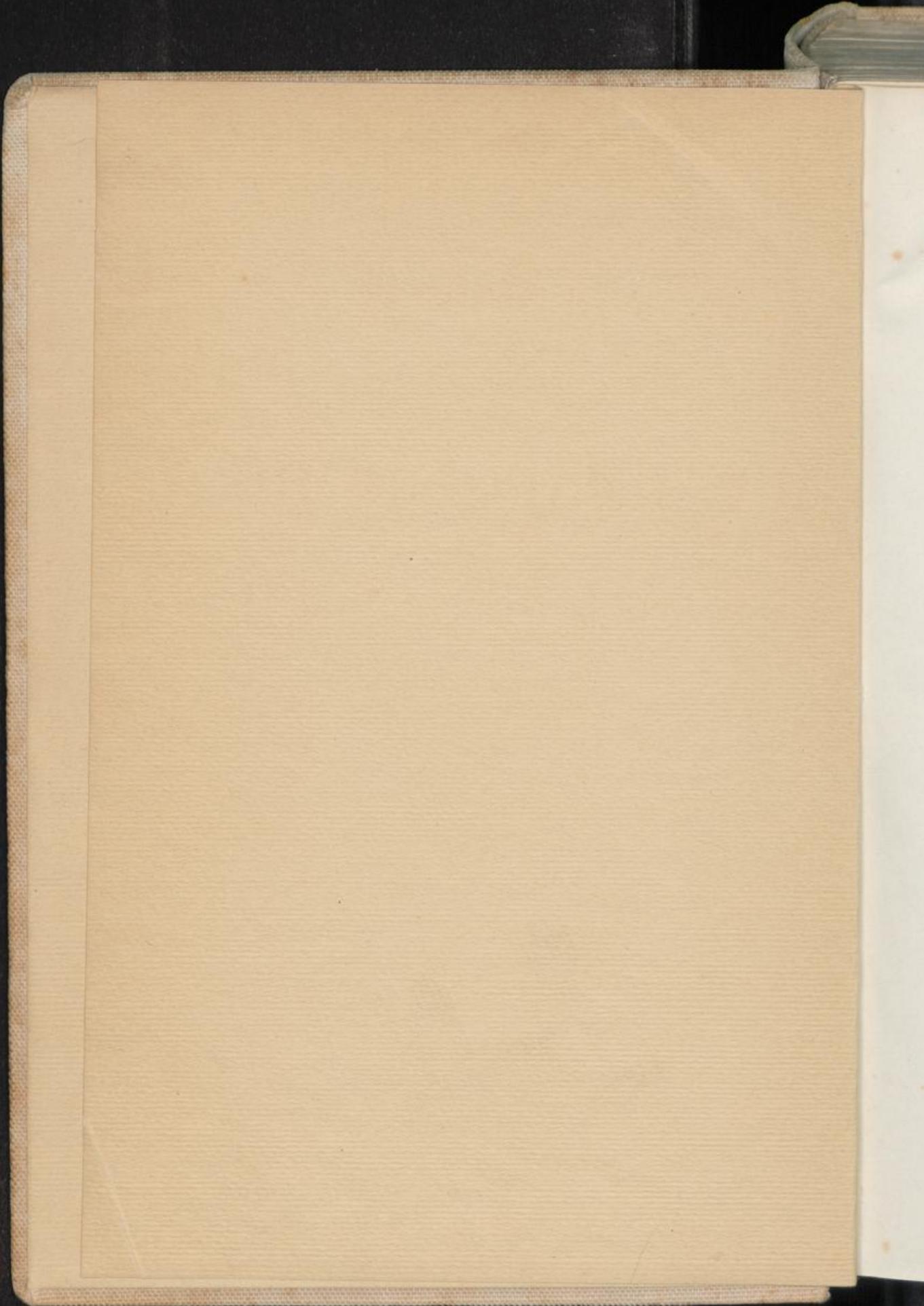


O. A. OESTERLE

GRUNDRISS DER
PHARMAKOCHEMIE

Dv 1741

J. F. Houtman.



W. F. Woutman.
fl. 40.

GRUNDRISS
DER
PHARMAKOCHEMIE

VON
DR. O. A. OESTERLE
A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT BERN

Dv 1741

BERLIN
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER
SW 11 GROSSBEERENSTRASSE 9
1909

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Published April 1, 1909
Privilege of Copyright in the United States reserved under the Act approved
March 3, 1905 by Gebrüder Borntraeger in Berlin, Germany.



Druck von A. Hoyer, Burg.

Vorwort

Die Fortschritte der organischen Chemie in den letzten 10 bis 15 Jahren sind auch der Kenntnis der Drogenbestandteile — der Pharmakochemie — zugute gekommen. Die Konstitution vieler Drogenbestandteile ist aufgeklärt worden und eine ansehnliche Zahl derselben ist synthetisch darstellbar. Die Pharmakognosie darf sich nicht mehr damit begnügen, die chemischen Bestandteile der Drogen nur dem Namen nach aufzuführen; sie muß sich mit ihnen eingehend befassen, ist es ja doch der Apotheker in erster Linie, von dem man voraussetzen darf, daß er über die Chemie der in den Drogen enthaltenen Stoffe orientiert sei.

Die meisten Lehrbücher der Pharmakognosie enthalten mehr oder weniger ausführlich die morphologische und anatomische Beschreibung der Drogen, deren Geschichte, die Schilderung der Gewinnungs- und Aufbereitungsweisen, der geographischen Verbreitung und der Handelsverhältnisse. Der Chemie der Drogenbestandteile wird meist nur wenig Raum gewidmet. Auch in den Vorlesungen über Pharmakognosie ist es, bei dem Umfange des zu behandelnden Stoffes, kaum möglich, die Chemie in wünschenswerter Weise zu berücksichtigen. Sie muß Spezialvorlesungen oder dem Privatstudium der Studierenden überlassen werden. Dieses Studium, das durch Herumsuchen in chemischen Lehr- und Handbüchern, Monographien und Originalarbeiten erschwert wird, soll der vorliegende Grundriß der Pharmakochemie erleichtern. Er soll, indem er sich ausschließlich mit der Chemie der Drogenbestandteile befaßt, eine chemische Ergänzung der Lehrbücher der Pharmakognosie bilden.

Der Grundriß beschränkt sich auf diejenigen Drogen, welche Bestandteile enthalten, deren Konstitution ganz oder teilweise aufgeklärt ist. Die Harze und Balsame wurden nicht aufgeführt, weil sich an verschiedenen Stellen Gelegenheit bot, ihre in der Konstitution erforschten Bestandteile zu behandeln und sie vor kurzem von A. Tschirch¹⁾ erschöpfend dargestellt worden sind.

¹⁾ Die Harze und die Harzbehälter. Zweite Auflage. Berlin 1906. Verlag von Gebrüder Borntraeger.

In der Anordnung des Stoffes wurde der Versuch gemacht, die Drogen nach charakteristischen Bestandteilen in Gruppen zu vereinigen. Da eine Droge nicht einen einzigen Bestandteil, sondern meist mehrere, häufig voneinander sehr verschiedene Bestandteile enthält, kann eine derartige Anordnung, die übrigens schon öfters versucht wurde, nicht einwandfrei sein. Einzelne Drogen könnten mit vollkommener Berechtigung in verschiedenen Gruppen aufgeführt werden und bei vielen Drogen wird man sich fragen, ob sie nicht besser in andern Gruppen untergebracht worden wären. Die Anordnung soll daher auch nur als Notbehelf betrachtet werden. Sie wurde, so mangelhaft sie auch ist, gewählt, weil es doch fast ausnahmslos die chemischen Bestandteile sind, um derentwillen die Drogen Verwendung finden.

Bei jeder Droge sind die wichtigsten Bestandteile angegeben, häufig vorkommende Stoffe wie Stärke, Eiweiß, Zucker usw. wurden meist nicht angeführt. Von den Umsetzungsprodukten der einzelnen Substanzen werden namentlich diejenigen behandelt, welche für die Konstitutionsaufklärung von Bedeutung waren oder zur Charakterisierung oder Identifizierung der betreffenden Substanzen dienen können. Eingehende Berücksichtigung findet die Synthese der Drogenbestandteile und diejenige von Abbauprodukten, welche konstitutionsbeweisend sind. Es wurde dabei den Anforderungen Rechnung getragen, welche an der Universität Bern im pharmazeutischen Fachexamen und besonders im Doktorexamen an die Kandidaten gestellt werden. An manchen Stellen ist dieses Maß allerdings überschritten worden.

Die zahlreichen, vorzüglichen Werke, welche außer den Originalabhandlungen der Bearbeitung zugrunde gelegt wurden, sind bei den verschiedenen Abschnitten genannt. Die Literaturangaben machen nicht den Anspruch, erschöpfend zu sein; das Bestreben ging dahin, den Leser mit den Namen, welche mit der chemischen Erforschung der Drogenbestandteile verknüpft sind, bekannt zu machen und ihm eine weitere Orientierung zu ermöglichen.

Den Herren Priv.-Doz. Dr. O. Tunmann und G. Riat spreche ich für die Unterstützung beim Lesen der Korrekturen meinen besten Dank aus.

Bern, Februar 1909

O. A. Oesterle

Inhaltsübersicht

	Seite
Alkaloide enthaltende Drogen	1
Allgemeines über Alkaloide, Vorkommen und Entstehung in den Pflanzen.	
Nachweis und quantitative Bestimmung. Ermittlung der Konstitution.	
Einteilung.	
Semen Faeni graeci	8
Trigonellin 8, Cholin 10, fettes Öl, Lecithin 13.	
Semen Arecae	13
Arecaidin 13, Arecolin 16, Guvacin 17, Arecain 17, Cholin 10, Fett, Gerbstoff.	
Herba und Fructus Conii	18
Coniin 18, Methylconiin 23, Conydrin 24, Pseudoconydrin 24, γ -Conicein 24, Äpfelsäure 25, Kaffeesäure 26.	
Piper nigrum und album	28
Piperin 28, ätherisches Öl, Harz.	
Folia Nicotianae	34
Nikotin 34, Nikotein 39, Nikotimin 40, Nikotellin 40, Pyrrolidin 40, N-Methylpyrrolin 41, Äpfelsäure 25, Zitronensäure 42.	
Folia und Radix Belladonnae	43
Atropin 43, Hyoscyamin 53, Belladonnin 54, Asparagin 54, Atropamin 54, Chrysatropasäure 55, Scopolamin 57.	
Folia und Sem. Stramonii	56
Hyoscyamin 53, Atropin 43, Scopolamin 57.	
Folia und Sem. Hyoscyami	56
Hyoscyamin 53, Hyoscin 56, Scopolamin 57.	
Folia Cocae	58
Cocain 58, Cinnamylcocain 62, α - und β -Truxillin 63, Benzoyl- regonin 62, Tropacocain 64, Hygrin 64, Cuskoxygrin 66, ätheri- sches Öl 58.	
Cortex Granati	67
Pelletierin 67, Isopelletierin 67, Methylpelletierin 67, Isomethyl- pelletierin 67, Pseudopelletierin 67, Gallusgerbsäure 524, Ellag- säure 527.	
Cortex Chinae	70
Chinin 82, Chinidin 86, Cinchonin 71, Cinchonidin 82, China- säure 88, Chinagerbsäure 70, Chinovagerbsäure 70, Chinova- säure 70, Kaffeegerbsäure 26, Chinovin 70, Chinarot 70, Chinova- rot 70, Cupreol 70, Cinchol 70.	

	Seite
Semen Strychni	89
Strychnin 89, Brucin 90, Kaffeegerbsäure 26, fettes Öl.	
Opium	91
Morphin 91, Pseudomorphin 100, Codein 101, Thebaïn 103, Papaverin 106, Laudanosin 109, Laudanin 110, Laudanidin 110, Narceïn 111, Hydrocotarnin 112, Gnoskopin 118, Oxynarkotin 118, Narceïn 118, Mekonin 120, Mekonsäure 123, Milchsäure 124.	
Rhizoma Hydrastidis	124
Hydrastin 124, Berberin 133, Canadin 137, Mekonin 120.	
Folia Jaborandi	138
Pilocarpin 138, Pilocarpidin 141, Jaborin 141, ätherisches Öl 138.	
Guarana	141
Coffein 143, Fett, Gerbstoff 141.	
Maté	141
Coffein 143, Kaffeegerbsäure 26, Vanillin 258, Harz und Fett.	
Semen Colae	141
Coffein 143, Theobromin 149, Fett, Gerbsäure.	
Semen Cacao	142
Theobromin 149, Coffein 143, Fett 142, Gerbstoff.	
Semen Coffeae	142
Coffein 143, Fett 142, Coffalsäure 155, Chlorogensäure 155, Rohrzucker.	
Folia Theae	143
Coffein 143, Theobromin 149, Theophyllin 150, Xanthin 152, Adenin 153, ätherisches Öl 143, Gerbsäure.	
Drogen mit riechenden Bestandteilen	159
Allgemeines über Riechstoffe. Vorkommen in den Pflanzen. Ätherische Öle, Terpene. Nachweis und quantitative Bestimmung der Riechstoffe.	
Oleum Terebinthinae	164
Pinen 164, Nopinen 171, Kampfen 175, Fenchon 177.	
Oleum Myrti	179
Pinen 164, Dipenten 199, Cineol 369, Myrtenol 179.	
Fructus Phellandrii	181
Phellandren 181, Phellandral 184, Androl 185, fettes Öl.	
Rhizoma Zingiberis	185
Kampfen 175, Phellandren 181, Zingiberen 186, Cineol 369, Citral 209, Borneol 295, Fett, Harz.	
Fructus Coriandri	186
Linalool 186, Pinen 164, fettes Öl.	
Flores Lavandulae	190
Linalool 186, Linalylacetat 190, Linalylpropionat 191, Geraniol 191, Geranylacetat 194, Geranylcapronat 194, Pinen 164, Limonen 199, Cineol 369, Cumarin 388, Borneol 295, Furfurol 351, Amylalkohol 374, Äthyl-Amylketon 194.	

	Seite
Oleum Rosae	195
Geraniol 191, Citronellol 195, Linalool 186, Nerol 206, Phenyl- äthylalkohol 197, Citral 209, Nonylaldehyd 198, Eugenol 346, Farnesol 199, Paraffine.	
Oleum Bergamottae	199
Linalylacetat 190, Linalool 186, Limonen 199, Bergapten 205.	
Oleum Aurantii floris	205
Linalool 186, Linalylacetat 190, Geraniol 191, Geranylacetat 194, Nerol 206, Nerylacetat 206, Nerolidol 206, Anthranilsäure- methylester 206, Phenyläthylalkohol 197, Phenyllessigsäure 207, Benzoösäure 207, Decylaldehyd 208, Pinen 164, Limonen 199, Terpineol 228, Indol 208, Paraffin 205.	
Cortex Citri fructus	209
Citral 209, Citronellal 216, Linalool 186, Linalylacetat 190, Geraniol 191, Geranylacetat 194, Limonen 199, Phellandren 181, Terpeneol 228, Methylheptenon 223, Oktylaldehyd 224, Nonylaldehyd 198, Citropten 224, Hesperidin 226.	
Folia Melissaee	227
Citronellal 216, Citral 209.	
Radix Levistici	227
Terpineol 228, Apfelsäure 25, Harz, Zucker.	
Fructus Cardamomi	235
Terpineol 228, Limonen 199, Cineol 369.	
Oleum Santali	236
Santalol 236, Santalen 236, Santalon 237, Santalsäure 237, Tere- santalsäure 237, Teresantalol 237, Santen 237.	
Folia Menthae	238
Menthol 238, Menthylacetat 241, Menthon 241, Pinen 164.	
Rhizoma Zedoariae	249
Sesquiterpenalkohole 249, Cineol 369.	
Cortex Cinnamomi zeylanici	249
Zimmtaldehyd 250, Eugenol 346, Phellandren 181, Methylamyl- keton 352, Pinen 164, Cymol 323, Furfurol 351, Benzaldehyd 252, Nonylaldehyd 198, Cuminaldehyd 257, Linalool 186, Caryo- phyllen 349, Hydrozimmtaldehyd 252, Linalylisobutyrat 249.	
Cortex Cinnamomi chinensis	255
Zimmtaldehyd 250, Essigsäure-Zimmtester 256, Essigsäure-Phenyl- propylester 256, Methyl-o-Cumaraldehyd 256.	
Fructus Cumini	257
Cuminaldehyd 257, Cymol 323, Terpen, fettes Öl.	
Vanilla	258
Vanillin 258, Vanillinsäure 268, Fett.	
Herba Rutae	269
Methylnonylketon 269, Methylheptylketon 271, Methylantranil- säuremethylester 272, Salicylsäure 273, Rutin 276.	
Cortex radiceis Paeoniae	276
Paeonol 276, Benzoösäure 207.	

	Seite
Rhizoma Iridis	277
Myristinsäure 364, Ölsäure 280, Ölsäurealdehyd 282, Iron 277, Iridin 282.	
Camphora	285
Folia Rosmarini	295
Pinen 164, Kampfen 175, Cineol 369, Kampfer 285, Borneol 295, Bornylacetat 297, olefin. Terpen.	
Fructus Carvi	297
Carvon 298, Limonen 199, Dihydrocarvon 306, Dihydrocarveol 308, Diacetyl 353, Methylalkohol 350, Furfurol 351, Acetaldehyd 310.	
Fructus Anethi	311
Carvon 298, Limonen 199, Phellandren 181, Paraffin.	
Folia Salviae	312
Pinen 164, Salven 312, Cineol 369, Sesquiterpen 312, Thujon 313, Borneol 295, Harz, Gerbstoff.	
Herba Tanacetii	317
Tanaceton 313, Kampfer 285, Borneol 295, Pinen 164, Tanacetin 317.	
Herba Absinthii	318
Thujon 313, Thujylalkohol 316, Palmitinsäure 355, Phellandren 181, Pinen 164, Cadinen 318, blaues Öl, Absinthiin 318.	
Fructus Ajowan	319
Thymol 319, Cymol 323, Terpen 319, Fett.	
Herba Thymi	325
Thymol 319, Carvacrol 325, Cymol 323, Pinen 164, Borneol 295, Linalool 186.	
Herba Serpylli	325
Cymol 323, Carvacrol 325, Thymol 319.	
Folia Bucco	327
Diosphenol 327, Menthon 241, Kohlenwasserstoff 327, Salicylsäure 273, Diosmin 327, Harz.	
Fructus Anisi	330
Anethol 331, Methylchavicol 336, Anisaldehyd 337, Anissäure 338, Fett, Zucker.	
Fructus Anisi stellati	340
Anethol 331, Pinen 164, Phellandren 181, Methylechavicol 336, Safrol 359, Anisaldehyd 337, Anissäure 338, Hydrochinonäthyl- äther 340, Shikimisäure 340, Protocatechusäure 342.	
Fructus Foeniculi	343
Anethol 331, Pinen 164, Dipenten 199, Phellandren 181, Fenchon 343, Fett, Zucker.	
Caryophylli	346
Eugenol 346, Aceteugenol 348, Eugenolacetylsalicylsäurester 349, Caryophyllen 349, Methylalkohol 350, Furfurol 351, Methyl- heptylketon 271, Methylamylketon 352, Benzoësäuremethyl- ester 352, Diacetyl 353, Vanillin 258, Caryophyllin 354.	
Fructus Amomi	354
Eugenol 346, Methyleugenol 355, Caryophyllen 349, Cineol 369, Phellandren 181, Palmitinsäure 355.	

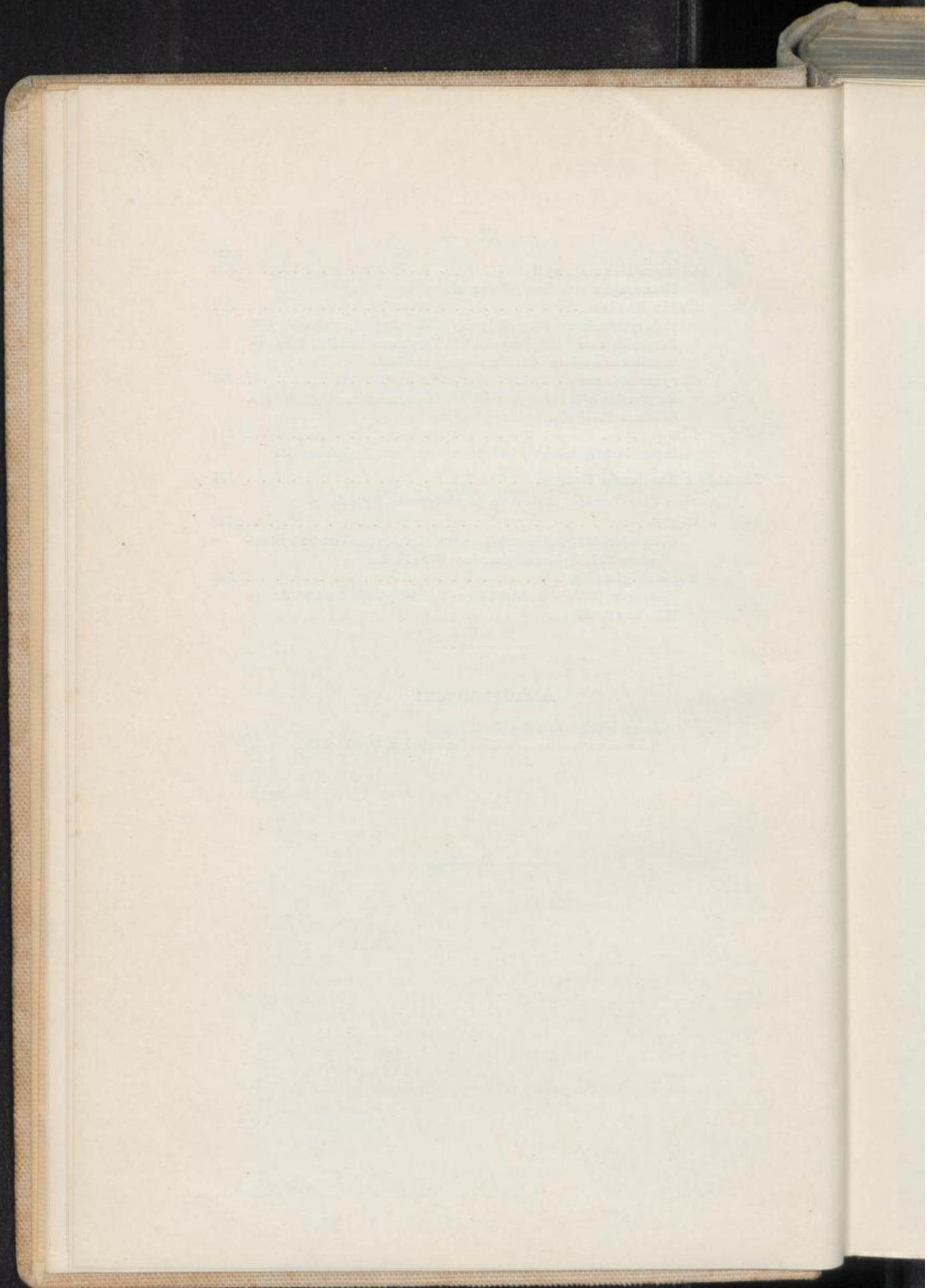
	Seite
Rhizoma Calami	356
Pinen 164, Sesquiterpen, Eugenol 346, Calameon 356, Asaron 357, Fettsäuren 356, Methylamin, Cholin 10, Gerbstoff.	
Cortex Sassafras	359
Safrol 359, Pinen 164, Phellandren 181, Kampfer 285, Eugenol 346.	
Macis	362
Pinen 164, Dipenten 199, Myristicol 362, Myristicin 363, Myristinsäure 364, Fett 362.	
Fructus Petroselinii	365
Apiol 365, Pinen 164, Palmitinsäure 355, fettes Öl.	
Folia Matico	367
Asaron 357, Dillapiol 367, Apiol 365, Gerbstoff.	
Folia Eucalypti	369
Cineol 369, Pinen 164, Kampfen 175, Terpeneol 228, Isoborneol 286, Äthylalkohol 374, Amylalkohol 374, Isoamylacetat 375, Pinocarveol 376, Sesquiterpenalkohol 369, Eudesmol 369.	
Oleum Cajeputi	376
Cineol 369, Terpeneol 228, Pinen 164.	
Anthodia Cinae	377
Cineol 369, Dipenten 199, Terpeneol 228, Pinen 164, Santonin 377, Artemisin 383, Betain 9, Cholin 10.	
Rhizoma Galangae	384
Cineol 369, Eugenol 346, Kämpferid 384, Galangin 386, Galanginmethyläther 387.	
Fabae Tonco	388
Cumarin 388, fettes Öl.	
Herba Meliloti	392
Cumarin 388, Melilotin 392, melilotsaures Cumarin 393.	
Semen Nigellae	393
Damascenin 394.	
Rhizoma Filicis	395
Fettsäuren und deren Ester 395, Filixsäure 395, Albaspidin 399, Flavaspidsäure 400, Aspidinol 402, Phloraspin 403, Filmaron 404, fettes Öl 395, Gerbstoff 395, Wachs.	
Glykoside enthaltende Drogen	406
Allgemeines über Glykoside. Einteilung nach den Spaltungsprodukten. Vorkommen in den Pflanzen. Darstellung natürlicher und künstlicher Glykoside.	
Folia Uvae Ursi	413
Arbutin 413, Methylarbutin 414, Urson 416, Gerbstoff, Gallussäure 523.	
Cortex Salicis	416
Salicin 416, Gerbstoff.	
Folia Gaultheriae	419
Gaultherin 419, Arbutin 413, Ericolin 420, Zucker, Gaultherase.	
Cortex Mezerei	420
Daphnin 420, Umbelliferon 422.	

	Seite
Radix Gelsemii	422
Aesculin 423, Gelseminsäure 424, Gelsemin 422, Gelseminin 422.	
Gemmae Populi	424
Salicin 416, Populin 418, Chrysin 424, Tecto-chrysin 427, ätherisches Öl 424, Harz, Wachs, Gerbstoff.	
Folia Petroselini	428
Apiin 428, Oxyapiinmethyläther 435, ätherisches Öl 428.	
Herba Jaceae	438
Violaquercitrin 438, Salicylsäuremethylester 419.	
Rhizoma Rhei	438
Rheopurgarin 438, Chrysothanein 438, Rheochrysin 439, Emodin-glykosid, Rheinglykosid, Glukogallin 439, Tetrarin 440, Chrysophansäure 510, Emodin 443, Isoemodin 441, Rhein 442, Catechin 475.	
Cortex Frangulae	442
Frangulin 442, Emodin 443, Chrysophansäure 510.	
Amygdalae amarae	443
Amygdalin 443, fettes Öl 443, Zucker, Emulsin.	
Folia Laurocerasi	446
Laurocerasin 446, Amygdalin 443, Prulaurasin 446, Zucker, Gerbstoff, Wachs, Phyllinsäure 446.	
Semen Sinapis	447
Sinigrin 447, Sinapinsäure 454, Sinapin 453, fettes Öl 447, Myrosin.	
Semen Sinapis albae	452
Sinalbin 452, fettes Öl.	
Drogen, welche Farbstoffe, farbstoffliefernde oder gefärbte Bestandteile enthalten	457
Allgemeines über Farbstoffe. Chromophore, Auxochrome, Leukoverbindungen. Einteilung der Pflanzenfarbstoffe.	
Lackmus	458
Radix Gentianae	465
Gentisin 465, Gentiopikrin 467, Gentiin 467, Gentiamarin 467, Gentianose 467, fettes Öl.	
Kamala	468
Rottlerin 468, Homorottlerin 469, Wachs, Harze.	
Lignum Chlorophorae tinctoriae	469
Morin 469, Maclurin 473.	
Catechu	475
Catechin 475, Catechugerbsäure 479, Quercetin 483.	
Lignum Rhois cotini	479
Fustintannid 479, Gerbsäure.	
Cortex Quercus tinctoriae	482
Quercitrin 482.	
Fructus Rhamni Persici	486
Xanthorhamnin 486, Rhamnetin 487, Rhamnazin 488, Quercitrin 482.	
Lignum Fernambuci	489
Brasilin 489.	

	Seite
Lignum Haematoxyli	496
Hämatoxylin 496, Harz, Gerbstoff.	
Radix Rubiae	502
Ruberythrinsäure 502, Alizarin 503, Rubiadinglukosid 505, Purpuringlukosid 506, Purpurin 506, Purpuroxanthin 507, Purpuroxanthinkarbonsäure 508, Pseudopurpurin 509.	
Chrysarobinum	509
Chrysarobin 509, Dichrysarobin 510, Dichrysarobinmethyläther 510, Substanz $C_{17}H_{14}O_4$.	
Indigo	511
Indigotin 512, Indigrot 519, Indigbraun 520, Indigleim 511.	
Tannide enthaltende Drogen	521
Allgemeines über Tannide, Einteilung, physiologische Bedeutung.	
Gallae	523
Gallussäure 523, Gallusgerbsäure 524, Glukogallussäure 526, Ellagsäure 527, Cyklogallipharsäure 529, Zucker.	
Folia Juglandis	530
Ellagsäure 527, Gallussäure 523, α - und β -Hydrojuglon 530, Juglon 530, Inosit 532.	

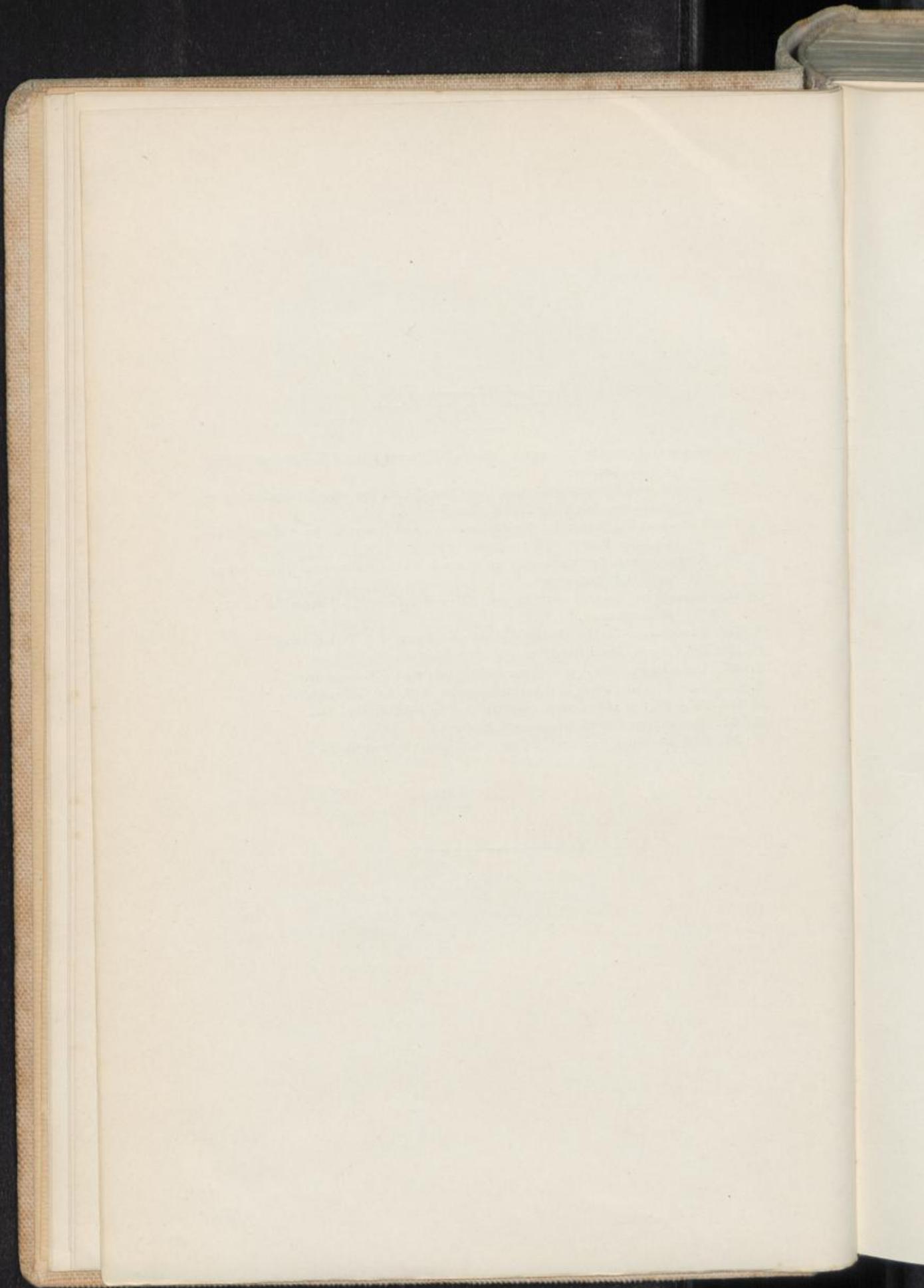
Abkürzungen:

- A. = Liebigs Annalen der Chemie.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
-



Berichtigungen

- S. 69. Formel von Methylgranatenin: Die mit N verbundene CH_2 -Gruppe ist in CH_3 abzuändern.
- S. 73. Formel von Cinchoninchlorid: Im Chinolinkern ist eine Doppelbindung durch eine einfache Bindung zu ersetzen.
- S. 73. Formel von Lepidin: Im Pyridinkern ist eine Doppelbindung durch eine einfache Bindung zu ersetzen.
- S. 76. Formel von β -Aethylchinclidin: Die mit C_2H_5 verbundene CH_2 -Gruppe ist in CH abzuändern.
- S. 84. Formel von Merochinen: Die mit NH verbundene CH-Gruppe ist in CH_2 abzuändern.
- S. 248. Anmerkung: lies 1-3 Methyl-Cyklohexanol statt 1-3 Cyklohexanol.
- S. 250. Zeile 2 von oben: lies flüchtiges statt flüssiges.
- S. 327. Anmerkung Zeile 3 von oben: Shimoyama statt Schimoyama.
- S. 423. Zeile 13 von unten: lies Aesculetinacetat statt Aeculetinacetat.
- S. 440. Zeile 24 von oben: nach „aus“ ist das Komma zu streichen.
- S. 451. Anmerkung: lies Hofmann statt Hoffmann.
- S. 487. Zeile 21 von oben: lies „Pulver, das“ statt „Pulver, da“.
-



Alkaloide enthaltende Drogen.

Unter Alkaloiden¹⁾ versteht man stickstoffhaltige, häufig durch kräftige physiologische Wirkung ausgezeichnete Pflanzenstoffe von basischem Charakter. Enger gefaßt hat man als Alkaloide alle stickstoffhaltigen Pflanzenprodukte bezeichnet, welche den Stickstoff in ringförmiger Anordnung tragen.

Die Alkaloide sind teils flüssig (Coniin, Nikotin), teils fest. Im allgemeinen sind sauerstofffreie Alkaloide flüssig und flüchtig²⁾, sauerstoffhaltige Alkaloide dagegen fest, meist gut kristallisierend und in der Regel nur unter Zersetzung flüchtig.

In Wasser sind die Alkaloide mit wenigen Ausnahmen schwer löslich oder unlöslich. Die meisten lösen sich in Alkohol, viele in Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform und Essigäther. Die Löslichkeit bei ein und demselben Alkaloid hängt oft davon ab, ob es amorph oder kristallisiert ist und ob es aus seinen Salzen vor kürzerer oder vor längerer Zeit freigemacht wurde. Die Lösungen reagieren gegen Lackmus alkalisch und schmecken meist intensiv bitter.

¹⁾ Guareschi-Kunz-Krause, Einführung in das Studium der Alkaloide, Berlin 1896. Pictet-Wolffenstein, Die Pflanzenalkaloide, Berlin 1900. Brühl, Hjelt und Aschan, Die Pflanzenalkaloide, Braunschweig 1900. (Sonder-Abdruck aus Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der org. Chemie. Achter Band.) Scholtz, Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Ahrens Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. II, Stuttgart 1898. Skraup, Artikel „Alkaloide“ in Realencyklopädie der gesamten Pharmazie, Berlin und Wien 1904, Bd. I, 406. J. Schmidt, Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide, Stuttgart 1900. J. Schmidt, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900 bis 1904, Stuttgart 1904. J. Schmidt, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1904 bis 1907, Stuttgart 1907. Chausse, De la constitution des alcaloïdes végétaux, Lyon 1899. Clautriau, Nature et signification des alcaloïdes végétaux, Bruxelles 1900.

²⁾ Sauerstofffreie, kristallisierbare Alkaloide sind das Conessin (Wrightin) $C_{24}H_{40}N_2$ aus den Samen von *Wrightia antidysenterica* und das Aribin $C_{23}H_{20}N_4 + 8H_2O$ aus der Rinde von *Arariba rubra*.

Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

Mit Säuren bilden die Alkaloide Salze, mit Metallchloriden, Platin- und Goldchlorwasserstoffsäure Doppelverbindungen, die häufig schwer löslich und gut kristallisierbar sind.

Die Mehrzahl der Alkaloide ist optisch aktiv, und zwar sind die meisten linksdrehend. Die Drehungsrichtung ändert sich in einigen Fällen bei der Überführung in Salze (Narkotin dreht in neutraler Lösung nach links, in saurer Lösung nach rechts), durch anhaltendes Erhitzen der Salze mit Wasser kann unter Umständen die optische Aktivität aufgehoben werden (Nikotin). Das spezifische Drehungsvermögen wird häufig durch die Natur des Lösungsmittels und die Konzentration beeinflusst.

Die meisten Alkaloide sind bis jetzt aus Phanerogamen, und zwar aus dikotyledonen Pflanzen isoliert worden. Von Kryptogamen sind nur einige Pilz- und Lycopodiumarten durch größeren Alkaloidgehalt bemerkenswert. Unter den Monokotyledonen sind fast nur die Colchicaceen alkaloidführend, unter den Dikotyledonen sind namentlich reich an Alkaloiden die Ordnungen der Ranales (Ranunculaceae, Berberidaceae, Menispermaceae), der Rhoeadales (Papaveraceae, Fumariaceae), ferner die Contortae (Loganiaceae, Apocynaceae, Asclepiadaceae), die Tubiflorae und die Rubiaceae. Selten ist dasselbe Alkaloid über mehrere Pflanzenfamilien verbreitet (Berberin). Alkaloide aus Pflanzen derselben Familie zeigen meist Beziehungen zueinander, enthält eine Pflanze mehrere Alkaloide gleichzeitig, so sind dieselben in ihrer Zusammensetzung oft ähnlich.

In der Pflanze können die Alkaloide in allen Organen enthalten sein, häufig finden sie sich in Wurzeln, Früchten, Samen und Rinden. Reich an Alkaloiden sind die in kräftiger Entwicklung befindlichen Gewebe¹⁾.

Die meisten Alkaloide sind in der Pflanze nicht frei vorhanden, sondern in Form von Salzen. Besonders häufig sind sie an Äpfelsäure und an Gerbsäuren gebunden. Auch sind sie als Salze besonderer, z. T. für die betreffenden Pflanzen charakteristische, Säuren wie Mekonsäure, Fumarsäure, Akonitsäure, Chelidonsäure, Milchsäure gebunden. Als salzbildende Säure ist auch Schwefelsäure aufgefunden worden.

¹⁾ Über Lokalisation usw. der Alkaloide siehe: Errera, Maistriau und Clautriau, Localisation et signification des alcaloïdes, Bruxelles 1887. Barth, Arch. d. Pharmac. 236 (1898) 354. Feldhaus, Arch. d. Pharmac. 243 (1905) 328. Elfstrand, Studien öfver alkaloid localisation, Upsala 1895. Clautriau, Nature et signification des alcaloïdes végétaux, Bruxelles 1900.

Bezüglich der Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen wird die Ansicht vertreten, daß sie durch Zerfall stickstoffhaltiger Gewebestandteile wie Eiweiß, Chlorophyll und nachträgliche Kondensation der Zerfallprodukte mit andern in den Pflanzen vorhandenen Verbindungen gebildet werden¹⁾).

In bezug auf die physiologische Bedeutung der Alkaloide macht sich die Ansicht geltend, daß sie als Abfallprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels zu betrachten sind. Durch die Aufspeicherung in peripheren Teilen, wie in der Samenschale, in den äußern Teilen der Wurzel, in der Rinde und in den Blättern scheint ihnen zugleich eine gewisse Bedeutung als Schutzstoffe gegen Beschädigung durch Tiere zuzukommen²⁾).

Zum Nachweis der Alkaloide benutzt man ihre Fähigkeit, mit den Halogenverbindungen von Metallen charakteristische Doppelverbindungen einzugehen oder aus Lösungen durch gewisse Reagentien in Form von Verbindungen, die in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich sind, ausgefällt zu werden. Derartige Fällungsreagentien — allgemeine Alkaloidreagentien — sind:

Jod-Jodkalium (Bouchardats Reagens) erzeugt braune, pulverige oder flockige Niederschläge.

Jod-Jodwasserstoffsäure (Selmis Reagens) erzeugt mit gewissen Alkaloiden kristallisierte Niederschläge.

Brom-Bromkalium gibt gelblich gefärbte, meist amorphe Niederschläge.

Kaliumquecksilberjodid (Mayers oder Valsers Reagens) gibt mit den meisten Alkaloiden in neutraler oder schwach salzsaurer Lösung weißliche bis gelbliche Niederschläge, die zunächst amorph sind und z. T. allmählich kristallinisch werden.

Kaliumwismutjodid (Dragendorffs Reagens) erzeugt in angesäuerten Alkaloidlösungen gelbe bis rote, oft kristallinisch werdende Niederschläge.

Kaliumcadmiumjodid (Marmés Reagens) liefert weißlich-gelbe Niederschläge, die oft kristallinisch werden.

Kaliumantimonjodid erzeugt ähnliche Fällungen wie Kaliumcadmiumjodid.

¹⁾ Pictet, Pharmaz. Zeitg. 50 (1905) 896, 908.

²⁾ Vgl. Schmidt, Apoth.-Zeitg. 22 (1907) 911.

Phosphormolybdänsäure (Sonnenscheins Reagens) fällt die meisten Alkaloide in Form amorpher, hell oder braungelb gefärbter Niederschläge, die häufig, durch Reduktion der Molybdänsäure, blaue oder grüne Färbung annehmen. Einzelne Niederschläge lösen sich in Ammoniak mit charakteristischer Farbe.

Phosphorwolframsäure (Scheiblers Reagens) gibt mit Alkaloidsalzlösungen gelbliche Niederschläge.

Pikrinsäure fällt zahlreiche Alkaloide selbst aus stark schwefelsaurer Lösung in Form von gelben, teils amorphen, teils kristallinen Niederschlägen.

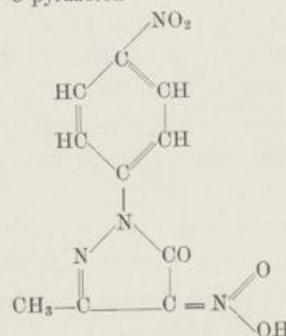
Pikrolonsäure¹⁾ erzeugt in Alkaloidlösungen kristallinische Niederschläge von Pikrolonaten die z. T. einen charakteristischen Schmelz- oder Zersetzungspunkt besitzen.

Als Reagentien auf Alkaloide werden ferner benutzt Tannin, Quecksilberchlorid, Kaliumsulfocyanat, Natriumsulfantimoniat, Natriumsulfarseniat usw.

Die quantitative Ermittlung der Alkaloide kann in vielen Fällen durch Titration der in geeigneter Weise dargestellten Alkaloidlösung geschehen. Einige Alkaloide lassen sich in Form ihrer Pikrate, Pikrolonate oder als Perjodide bestimmen.

Zur Gewinnung der Alkaloide aus den Pflanzen werden die in denselben enthaltenen Alkaloidsalze durch Alkalien oder Säuren zerlegt. Bei der Darstellung von flüchtigen Alkaloiden unterwirft man

¹⁾ Pikrolonsäure ist nach Knorr (B. 30 (1897) 917) aufzufassen als p-Nitrophenyl 3-methyl 4-isonitro 5-pyrazolon



Über die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure zur Wertbestimmung narkotischer Drogen usw. siehe Matthes und Rammstedt, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 112. Rammstedt, Inaug.-Dissert., Jena 1907.

die Pflanzenteile nach geeigneter Vorbereitung unter Zusatz von Alkalien der Destillation mit Wasserdampf und gewinnt aus dem Destillat das Alkaloid durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln, Überführen in Sulfat, Oxalat. Nicht flüchtige Alkaloide werden meist mit angesäuertem Wasser oder Alkohol extrahiert. Aus den eingeengten und gereinigten Extraktionsflüssigkeiten können die Alkaloide durch Zusatz von Alkalien (Kalk, Magnesia usw.) oder durch Fällungsmittel (Tannin, Phosphormolybdänsäure) als Niederschläge, die wieder zerlegt werden, ausgeschieden werden.

Zur Ermittlung der Konstitution der Alkaloide werden die mannigfaltigsten Methoden der organischen Chemie benutzt¹⁾. Eine der ersten Aufgaben bei der Erforschung der Konstitution von Alkaloiden ist die Untersuchung auf Verseifbarkeit. Beim Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Alkalien zerfallen zahlreiche Pflanzenbasen in einen stickstoffhaltigen, den eigentlichen alkaloidischen Bestandteil und in einen stickstofffreien Spaltling. Das stickstofffreie Spaltungsprodukt ist in seltenen Fällen — bei den sog. Glykoalkaloiden (Solanin) — eine Zuckerart. Gewöhnlich ist es eine Säure, deren Carboxyl entweder mit der basischen Gruppe oder einem alkoholischen Hydroxyl des stickstoffhaltigen Spaltungsstückes in Verbindung stand. Piperin zerfällt z. B. bei der Hydrolyse (s. S. 28) in das sauerstofffreie und stickstoffhaltige Piperidin und in die stickstofffreie Piperinsäure; die Bindung beider Spaltlinge ist diejenige eines Säureamids. Atropin läßt sich in Tropasäure und Tropin verseifen.

Einblick in die Konstitution ermöglicht unter Umständen der durchgreifende Abbau mit Hilfe der Zinkstaubdestillation, der Alkalischemelze, der Erhitzung mit Brom oder anderer energischer Prozesse, bei denen oft unter Wasserstoffentziehung, mitunter auch unter Zerkümmerung des Moleküls eine beständige Muttersubstanz herausgeschält wird. Als Hauptprodukt der Zinkstaubdestillation des Morphins wird Phenanthren gebildet; Coniin geht bei der Destillation mit Zinkstaub in Conyryn (α -Propylpyridin) über. Aus Cinchonin entsteht beim Erhitzen mit Alkali Chinolin. Auch Verschmelzen der Alkaloide mit Harnstoff hat schon wertvolle Aufschlüsse geliefert²⁾.

Zur Bestimmung der an Sauerstoff gebundenen Methylgruppen bedient man sich der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, zur Er-

¹⁾ Nach Willstätter, Über die Methodik zur Ermittlung der chemischen Konstitution der Alkaloide. *B. d. d. pharmac. Gesellsch.* 13 (1903) 50.

²⁾ Frerichs, *Archiv d. Pharm.* 241 (1903) 259.

mittlung der am Stickstoff hängenden Alkyle des Verfahrens durch Erhitzen der jodwasserstoffsäuren Salze mit Jodwasserstoff und Jodammonium, das Alkyl als Jodid abzuspalten und durch Umsetzung mit Silbernitrat zu bestimmen.

Zur Aufklärung der Konstitution gehört ferner die Untersuchung der Funktion des Sauerstoffes, vor allem die Umwandlung der Alkaloide, welche ein alkoholisches Hydroxyl enthalten in ihre Anhydroverbindungen durch Einwirkung wasserentziehender Mittel wie Essigsäure — Schwefelsäure (Bildung von Tropidin aus Tropin) oder sukzessive Behandlung mit Phosphorchloriden und alkoholischem Kali (Cinchen und Chinen aus Cinchonin und Chinin). Häufig sind die so entstehenden ungesättigten Verbindungen den ursprünglichen Alkaloiden an Reaktionsfähigkeit überlegen, so daß sie vorteilhaft dem weiteren Abbau zugrunde gelegt werden können.

Für die Bestimmung von Alkohol- und Phenol-Hydroxyl dienen die allgemein üblichen Methoden der Acetylierung und Benzoylierung. Nur in seltenen Fällen (Hygrin, Methylgranatonin, Narcein) gehört der Sauerstoff der Carbonylgruppe eines Ketons an, welche mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin bestimmt wird. Öfters gelingt es Alkamine durch gelinde Oxydation in die entsprechende Carbonylverbindung (Tropinon aus Tropin) zu verwandeln, deren gesteigerte Reaktionsfähigkeit die Ortsbestimmung des Substituenten, der ursprünglichen Hydroxylgruppe, ermöglicht.

Der Oxydation bieten die Alkaloide eine Reihe verschiedenartiger Angriffspunkte wie Äthylenbindung $\text{>C} = \text{C}<$, Karbinol-

gruppen z. B. $\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$, Methylimidgruppen >N-CH_3 und andere.

Von den verschiedenartigen Oxydationsmitteln liefern namentlich Kaliumpermanganat, Chromsäure, Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd Abbauprodukte, welche sich zum weiteren Studium eignen. Kaliumpermanganat greift namentlich die doppelten Bindungen des Kohlenstoffes an, wobei es zunächst Hydroxyle addiert. Die Additionsprodukte, Glykole, werden am sichersten durch Chromsäure weiter oxydiert und an der Stelle der ursprünglichen Doppelbindung gesprengt. Wasserstoffsperoxyd oxydiert am Stickstoff und öffnet den Ring. Permanganat hat bei gesättigten Basen von aliphatischer Natur die eigentümliche Wirkung, welche man in der Tropinreihe öfters beobachtete, die Methylgruppe vom Stickstoff wegzuoxydieren.

Zur Herauslösung des Stickstoffes aus dem Molekül bedient man sich der sog. erschöpfenden Methylierung. Die Alkaloide werden durch Behandlung mit Jodmethyl in quaternäre Ammoniumsalze bzw. in Derivate des Ammoniumhydroxydes übergeführt und diese durch Erhitzen aufgespalten (s. S. 32). Es gelingt dadurch, das dem betreffenden Alkaloid zugrunde liegende Kohlenstoffgerüst zu enthüllen.

Eine ähnliche Aufspaltung cyklischer Basen gelingt mit Hilfe von Phosphorhaloiden, die man auf Acidyleivate der betreffenden Verbindungen einwirken läßt (vgl. S. 20)¹⁾.

Ihrer chemischen Konstitution nach lassen sich die als Alkaloide in engerem Sinne definierten Verbindungen in folgende Gruppen einteilen:

1. Alkaloide der Pyridin- bzw. der Piperidin-Gruppe.
Coniin und andere Schierlingsalkaloide, Piperin, Arecolin
und andere Areca-Alkaloide.
Trigonellin, Nikotin usw.
2. Alkaloide der Pyrrolidin-Gruppe.
Atropin und andere Solanaceen-Alkaloide.
Kokain und andere Koka-Alkaloide.
3. Alkaloide der Chinolin-Gruppe.
Chinin und andere China-Alkaloide.
Strychnin, Brucin.
4. Alkaloide der Isochinolin-Gruppe.
Papaverin, Narkotin, Narcein, Laudanosin, Laudanin.
Hydrastin, Berberin.
5. Alkaloide der Phenanthren-Gruppe.
Morphium, Kodein, Thebain.
6. Alkaloide der Glyoxalin-Gruppe.
Pilocarpin.
7. Alkaloide der Purin-Gruppe.
Xanthin, Koffein, Theobromin, Theophyllin usw.

Gewisse Alkaloide lassen sich der einen wie der andern Gruppe zuteilen. Atropin und Kokain z. B., die sowohl einen Pyridin- als auch einen Pyrrolidinkern enthalten, könnten auch der Pyridin-Gruppe eingereiht werden.

¹⁾ Braun, B. 37 (1904) 2915, 3210, 3583, 3588. 38 (1905) 850, 2203, 3108.
39 (1906) 4110.

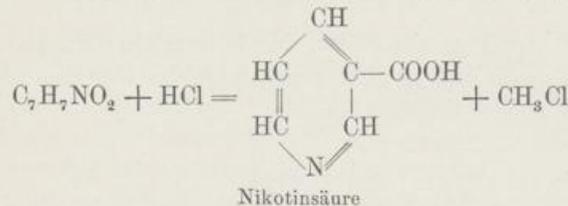
Semen Faeni graeci.

Trigonella Foenum graecum L. — Leguminosae — Papilionatae — Trifolieae.

Bestandteile: Trigonellin, Cholin, fettes Öl, Lecithin¹⁾.

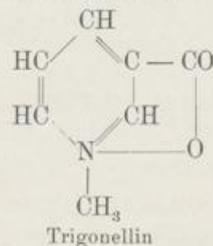
*Trigonellin*²⁾, C₇H₇NO₂, kristallisiert aus Alkohol in farblosen, flachen Prismen, welche beim Erhitzen auf 200° sich zersetzen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die Lösungen reagieren neutral.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 260—270° wird Trigonellin zerlegt in Chlormethyl und Nikotinsäure (β-Pyridinkarbonsäure):



Durch Einwirkung von Barythydrat bei 120° wird Methylamin gebildet.

Die Konstitution des Trigonellins entspricht der Formel



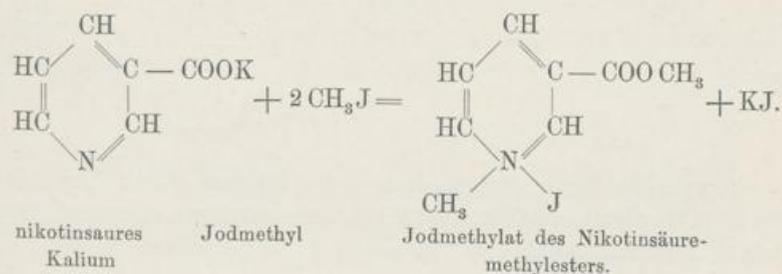
d. h. derjenigen des Methylbetaïns³⁾ der Nikotinsäure.

¹⁾ Außer den genannten Bestandteilen enthalten die Samen Schleim, Protein-
stoffe, Phytosterin. Das in Pflanzen weit verbreitete Phytosterin entspricht dem
tierischen Cholesterin, welches als einwertiger, einfach ungesättigter, zu den Terpenen
in Beziehung stehender Alkohol betrachtet wird. (Über Cholesterin vgl. Windaus,
Arch. d. Pharm. 246 (1908) 117.

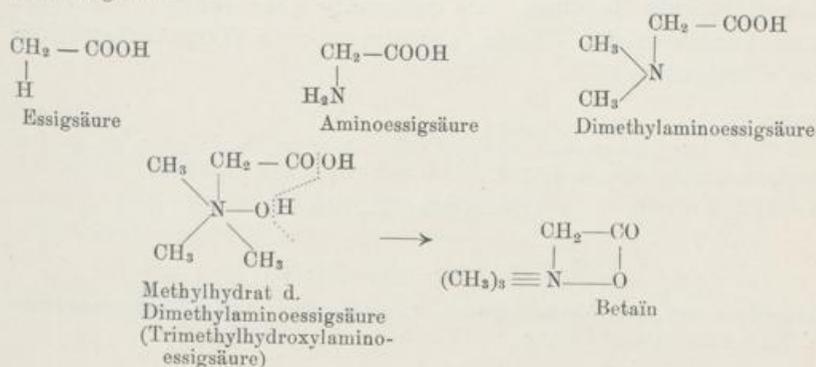
²⁾ Jahns, B. 18 (1885) 2518, 20 (1887) 2840. Trigonellin ist außer im
Bockshornsamens nachgewiesen worden in den Samen von *Pisum sativum*, *Cannabis*
sativa, *Avena sativa*, *Strophantus hispidus* und *Strophantus Kombé*, (Schulze
und Frankfurt, B. 27 (1894) 769. Thoms, B. 31 (1898) 207, 404.)

³⁾ Als Betaïne bezeichnet man innere Anhydride der Methylhydroxyd-
verbindung gewisser Säuren. Der Typus dieser Verbindungen ist das Betaïn (in

Synthetisch¹⁾ läßt sich Trigonellin gewinnen durch Erhitzen von nikotinsaurem Kalium²⁾ und Jodmethyl und darauffolgende Behandlung mit Silberoxyd:

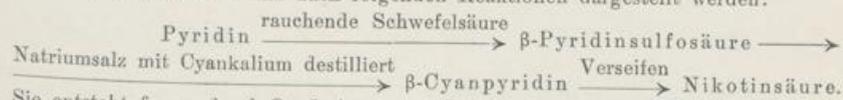


Beta vulgaris, Baumwollsaamen usw.), das Anhydrid des Methylhydrates der Dimethylaminoessigsäure:

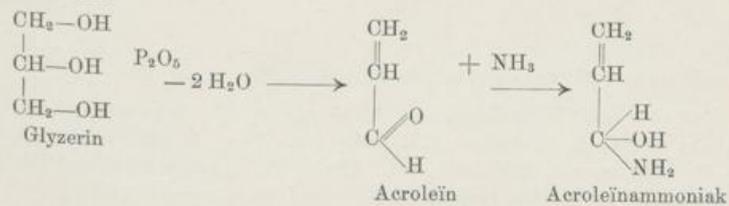


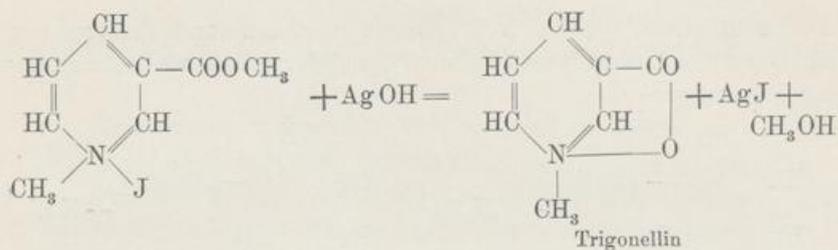
¹⁾ Hantzsch, B. 19 (1886) 31.

²⁾ Nikotinsäure kann nach folgenden Reaktionen dargestellt werden:



Sie entsteht ferner durch Oxydation von β -Picolin, das durch Erhitzen von Glycerin mit Phosphorpentoxyd und Acetamid oder Ammoniumphosphat dargestellt werden kann. (Hesekiel, B. 18 (1885) 3091.) Die Bildung des β -Picolins verläuft folgendermaßen

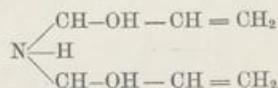




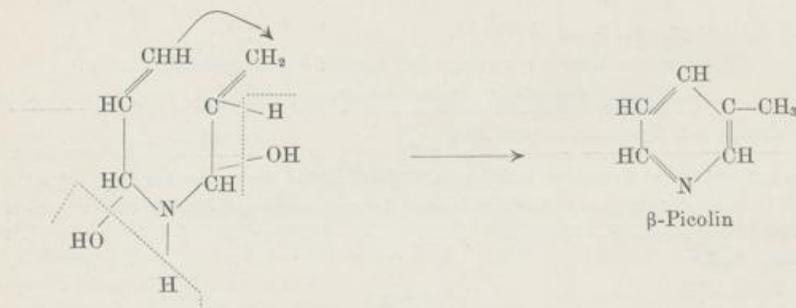
Trigonellin kann ferner dargestellt werden durch Oxydation eines Methylhydrates des Nikotins (Nikotinisomethylammoniumhydroxyd) mit Kaliumpermanganat¹⁾.

*Cholin*²⁾, C₅H₁₅NO₂, (Sinkalin, Bilineurin, Amanitin), ist eine nicht kristallisierbare, syrupöse, hygroskopische Substanz von stark alkalischer Reaktion. Als quaternäre Base bildet Cholin Salze unter Wasseraustritt. Seine Konstitution als Trimethoxyäthylammoniumhydroxyd

ein Molekül Acroleinammoniak vereinigt sich mit einem Molekül Acrolein zu dem hypothetischen Zwischenprodukt

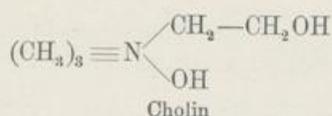


aus welchem sich unter Abspaltung von 2H₂O, Wanderung eines Wasserstoffatoms und Ringschluß β-Picolin bildet:

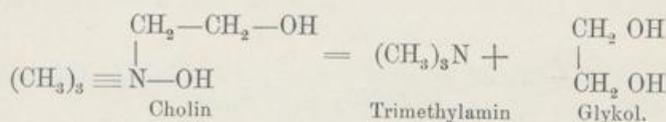


¹⁾ Pietet und Genequand, B. 30 (1897) 2122.

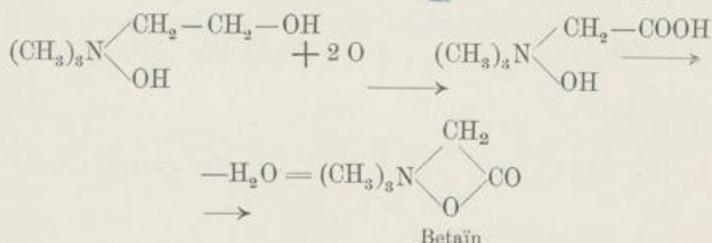
²⁾ Babo und Hirschbrunn, A. 84 (1852) 10. Schmiedeberg und Harnack, Chemisch. Centralbl. 1875, 629. Strecker, A. 123 (1862) 353; 148 (1848) 76. Struve, A. 330 (1904) 374. Cholin ist eine im Tier- und Pflanzenorganismus sehr verbreitete Verbindung.



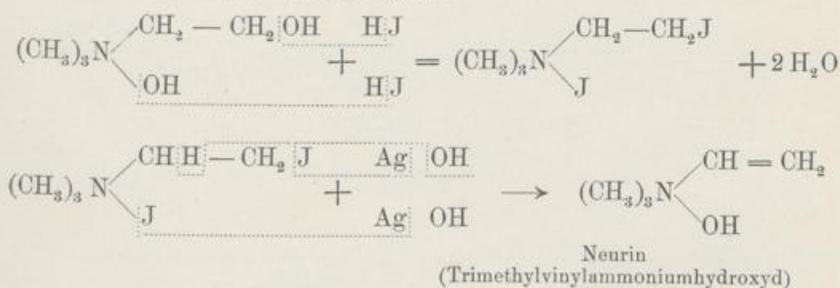
läßt sich aus den Spaltungsprodukten ableiten, welche eine konzentrierte wäßrige Lösung beim Kochen liefert:



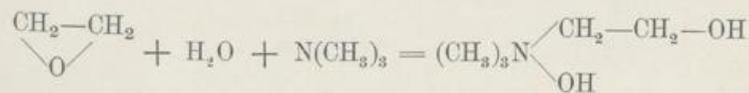
Durch Oxydation wird Cholin in Betaïn übergeführt¹⁾:



Durch Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht das Jodid und aus diesem durch feuchtes Silberoxyd Neurin, das, im Gegensatz zum unschädlichen Cholin, äußerst giftig ist:



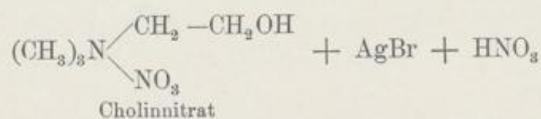
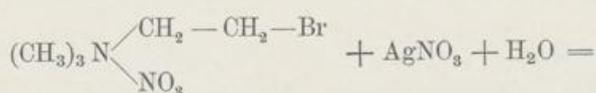
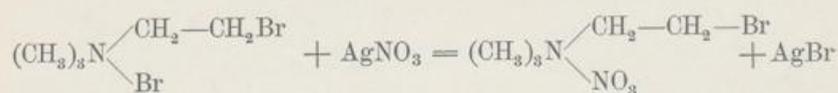
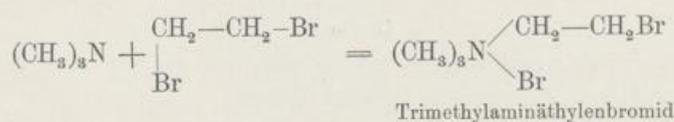
Synthetisch kann Cholin dargestellt werden durch Einwirkung von Trimethylamin auf eine konzentrierte wäßrige Lösung von Aethylenoxyd²⁾



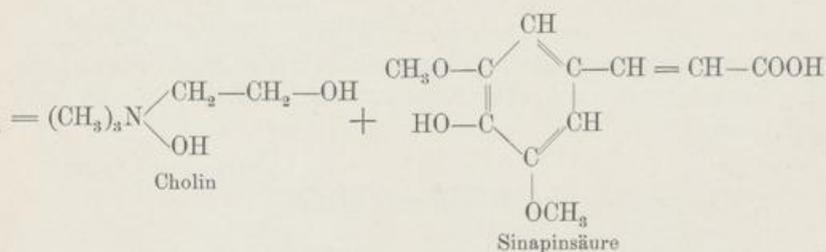
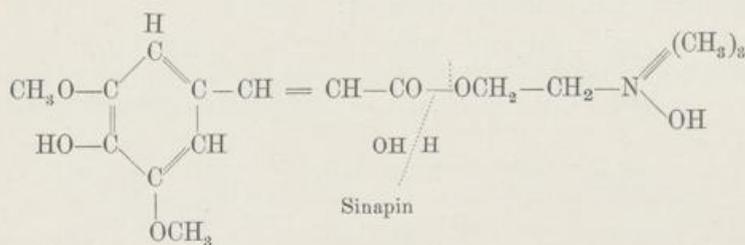
¹⁾ Liebreich, B. 2 (1869) 13.

²⁾ Würtz, Compt. rend. 65 (1867) 1015.

oder durch Behandlung des aus Trimethylamin und Aethylenbromid gebildeten Trimethylaminäthylenbromids mit Silbernitrat ¹⁾:



Cholin entsteht neben Sinapinsäure bei der Spaltung des Sinapins (s. b. Sem. Sinap.) durch wäßrige Alkalien:



¹⁾ Bode, A. 267 (1892) 273. Arch. Pharm. 229 (1891) 469.

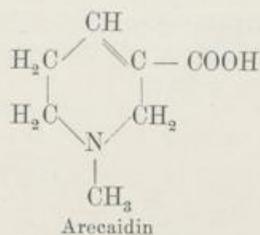
Beim Zerfall der im tierischen und pflanzlichen Organismus weitverbreiteten Lecithine¹⁾ entsteht ebenfalls Cholin.

Semen Arecae.

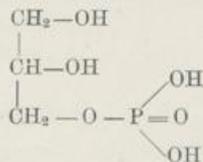
Areca Catechu L. — Palmae — Ceroxyloideae — Arecinae.

Bestandteile: Arecaidin, Arecolin, Guvacin, Arecain, Cholin (S. 10), Fett, Gerbstoff.

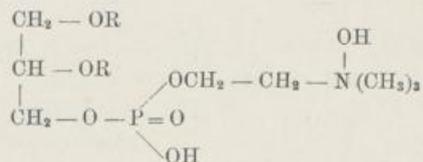
— *Arecaidin*²⁾, C₇H₁₁NO₂, bildet farblose Tafeln mit einem Mol. Kristallwasser, das bei 100° entweicht. Entwässert schmilzt es bei 223—224° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die konzentrierte wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Das Arecaidin besitzt die Struktur einer Methyltetrahydronikotinsäure:



¹⁾ Als Lecithin bezeichnet man die Ester der Glycerinphosphorsäure



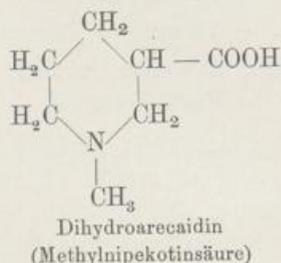
mit Fettsäuren (Stearin-, Palmitin-, Ölsäure) und Cholin. Die Lecithine sind nach folgendem Schema zusammengesetzt



wobei R die Radikale der genannten Fettsäuren bedeuten.

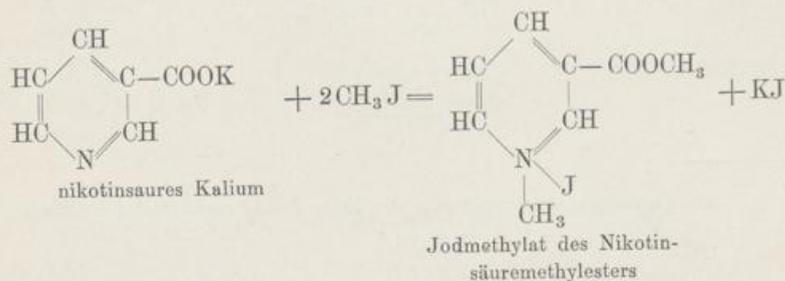
²⁾ Jahns, B. 21 (1888) 3404, B. 23 (1890) 2972, B. 24 (1891) 2615. Arch. Pharm. 229 (1891) 669.

Bei der Reduktion nimmt Arecaidin 2 Atome Wasserstoff auf und geht über in Dihydroarecaidin, das wie die Synthese ergibt als Methylpiperidin- β -kohlensäure (Methylnipekohlensäure)

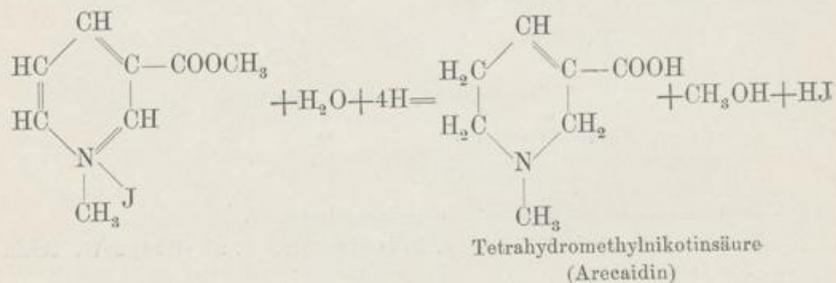


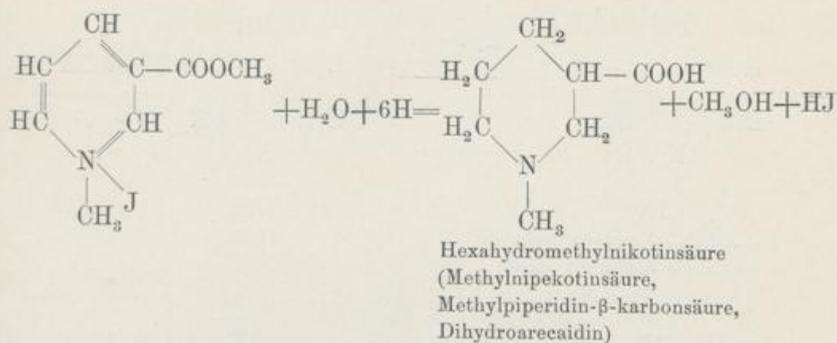
aufzufassen ist.

Die Synthese des Arecaidins geht vom Kaliumsalz der Nikohlensäure aus, das beim Behandeln mit Methyljodid das Jodmethylat des Nikohlensäuremethylresters liefert:



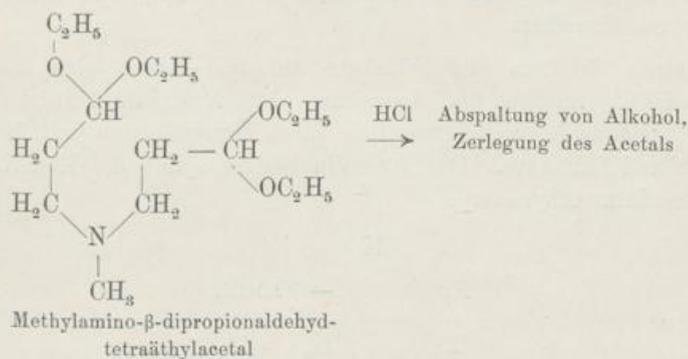
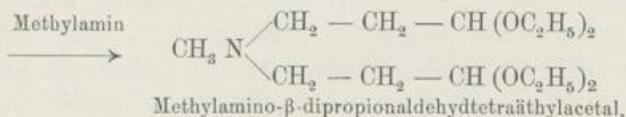
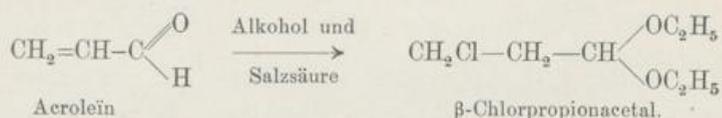
Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht unter gleichzeitiger Verseifung des Esters ein Gemenge von Hexahydromethylnikohlensäure und Tetrahydromethylnikohlensäure:





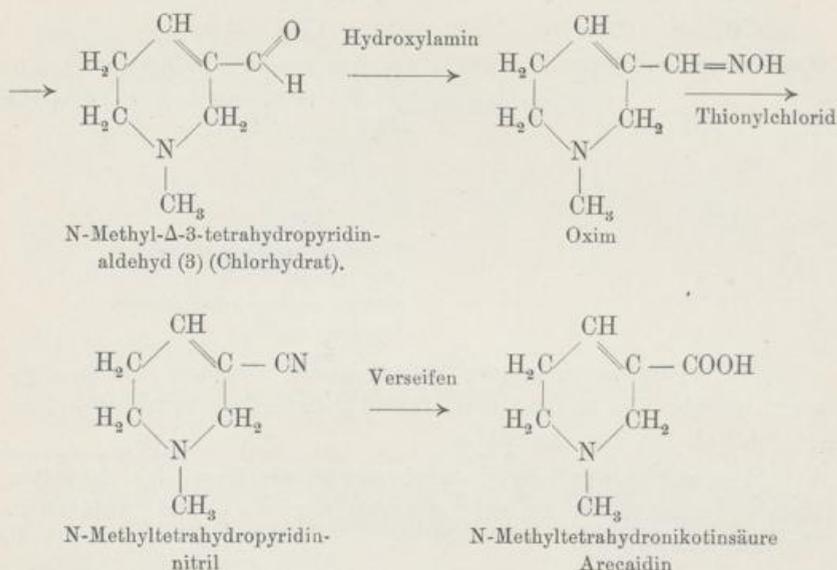
Die beiden Verbindungen können durch absoluten Alkohol getrennt werden. Die in absolutem Alkohol lösliche Tetrahydroverbindung ist identisch mit dem Arecaidin.

Eine andere Synthese¹⁾, durch welche die Lage der doppelten Bindung festgelegt wurde, geht aus vom Acrolein²⁾ und verläuft in folgenden Reaktionen:



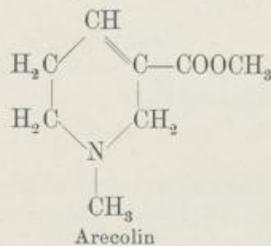
¹⁾ Wohl und Johnson, B. 40 (1907) 4712. Meyer, B. 41 (1908) 131. Chem. Centralbl. 1908, I, 652. Monatsh. f. Chemie 23 (1902) 22.

²⁾ Aus Glycerin und Borsäure.

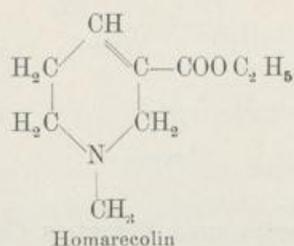


Arecolin, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$, bildet eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion. Es ist flüchtig, mit Wasserdampf destillierbar, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Der Siedepunkt liegt bei 209° . Die neutral reagierenden Salze sind leicht löslich, zum Teil zerfließlich, aber meist kristallisierbar. Da die übrigen Alkaloide der Areca-Nuß wirkungslos sind, so ist das Arecolin als der physiologisch wirksame Bestandteil der Droge anzusehen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf $150\text{--}160^\circ$ wird Arecolin zerlegt in Chlormethyl und Arecaidin. Aus Arecaidin läßt sich umgekehrt wieder Arecolin darstellen durch Esterifikation mit Methylalkohol und Salzsäure. Das Arecolin besitzt somit die Konstitution des Arecaidinmethylesters:



Durch Esterifikation des Arecaidins mit Äthylalkohol statt mit Methylalkohol entsteht das Homarecolin.

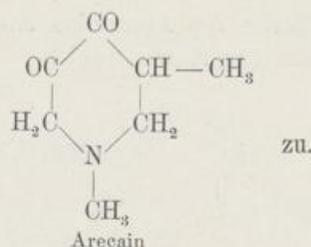


Guvacin, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$, (von Guvaca, altindische Bezeichnung der Arecapalme) scheint in einigen Handelssorten das Arecain zu vertreten. Es bildet kleine farblose, glänzende, luftbeständige Kristalle, die in Wasser leicht, in verdünntem Weingeist etwas schwerer löslich, in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol unlöslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Gegen 265° färbt sich Guvacin dunkel und schmilzt bei $271\text{--}272^\circ$ unter Zersetzung. Mit Säuren bildet es gut kristallisierende Salze von saurer Reaktion, die in Wasser und verdünntem Weingeist leicht, in starkem Alkohol schwer löslich sind. Die Konstitution



bedarf noch der Bestätigung.

— *Arecain*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, bildet farblose, luftbeständige Kristalle, die in Wasser und verdünntem Weingeist löslich, in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol unlöslich sind. Bei 100° verlieren sie ihr Kristallwasser und schmelzen unter Aufschäumen bei $213\text{--}214^\circ$. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Mit Säuren verbindet sich Arecain zu sauer reagierenden, kristallisierbaren Salzen. Arecain kann aus Guvacin dargestellt werden durch Methylierung, z. B. durch Erhitzen mit methylschwefelsaurem Kalium. Unter Zugrundelegung der für das Guvacin vorgeschlagenen Struktur, kommt dem Arecain die Konstitution

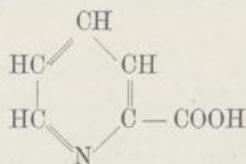


Herba und Fructus Conii.

Conium maculatum L. — Umbelliferae — Apioideae — Smyrnieae.
Bestandteile¹⁾: d-Coniin, Methylconiin, Conydrin, Pseudoconydrin,
γ-Conicein²⁾ Aepfelsäure, Kaffeesäure (in den Früchten)³⁾.

*d-Coniin*⁴⁾, C₈H₁₇N, ist eine farblose, fast geruchlose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche bei 165,7—165,9° (759 mm) siedet. Das spezifische Gewicht beträgt 0,8438 (19°), die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{19} = 15,7^\circ$. In der Kälte erstarrt das Coniin zu einer Kristallmasse, welche bei -2° schmilzt. In Wasser ist es wenig löslich (1:90), die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. In Alkohol ist es leicht löslich, ebenso in Äther und Aceton, weniger leicht in Chloroform.

Bei der Destillation des salzsauren Coniins mit Zinkstaub entsteht eine wasserstoffärmere Base, das Conydrin C₈H₁₁N⁵⁾, welche bei der Oxydation in α-Pyridinkarbonsäure (α-Picolinsäure)



¹⁾ Nach Modrakowsky (Polnisches Archiv f. biol. u. mediz. Wissenschaften, 1905, Bd. III) enthalten die Coniumfrüchte Hesperidin (s. b. Cort. Citri), vgl. Mitlacher, Sep.-Abdruck aus Zeitschr. des allg. oesterr. Apotheker-Vereins, 1908, S. 23.

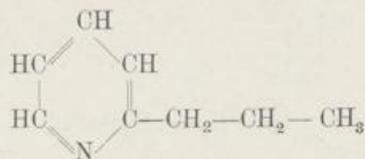
²⁾ Trennung der Coniumalkaloide, siehe Braun, B. 38 (1905) 3108.

³⁾ Hofmann, B. 17 (1884) 1922.

⁴⁾ Nach de Sanctis (Chem. Centralbl. 1895, I, 435) soll Coniin auch in *Sambucus nigra* enthalten sein. Giesecke, Arch. Pharm. [1] 20 (1827) 111. Geiger, Magazin f. Pharmazie 35, 72, 259. Liebig, Magazin f. Pharmazie 36, 159. Gerhardt, Comptes rend. 1849, 373. Semmler, B. 37 (1904) 2428.

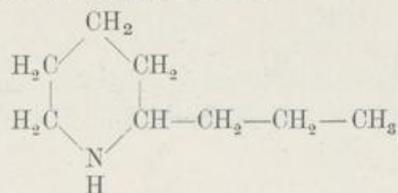
⁵⁾ Hofmann, B. 17 (1884) 825.

übergeht. Das Conyryn selbst, ein Homologes des Pyridins, besitzt die Struktur des α -Propylpyridins:



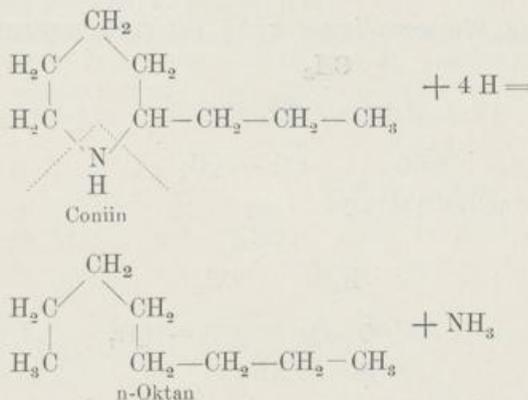
Conyryn = α -n-Propylpyridin

und das um 6 Wasserstoffatome reichere Coniin diejenige des Hexahydro- α -propylpyridins (α -Propylpiperidin):



Coniin,
Hexahydro- α -propylpyridin, α -Propylpiperidin.

Die Überführung des Coniins in das Conyryn gelingt auch durch Erhitzen des Coniins in Eisessiglösung mit essigsauerm Silber¹⁾. Das Conyryn läßt sich in Coniin zurückführen durch Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure²⁾. Bei weiterer Behandlung mit Jodwasserstoffsäure liefert das Coniin normales Oktan und Ammoniak³⁾:

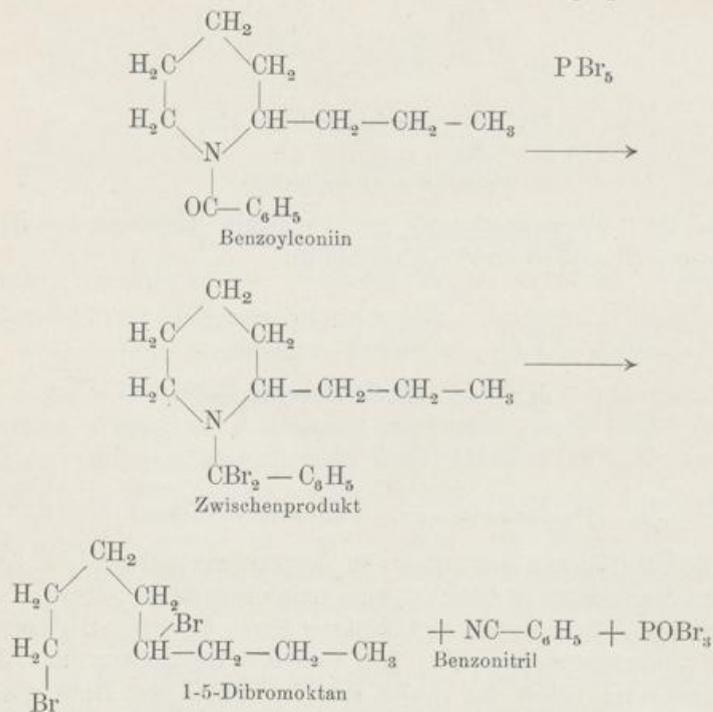


¹⁾ Tafel, B. 25 (1892) 1619.

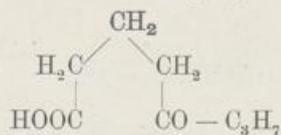
²⁾ Hofmann, B. 17 (1884) 831.

³⁾ Hofmann, B. 18 (1885) 13.

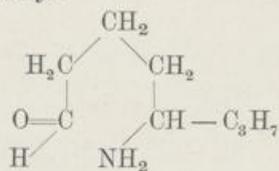
In ähnlicher Weise kann die Benzoylverbindung des Coniins durch Einwirkung von Bromphosphor zu Dibromoktan aufgespalten werden¹⁾:



Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd²⁾ liefert Butyrylbuttersäure



und Aminopropylvaleraldehyd

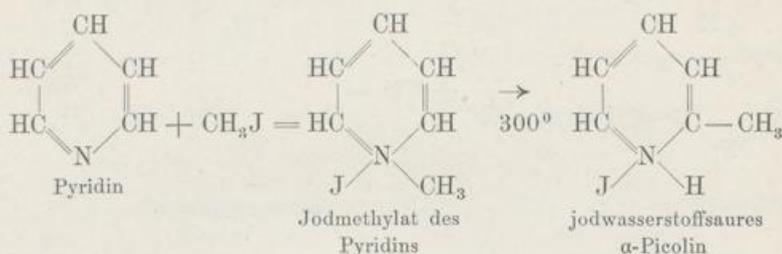


der durch Reduktion mit Zink und Salzsäure wieder in Coniin übergeführt werden kann.

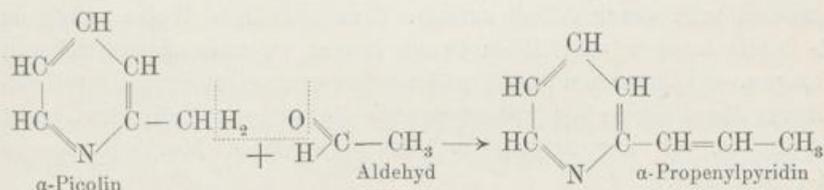
¹⁾ Braun und Schmitz, *B.* 39 (1906) 4365.

²⁾ Wolfenstein, *B.* 28 (1895) 1460.

Synthese¹⁾ des Coniins: Durch Erhitzen auf 300° wird das Jodmethyladditionsprodukt des Pyridins in das jodwasserstoffsäure α -Picolin übergeführt:

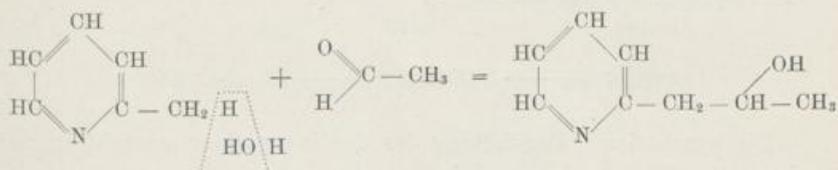


Das aus dem jodwasserstoffsäuren Salze freigemachte α -Picolin liefert, mit Paraldehyd auf 250—260° erhitzt, α -Propenylpyridin²⁾.

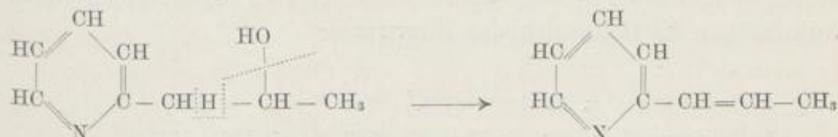


¹⁾ Ladenburg, **B. 19** (1886) 439, 2578, **B. 22** (1889) 1403, **B. 27** (1894) 3062, **B. 28** (1895) 163, 1991, **B. 30** (1897) 485.

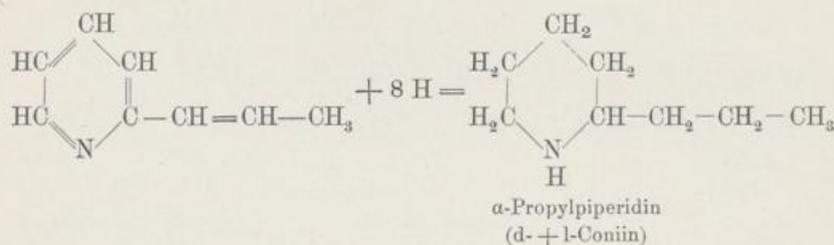
²⁾ α -Propenylpyridin kann auch auf folgende Weise dargestellt werden: (Ladenburg, **B. 39** (1906) 2488); α -Picolin wird mit Aldehyd und Wasser auf 150° erhitzt; es entsteht Methylpicolylalkin (in der Pyridinreihe bezeichnet man als Alkine oder Alkamine in der Seitenkette hydroxylierte Derivate),



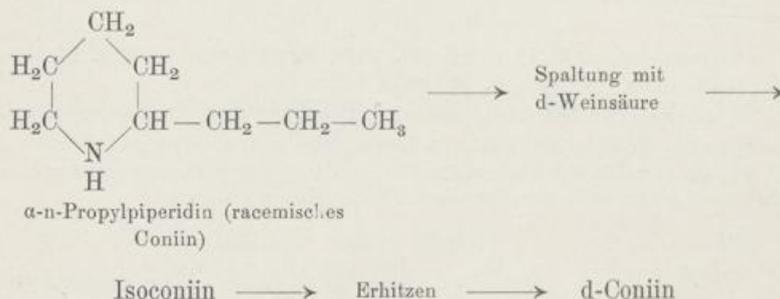
das durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure ein Molekül Wasser verliert und in Propenylpyridin übergeht:



Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht aus dem α -Propenylpyridin das α -Propylpiperidin d. h. inaktives, racemisches Coniin:



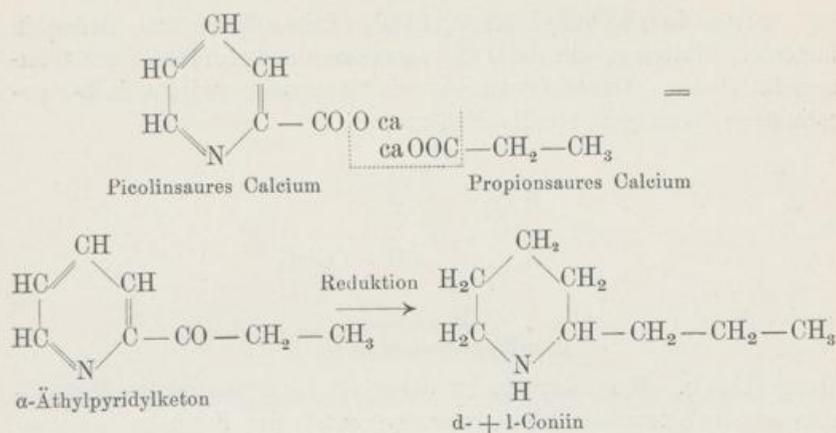
Die Spaltung des racemischen Coniins gelingt durch fraktionierte Kristallisation des Bitartrates. Das d- weinsaure d- Coniin scheidet sich aus der Lösung des rechtsweinsauren inaktiven Coniins zuerst aus und wird durch Alkali zerlegt. Das auf diese Weise erhaltene d- Coniin ist dem natürlichen Coniin isomer, es unterscheidet sich von ihm nur durch ein um ca. 4° größeres Drehungsvermögen. Durch Erhitzen dieses Isoconiins mit oder ohne Zusatz von Kalihydrat, geht es in das, mit der natürlichen Base vollkommen übereinstimmende d-Coniin über¹⁾:



Die synthetische Darstellung des Coniins gelingt auch²⁾ durch trockene Destillation eines molekularen Gemenges von propionsaurem und picolinsaurem Calcium, Reduktion des entstandenen α -Aethylpyridylketons zu inaktivem α -Propylpiperidin und Aktivierung desselben durch fraktionierte Kristallisation des Bitartrates:

¹⁾ Ladenburg, B. 39 (1906) 2486.

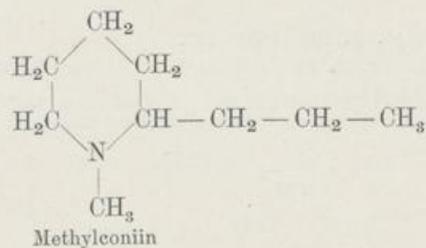
²⁾ Engler und Bauer, B. 24 (1891) 2530, B. 27 (1894) 1775.



— *Methylconiin*¹⁾, C₉H₁₉N, scheint in beiden optisch aktiven Modifikationen vorzukommen. Es bildet eine farblose, nach Coniin riechende Flüssigkeit.

Die linksdrehende Modifikation²⁾ siedet bei 175,6° (767 mm), besitzt das spez. Gewicht von 0,8349 (20°) und ein spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -81,92^\circ$. Die rechtsdrehende Modifikation³⁾ siedet bei 173—174° (767 mm), besitzt das spez. Gewicht von 0,8318 (24,3°) und ein spez. Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{24,3} = +81,33^\circ$.

Methylconiin kann dargestellt⁴⁾ werden durch Erhitzen von Coniin mit einer wäßrigen Lösung von methylschwefelsaurem Kalium auf 100°, es besitzt die Struktur:



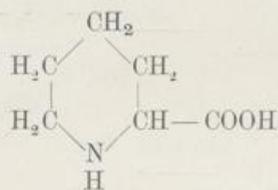
1) Kekulé und v. Planta, A. 89 (1854) 150, Braun, B. 38 (1905) 3110.

2) Ahrens, B. 35 (1902) 1331.

3) Wolfenstein, B. 27 (1894) 2614.

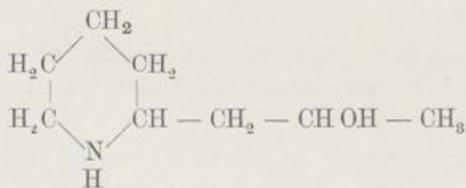
4) Passon, B. 24 (1891) 1678.

*Conydrin*¹⁾ (Conhydrin) C₈H₁₇ON kristallisiert aus Ather in farblosen Blättchen, die bei 118° schmelzen und bei 225—226° unzersetzt sieden. Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in α-Pipecolinsäure (hexahydrierte Picolinsäure)



α-Pipecolinsäure

übergeführt²⁾. Das Conydrin ist daher als α-Oxypropylpiperidin aufzufassen, und zwar als Pipecolylmethylalkin³⁾ der Formel:



Conydrin

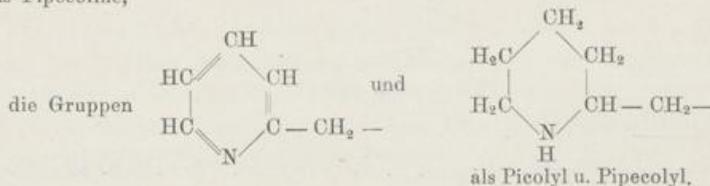
*Pseudoconydrin*⁴⁾ ist dem Conydrin sehr wahrscheinlich stereoisomer. Es bildet ein zerfließliches, kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 101—102° und Siedepunkt 229—231°. Es ist wie das Conydrin rechtsdrehend.

γ-*Conicein*⁵⁾, C₈H₁₅N, ist eine, bei 171—172° (746 mm) siedende, optisch inaktive Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren dunkel färbt.

¹⁾ Wertheim, A. 100 (1856) 328.

²⁾ Willstätter, B. 34 (1901) 3166. Löffler, B. 37 (1904) 1879, Chemiker Zeitg. 1907, No. 42, 543.

³⁾ Die den Picolinen entsprechenden Homologen des Piperidins bezeichnet man als Pipecoline,

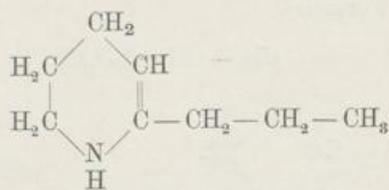


⁴⁾ Merck, B. 24 (1891) 1671.

⁵⁾ Wolfenstein, B. 28 (1895) 302. B. 29 (1896) 1956. v. Braun und Steindorff, B. 38 (1905) 3094.

Das spez. Gewicht beträgt 0,8825 (22,5°). Die Giftwirkung ist ungefähr 18 mal stärker als diejenige des Coniins.

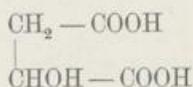
Es besitzt die Struktur



γ-Conicein
α, n-Propyltetrahydropyridin

und kann dargestellt werden aus Chlorconiin und aus Bromconiin durch Einwirkung von Alkali¹⁾.

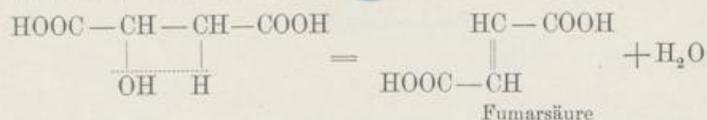
— *Aepfelsäure*, C₄H₆O₅, (Monooxybernsteinsäure) gehört zu den am meisten verbreiteten Pflanzensäuren. Sie besitzt die Struktur



und ist in den Pflanzen als linksdrehende Modifikation enthalten.

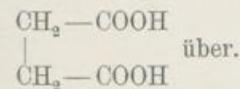
Sie bildet zerfließliche Nadeln vom Schmelzpunkt 100° und ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Äther wenig löslich.

Wird sie längere Zeit auf 140—150° erhitzt oder mit Natronlauge gekocht, so bildet sich *Fumarsäure*



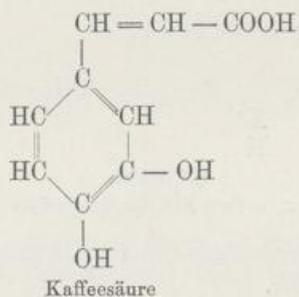
beim schnellen Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht *Maleinsäure-*

anhydrid $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CO} \\ || \\ \text{HC} - \text{CO} \end{array} \text{O}$; durch Reduktion geht sie in Bernsteinsäure

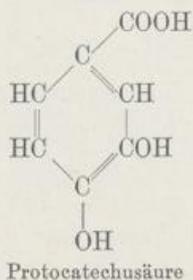


¹⁾ Hofmann, B. 18 (1885) 111. Lellmann, B. 22 (1889) 1001. Durch Wasserabspaltung aus Conhydrin und Pseudoconhydrin können verschiedene struktureisomere Coniceine dargestellt werden.

— *Kaffeesäure*, $C_6H_8O_4$, (3,4-Dioxyzimmtsäure) ist in zahlreichen Pflanzen aufgefunden worden¹⁾. Sie bildet glänzende strohgelbe, stark sauer reagierende Prismen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 213° und entspricht der Formel:



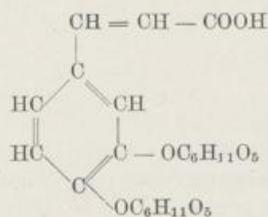
Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung grün, nach Zusatz von Natriumkarbonat rotviolett bis dunkelrot. Durch Salpetersäure entsteht Oxalsäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Protocatechusäure



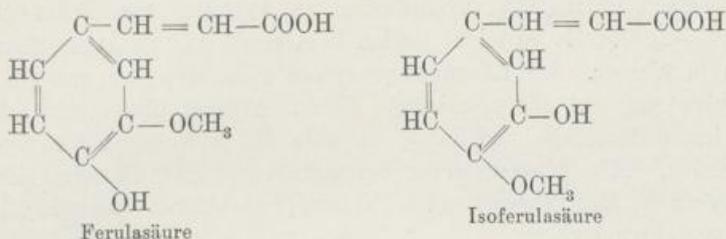
und Essigsäure.

¹⁾ Czapek, Biochemie der Pflanzen II, 561.

Kaffeesäure entsteht durch Spaltung der in den Samen, Blüten und Blättern von *Coffea arabica*, den Blättern von *Ilex paraguayensis*, den Samen von *Strychnos nux vomica* und in vielen andern Pflanzen enthaltenen sog. Kaffeegerbsäure. Die Kaffeegerbsäure wurde früher als Glykosid von der Formel

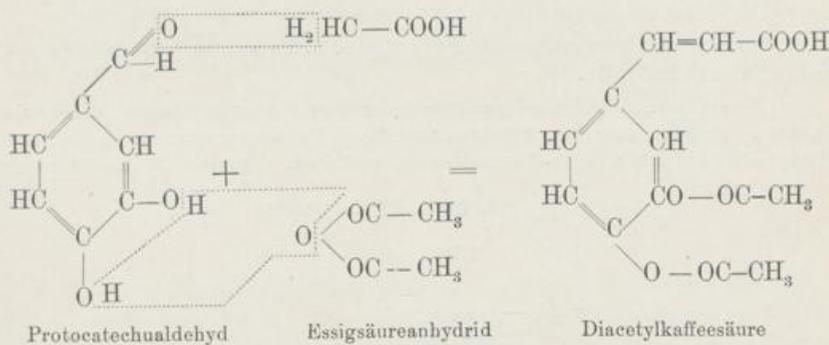


Durch Methylierung entstehen aus der Kaffeesäure die in der *Asa foetida* enthaltene Ferulasäure (Schmelzpunkt 169°) und die Isoferulasäure (Hesperitinsäure) (Schmelzpunkt 228°):



Letztere ist zuerst durch Spaltung des Glykosides Hesperidin (s. b. Cort. Citri) erhalten worden.

Synthetisch kann die Kaffeesäure dargestellt werden durch Erhitzen eines Gemisches von Protocatechualdehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Zerlegen der gebildeten Diacetylkaffeesäure mit Alkali:



aufgefaßt. Graf (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1077) konnte aus Kaffeegerbsäure keinen Zucker abspalten. Nach Untersuchungen von Gorter (A. 358 (1908) 327, A. 359 (1908) 217) ist die Kaffeegerbsäure kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Chlorogensäure (s. b. Coffea), Coffalsäure (s. b. Coffea) und andern Substanzen.

Piper nigrum und album.

Piper nigrum L. — Piperaceae.

Bestandteile¹⁾: Piperin, ätherisches Öl (enthält Phellandren), Harz.

— *Piperin*²⁾, C₁₇H₁₉NO₃, kristallisiert in Prismen vom Schmelzpunkt 128—129°. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Äther, fast unlöslich in Wasser. Die Lösungen reagieren nicht alkalisch und sind ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht. Piperin bildet nur mit konzentrierten Mineralsäuren Salze, die aber durch Wasser sofort zersetzt werden. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt Piperin eine gelbe, sofort in Rot übergehende Färbung, die durch Zusatz von Wasser verschwindet.

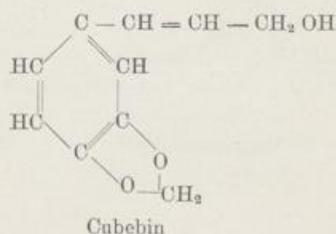
Durch Kochen mit alkoholischem Kali spaltet sich Piperin in Piperinsäure und Piperidin³⁾.

Die Piperinsäure⁴⁾, C₁₂H₁₀O₄, kristallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 216—217°; sie liefert bei der Oxydation Piperonal und Piperonylsäure:

¹⁾ Johnstone (Chem. News. 58 (1889) 233) glaubte als Bestandteil des Pfeffers auch Piperidin gefunden zu haben. Diese Angabe wurde von Kayser (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 10 (1904) 137) bestritten. Pietet und Court isolierten in neuester Zeit (B. 40 (1907) 3776) eine Base, die wahrscheinlich als ein C-Methylpyrrolin zu betrachten ist.

²⁾ Oerstedt, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Physik, 29 (1819) 80. Regnault, A. 24 (1837) 315.

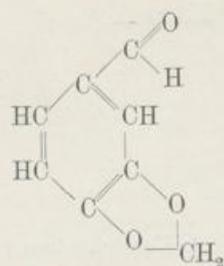
Piperin ist in zahlreichen Piperarten nachgewiesen worden (Czapek, Biochemie II, 282). Es fehlt aber den Früchten von Piper Cubeba, welche Cubebin, den Methylenäther des 3-4-Dioxy-Zimmtalkohols, enthalten, es besitzt die Konstitution:



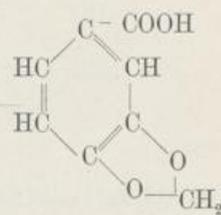
Über die Konstitution des Cubebins vgl. auch Mameli, Chem. Zeitg. 1908, No. 4; Pharmaz. Zeitg. 1908, No. 11, S. 109.

³⁾ Babo und Keller, Journ. f. prakt. Chemie 72 (1857) 53.

⁴⁾ Fittig, A. 152 (1869) 35, 56, 168 (1873) 93, 216 (1883) 171, 227 (1885) 31.

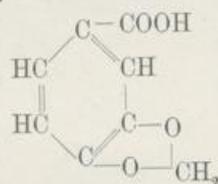


Piperonal

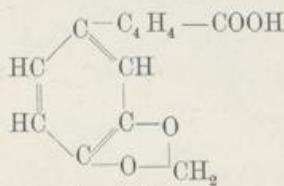


Piperonylsäure

Die Piperinsäure enthält im Vergleich zur Piperonylsäure die Gruppe C_4H_4 mehr. Diese Gruppe liegt zwischen Karboxyl und Benzolkern:



Piperonylsäure

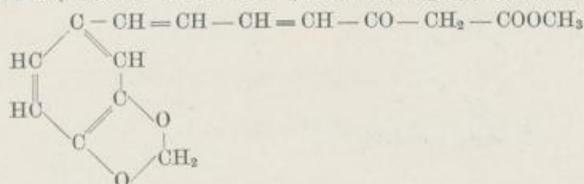


Piperinsäure

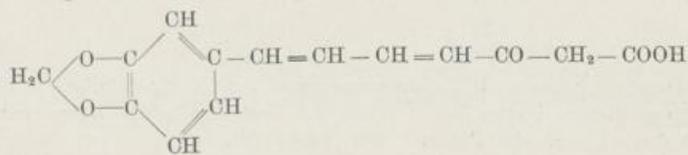
Für die Gruppe C_4H_4 ist die Struktur $—CH=CH—CH=CH—$ ermittelt worden ¹⁾, die Piperinsäure ²⁾ besitzt somit die Konstitution:

¹⁾ Regel, B. 20 (1887) 414.

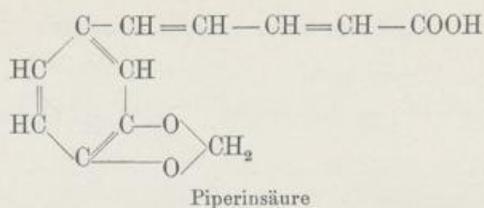
²⁾ In Beziehung zur Piperinsäure steht das Methysticin (prismat. Nadeln vom Schmelzpunkt 137°) aus der Wurzel von Piper methysticum (Kawa), welches nach Pomeranz (Monatsh. f. Chemie 10 (1889) 783) folgende Struktur besitzen soll:



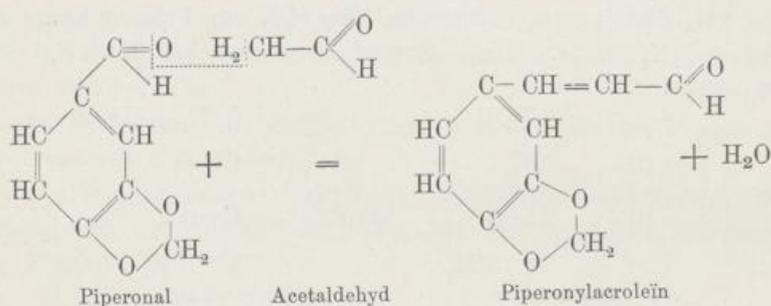
Durch Erhitzen mit Kalilauge wird es verseift, es entsteht Methysticinsäure, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (180°) oder beim Kochen mit verdünnten Säuren Kohlensäure abspaltet und in Methysticol (flache Prismen vom Schmelzpunkt 143°) übergeht:



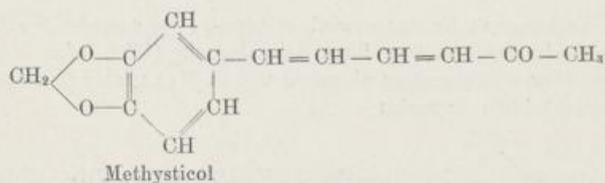
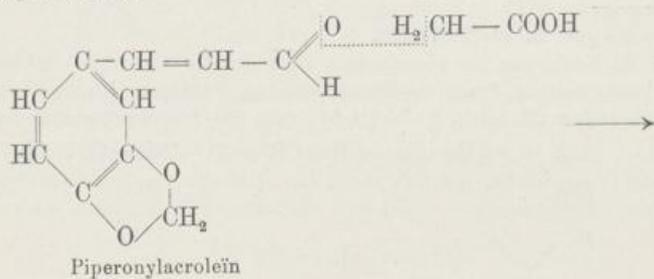
Methysticinsäure



Synthese¹⁾ der Piperinsäure: Durch Kondensation von Piperonal mit Acetaldehyd durch verdünnte Sodalösung entsteht Piperonylacrolein

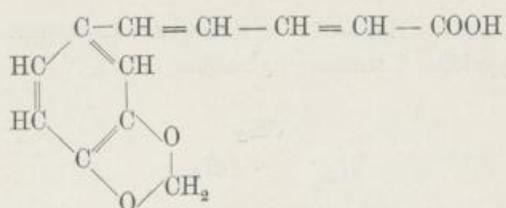


und aus diesem durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Piperinsäure:



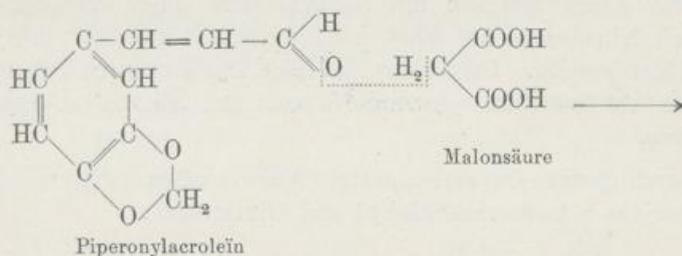
Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Methysticinsäure in Piperonal und Piperonylsäure übergeführt. (Über die Bestandteile der Kawawurzel vergl. Winzheimer. Arch. der Pharmac. 246 (1908) 338).

¹⁾ Ladenburg und Scholtz, B. 27 (1894) 2958.



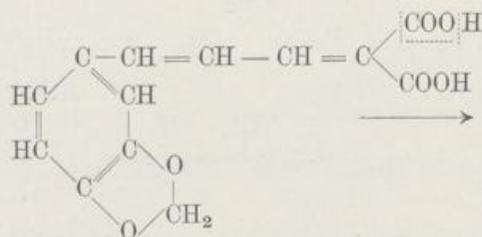
Piperinsäure

Auch durch Kondensation des Piperonylacroleins mit Malonsäure entsteht, indem sich aus der zuerst gebildeten Piperonylenmalonsäure Kohlensäure abspaltet, Piperinsäure¹⁾:

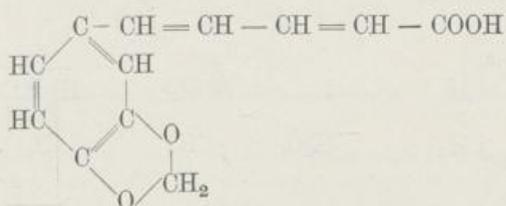


Piperonylacrolein

Malonsäure



Piperonylenmalonsäure

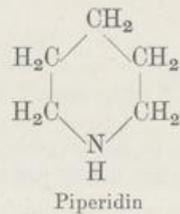


Piperinsäure

Piperidin, C₆H₁₁N, das basische Spaltungsprodukt des Piperins ist eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,88 (0°) und

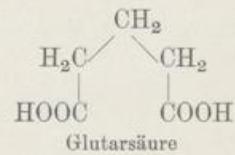
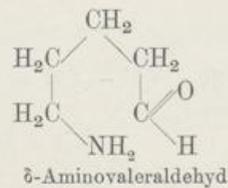
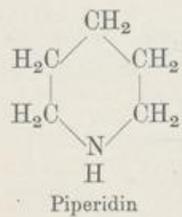
¹⁾ Scholtz, B. 28 (1895) 1187.

vom Siedepunkt 105°. Bei -17° erstarrt es. Es besitzt die Struktur des Hexahydropyridins (Pentamethylenimid)

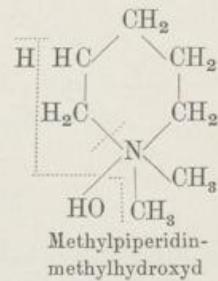
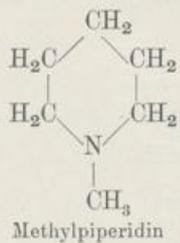
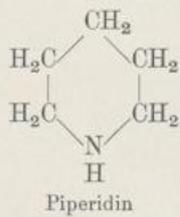


und kann durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Arsensäure auf 300° , mit Nitrobenzol auf 250° , mit Silberacetat auf 180° in Pyridin übergeführt werden. Umgekehrt läßt sich Pyridin durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure oder mit Natrium und Alkohol zu Piperidin reduzieren.

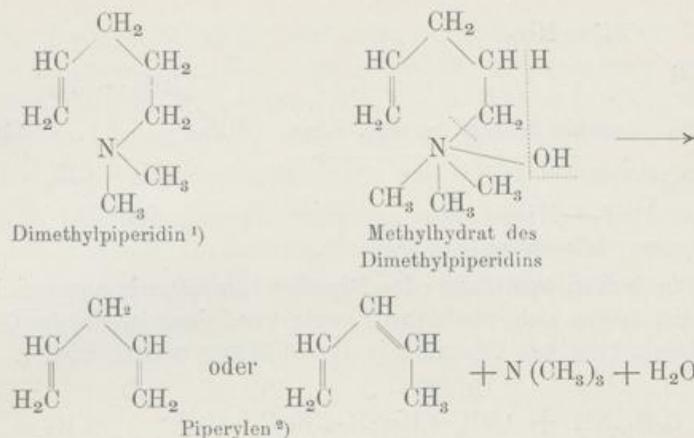
Durch gewisse Oxydationsmittel (Wasserstoffsperoxyd¹⁾) entsteht aus Piperidin δ -Aminovaleraldehyd und Glutarsäure:



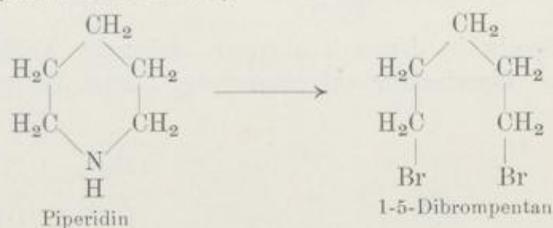
Erschöpfende Methylierung (vgl. S. 7) führt zu Piperylen (α -Methylbutadien):



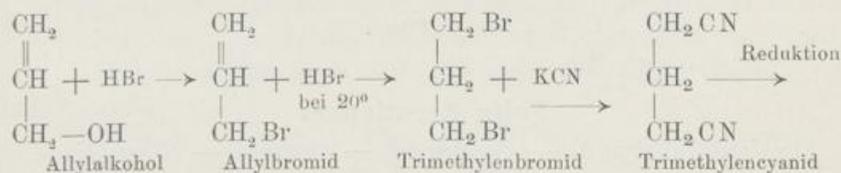
¹⁾ Wolfenstein, B. 25 (1892) 2777.



Durch Benzoylierung und Behandlung mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid läßt sich Piperidin in 1-5-Dichlor- bzw. 1-5-Dibrompentan überführen ³⁾:



Synthetisch ⁴⁾ kann Piperidin durch folgende Reaktionen erhalten werden:



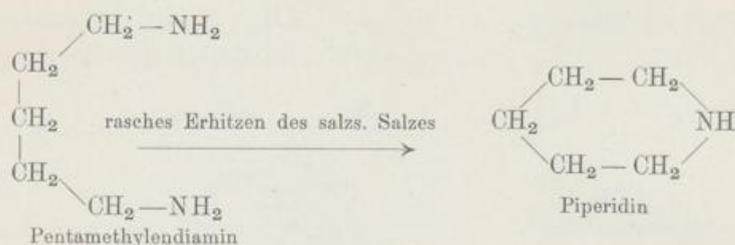
¹⁾ Der Name „Dimethylpiperidin“ ist die Folge einer unrichtigen Vorstellung über die Konstitution. Die Verbindung ist richtiger zu bezeichnen als Δ_4 -Pentenyl-dimethylamin oder als Butallylkarbindimethylamin, vgl. J. Schmidt, Lehrbuch der organ. Chemie, Stuttgart 1906, S. 525 u. 604.

²⁾ Thiele, B. 33 (1900) 666.

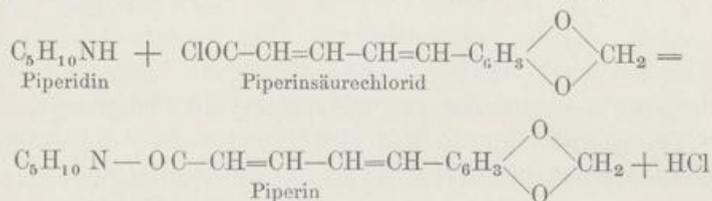
³⁾ Braun, B. 37 (1904) 3588. Die beiden Halogenatome werden bei der Behandlung mit Cyankalium durch die Cyangruppen ersetzt; das entstandene Dicyanid liefert beim Verseifen Pimelinsäure.

⁴⁾ Ladenburg, B. 18 (1885) 2956, 3100.

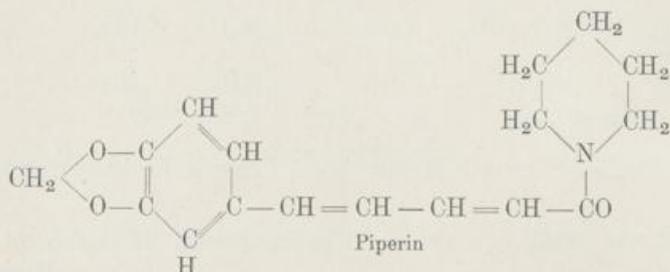
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.



Die beiden Spaltlinge des Piperins, die Piperinsäure und das Piperidin, lassen sich wieder zu Piperin vereinigen, wenn das Chlorid der Piperinsäure mit Piperidin in Benzollösung erhitzt wird¹⁾:



Das Piperin ist demnach als eine amidartige Verbindung von Piperidin und Piperinsäure aufzufassen und besitzt die Struktur:



Folia Nicotianae.

Nicotiana Tabacum L. — Solanaceae — Cestreae — Nicotianinae.
Bestandteile²⁾: Nikotin, Nikotein, Nikotimin, Nikotellin, Pyrrolidin, N-Methylpyrrolin, Aepfelsäure (s. S. 25), Zitronensäure.

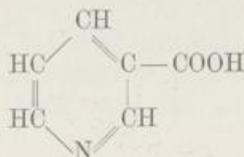
— Nikotin, C₁₀H₁₄N₂, ist eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, welche bei — 30° noch nicht erstarrt und bei 246° (730 mm)

¹⁾ Rügheimer, B. 15 (1892) 1390.

²⁾ Vauquelin, Annal. chim. Tome 71 (1809) 139. Posselt u. Reimann, Geigers Magaz. Pharm. 24 (1828) 138. Melsens, A. 49 (1844) 353. Barral, Ann. chim. phys. (3) Tome 20 (1817) 345. Pietet, Arch. d. Pharm. 1906, 375. Pietet und Court, B. 40 (1907) 3771.

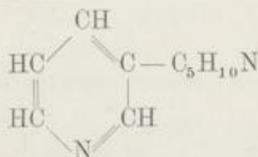
siedet. Das spez. Gewicht beträgt bei 15° 1,01, es steigt bei Wasserzusatz und erreicht bei einem Gehalt von 33,3% Wasser sein Maximum von 1,04. Nikotin ist hygroskopisch und in Wasser sowie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die freie Base ist linksdrehend ($[\alpha]_D^{20} = -166,39^\circ$), die Salze sind rechtsdrehend. Die optische Aktivität geht aber verloren, wenn eine wäßrige Lösung des Hydrochlorids oder des Sulfates 40 Stunden lang auf 200° erhitzt wird.

Durch Oxydation mit Chromsäure¹⁾ geht Nikotin in Nikotinsäure (β -Pyridinkarbonsäure)



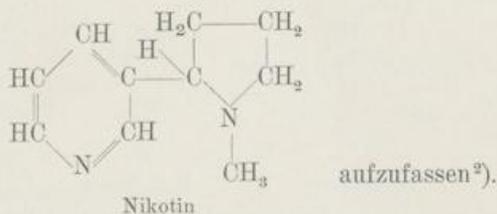
Nicotinsäure

über, es ist daher als Pyridinderivat zu betrachten, das in der β -Stellung die Gruppe $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ enthält:



Nikotin

Durch Einwirkung von Brom entstehen aus Nikotin Dibromkotin C₁₀H₁₀Br₂N₂O und Dibromkotonin C₁₀H₁₀Br₂N₂O₂. Die Zersetzungsprodukte, welche diese Verbindungen mit Alkalien liefern, gaben den Anlaß, das Nikotin als ein Kondensationsprodukt von Pyridin mit Methylpyrrolidin, d. h. als 1-Methyl-2- β -Pyridylpyrrolidin von der Formel



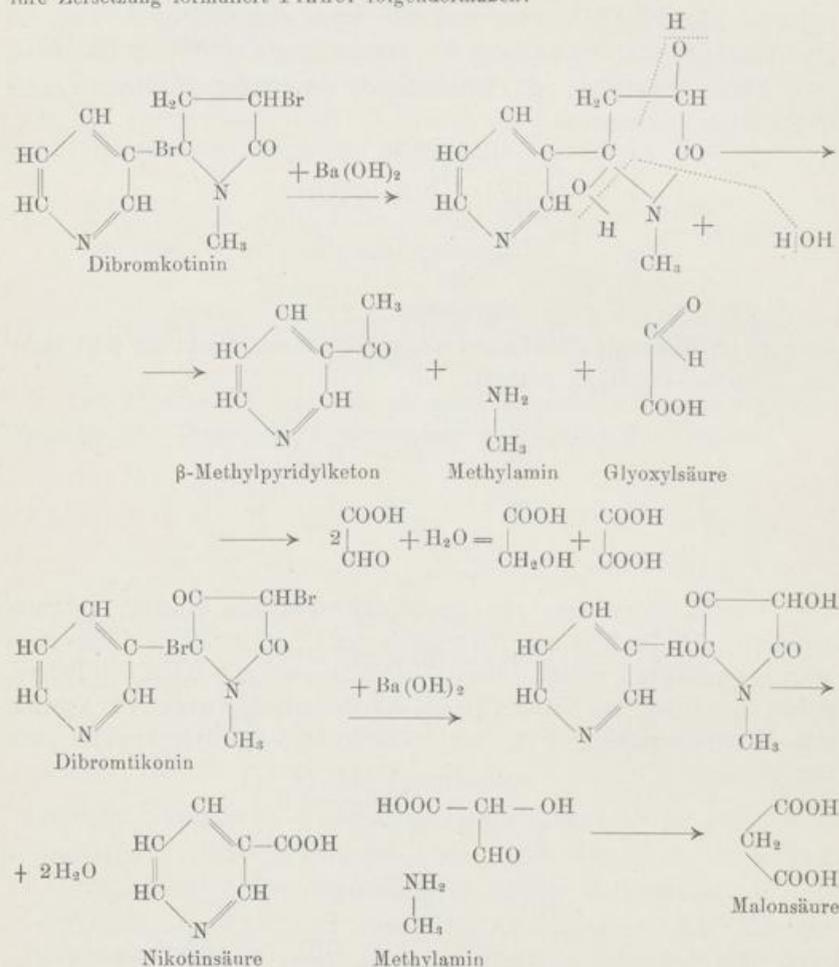
¹⁾ Huber, A. 141 (1867) 271.

²⁾ Pinner, B. 28, (1893), 292.

Aus dem Dibromkotin entsteht: Methylamin, Oxalsäure und die Verbindung C₇H₇NO wahrscheinlich β -Methylpyridylketon. Aus dem Dibromkotonin entstehen:

Durch schwache Oxydationsmittel wie Ferricyankalium¹⁾, Silberoxyd²⁾ oder Silberacetat³⁾ geht Nikotin unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen über in Nikotyryn,

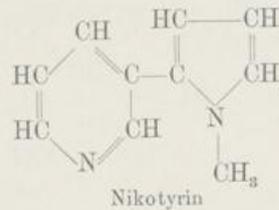
Methylamin, Malonsäure, Nikotinsäure. Die Konstitution dieser Verbindungen und ihre Zersetzung formuliert Pinner folgendermaßen:



¹⁾ Cahours und Etard, Compt. rend. 90 (1880) 275, 92 (1881) 1079.

²⁾ Blau, B. 27 (1894) 2535. Pictet (B. 33 (1905) 1951) hat nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Nikotin außer Nikotyryn als Hauptprodukt, wenigstens noch drei andere Körper entstehen, u. a. auch N-Methylpyrrolidin.

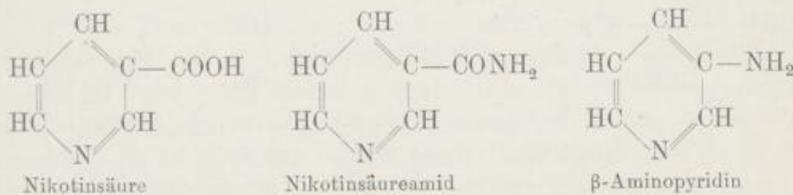
³⁾ Tafel, B. 25 (1892) 1619.



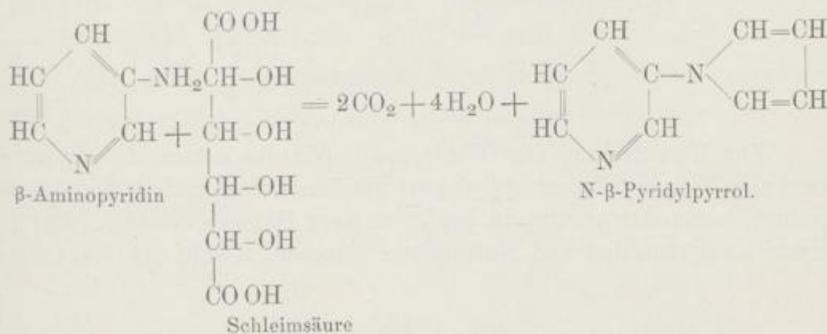
eine farblose ölige, optisch inaktive Flüssigkeit vom Siedepunkt 281°.

Die Synthese¹⁾ des Nikotins zerfällt in folgende drei Abschnitte: Synthese des Nikotyryns, Umwandlung des Nikotyryns in inaktives Nikotin durch Reduktion, Spaltung des inaktiven Nikotins.

Zur Darstellung des Nikotyryns²⁾ wird Nikotinsäure über das Nikotinsäure-Amid mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion³⁾ in β -Aminopyridin übergeführt:



Durch Erhitzen des β -Aminopyridins mit Schleimsäure entsteht N- β -Pyridylpyrrol, das sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur (Destillation durch schwach glühende Röhren) in α - β -Pyridylpyrrol umlagert:

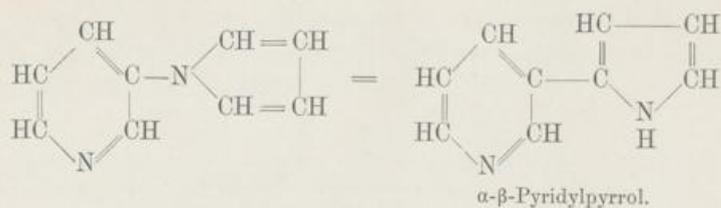


¹⁾ Pietet und Rotschy, B. 37 (1904) 1225.

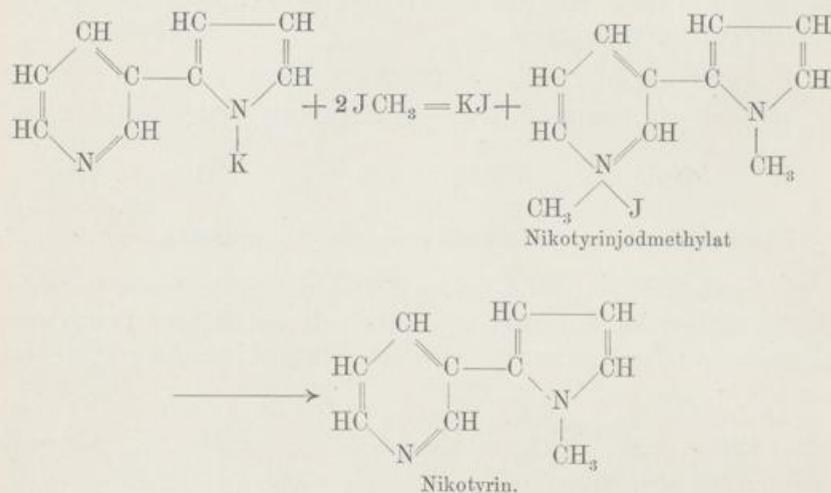
²⁾ Pietet und Crepieux, B. 28 (1895) 1905. 31 (1898) 2018.

³⁾ R - CONH₂ + Br₂ + KOH = R - CONHBr + KBr + H₂O.

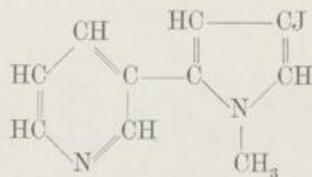
R - CONHBr + 3 KOH = R - NH₂ + KBr + K₂CO₃ + H₂O.



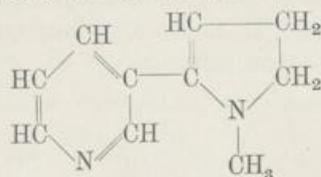
Das Kalisalz des α-β-Pyridylpyrrols liefert mit Jodmethyl ein Jodmethylat, das mit dem Jodmethylat des Nikotyrens identisch ist. Destillation mit Kalk entzieht ein Molekül Jodmethyl und führt es in Nikotyren über:



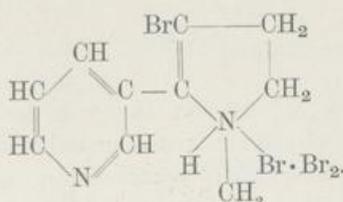
Zur Umwandlung des Nikotyrens in Nikotin müssen dem Pyrrolkern vier Wasserstoffatome angelagert werden. Diese partielle Reduktion gelingt, wenn man vorerst in den Pyrrolkern Halogen einführt. Durch Einwirkung von Jod und Natronlauge entsteht Monojodnikotyren,



das durch Zinn und Salzsäure zu Dihydronikotyrim¹⁾



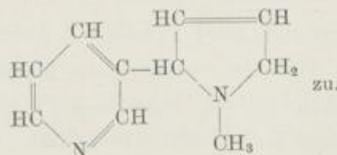
reduziert wird. Mit Brom behandelt, liefert das Dihydronikotyrim ein Perbromid,



das sich mit Zinn und Salzsäure weiter zu Tetrahydronikotyrim reduzieren läßt. Diese Verbindung stellt das optisch inaktive Nikotin dar; sie läßt sich in die beiden optisch aktiven Modifikationen zerlegen durch Behandlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Rechts-Weinsäure. Es scheiden sich rechtsdrehende Kristalle des Rechts-Bitartrates des Links-Nikotins aus, welche bei der Zerlegung mit Alkali eine linksdrehende, mit dem natürlichen Nikotin identische Base liefern²⁾.

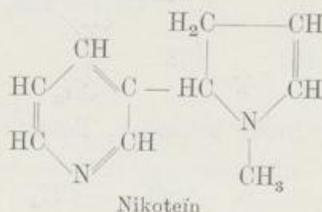
Nikoteïn, $C_{10}H_{12}N_2$, ist wie das Nikotin eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischt und bei -80° noch nicht fest wird. Der Geruch erinnert an Petersilie, der Siedepunkt liegt bei $266-267^\circ$; das spez. Gewicht beträgt 1,077 (bei 12°), das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{17} = -46^\circ$. Die Salze des Nikoteïns sind wie die Base selbst linksdrehend.

¹⁾ Nach Pictet (Arch. d. Pharm. 1906, 386) kommt dem Dihydronikotyrim vielleicht die Struktur:



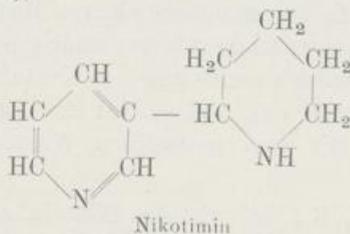
²⁾ Das Rechts-Nikotin stimmt in bezug auf Siedepunkt und spez. Gewicht mit l-Nikotin überein. Das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +163,7^\circ$. Es ist ungefähr zweimal weniger giftig als das Links-Nikotin.

Durch Erhitzen der wäßrigen Lösung mit Silberoxyd tritt Isomerisation des Nikoteins ein, indem Dihydrornikotyryrin entsteht. Dem Nikotein selbst wird die Konstitution



zugeschrieben.

Nikotimin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist ein Isomeres des Nikotins und demselben in Geruch und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich. In seinen chemischen Eigenschaften unterscheidet es sich dagegen als sekundäre Base deutlich vom Nikotin (ditertiäre Base). Es besitzt wahrscheinlich die Konstitution eines Piperidylpyridins (hexahydrogenisiertes Dipyridyl),



diejenige also, welche man früher dem Nikotin zuschrieb.

Nikotellin, $C_{10}H_8N_2$, bildet kleine weiße prismatische Nadeln, welche bei 147—148° schmelzen. Siedepunkt ca. 300°. Es ist wenig löslich in Wasser und in Äther. Die wäßrige Lösung ist gegen Lackmus neutral. Von den Tabakalkaloiden ist es das einzige, welches ein in Wasser wenig lösliches Bichromat liefert.

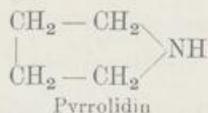
In seinen Eigenschaften nähert es sich den Dipyridinen, ist jedoch mit keinem der bis jetzt bekannten Dipyridinen identisch.

— *Pyrrolidin*¹⁾, C_4H_9N , ist eine farblose, leicht bewegliche alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche bei 87—88° siedet, piperidinartigen Geruch besitzt und mit Wasser mischbar ist. Das Platinsalz

¹⁾ Ciamician und Magnaghi, **B. 18** (1885) 2079. Ladenburg, **B. 19** (1886) 782; **20** (1887) 442, 2215. Ciamician und Piccinini, **B. 30** (1897) 1790. Gabriel, **B. 24** (1891) 3231.

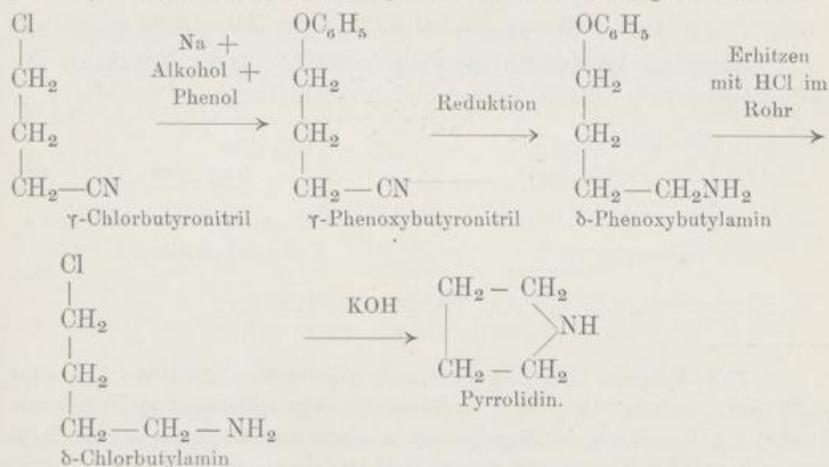
(C₄H₉NHCl)₂ PtCl₄ bildet orangegelbe Prismen, welche bei 199° unter Zersetzung schmelzen; das Goldsalz, C₄H₉NHClAuCl₃, kristallisiert in hellgelben Blättchen, die unter Zersetzung bei 206° schmelzen.

Die Konstitution des Pyrrolidins entspricht der Formel:

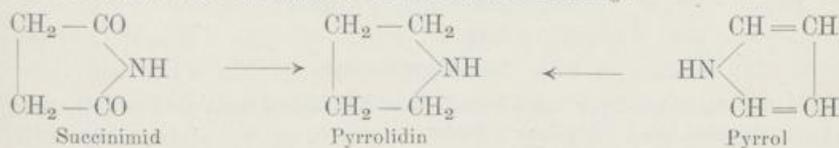


Pyrrolidin
(Tetramethylenimid) (Tetrahydropyrrol.)

Synthetisch ist es nach folgenden Reaktionen dargestellt worden:



Es entsteht außerdem durch Reduktion des Pyrrols mit Jodwasserstoff und Phosphor oder mit reduziertem Nickel und des Succinimids mit Natrium in alkoholischer Lösung:



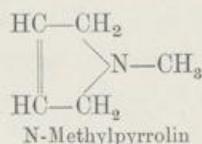
Ferner aus salzsaurem Ornithin (α - δ -Diaminoveriersäure) bei der trockenen Destillation¹⁾.

N-Methylpyrrolin²⁾, C₅H₉N, ist eine farblose, stark alkalische, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit, welche bei

¹⁾ Schulze und Winterstein, B. 32 (1899) 3191.

²⁾ Ciamician und Dennstedt, B. 16 (1883) 1541. Ciamician und Magnaghi, B. 18 (1885) 725. Ciamician und Piccinini, B. 30 (1897) 1790

79—80° siedet und einen an die Alkoholbasen der Fettreihe erinnernden Geruch besitzt. Seine Formel ist:



Das Goldsalz, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NHCl Au Cl}_3$, bildet gelbe, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 190—192°, das Platinsalz $(\text{C}_5\text{H}_9\text{NHCl})_2 \text{Pt Cl}_4$ bildet orangefarbene Nadeln, das Pikrolonat kristallisiert in gelben, sternförmig gruppierten Prismen, die bei 222° unter Zersetzung schmelzen.

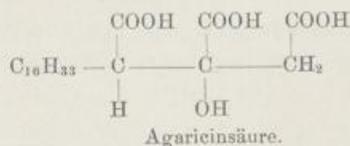
Synthetisch ist N-Methylpyrrolin erhältlich durch Reduktion des N-Methylpyrrols¹⁾ mittels Zinkstaub und Salzsäure:



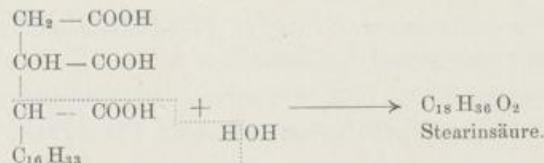
— Zitronensäure²⁾, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Oxytrikarballylsäure:

¹⁾ N-Methylpyrrol kann dargestellt werden durch Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrrolkalium oder durch trockene Destillation von schleimsaurem Methylamin.

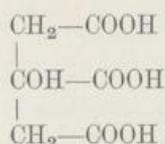
²⁾ Ein Homologes der Zitronensäure scheint die im Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis* Fries) enthaltene Agaricinsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, zu sein. Ihre Konstitution entspricht sehr wahrscheinlich der Formel:



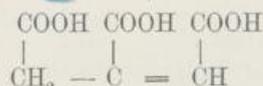
Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali liefert Agaricinsäure Stearinsäure, daneben wird Essigsäure gebildet:



Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure entsteht Heptdecylmethylketon, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CO}-\text{CH}_3$, das von Krafft (B. 12 (1879) 1672) synthetisch dargestellt worden ist. (Thoms und Vogelsang, A. 357 (1907) 145.)

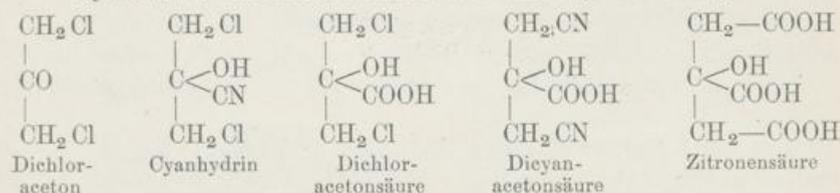


ist eine der allerverbreitesten Pflanzensäuren¹⁾. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 153°. Beim Erhitzen über 150° geht die Zitronensäure in Akonitsäure,



eine ebenfalls sehr verbreitete Pflanzensäure über.

Synthetisch entsteht Zitronensäure auf folgendem Weg:



Folia und Radix Belladonnae.

Atropa Belladonnae L. — Solanaceae — Solaneae.

Bestandteile der Blätter: Atropin, Hyoscyamin, Belladonnin, Asparagin, Chrysatropasäure. Bestandteile der Wurzel: Atropin, Hyoscyamin, Atropamin, Scopolamin (s. S. 57).

— *Atropin*²⁾, C₁₇H₂₃NO₃, kristallisiert in Prismen vom Schmelzpunkt 115—116°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, weniger leicht in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösungen reagieren alkalisch und schmecken widerlich bitter und scharf. Atropin ist optisch inaktiv. Es stellt die racemische Modifikation des Hyoscyamins dar und entsteht leicht aus Hyoscyamin³⁾ (vgl. S. 53).

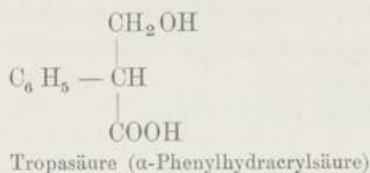
¹⁾ Vgl. Czapek, Biochemie II, 436.

²⁾ Mein, A. 6 (1833) 67. Geiger & Hesse, A. 5 (1833) 43, 6 (1833) 44, 7 (1833) 269.

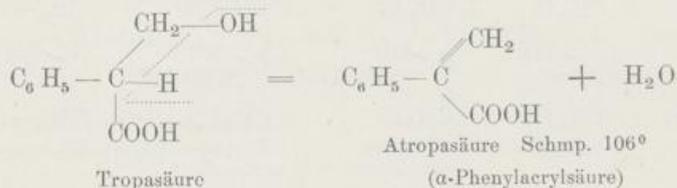
³⁾ Die Leichtigkeit, mit welcher sich Hyoscyamin in Atropin verwandelt, läßt es zweifelhaft erscheinen, ob das Atropin in der Pflanze präformiert ist oder ob es erst bei der Verarbeitung aus Hyoscyamin durch Racemisierung entsteht. (Vgl. Will, B. 21 (1888) 1717, 2777. Schmidt und Schütte, Archiv d. Ph. 229 (1891) 492. Schlotterbeck, Amerik. J. Pharm. 75 (1903) 454.

Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren zerfällt Atropin in inaktive Tropasäure und Tropin¹⁾.

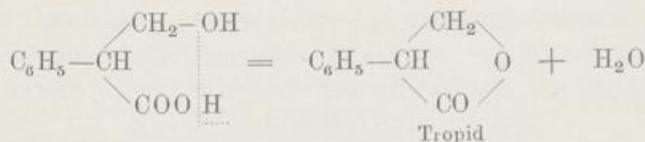
Tropasäure, C₉H₁₀O₃, kristallisiert in Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 117—118°. Sie besitzt die Struktur:



Beim Kochen mit Barytwasser verliert sie ein Molekül Wasser und geht über in Atropasäure:

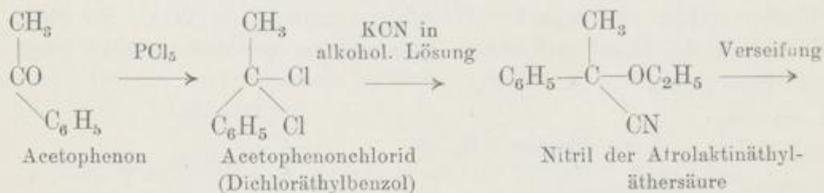


Durch Erhitzen der Säure für sich entsteht Tropid:



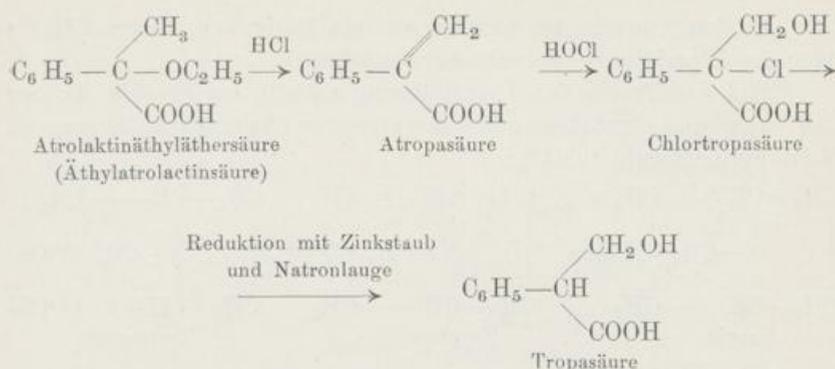
Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° entsteht Isatropasäure, C₁₈H₁₆O₄, wahrscheinlich ein Polymeres der Atropasäure.

Die Synthese²⁾ der Tropasäure verläuft nach folgenden Reaktionen:



¹⁾ Kraut, A. 128 (1863) 273, 133 (1865) 87, 148 (1868) 236. Lossen, A. 131 (1864) 43, 138 (1866) 230.

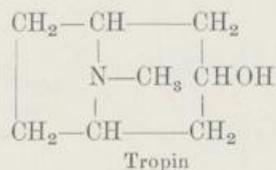
²⁾ Ladenburg und Rügheimer, B. 13 (1880) 373. Spiegel, B. 14 (1881) 235, 1352. Kraut und Merling, B. 14 (1881) 330, A. 209 (1881) 3.



Vermittels des Chininsalzes gelingt es die inaktive Tropasäure in die beiden optisch aktiven Modifikationen zu zerlegen¹⁾. Die Rechtstropasäure schmilzt bei 127–128°, die Linkstropasäure bei 123°.

— Tropin (Tropanol)²⁾, C₈H₁₅NO, kristallisiert aus Äther in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 63°. Siedepunkt 229°. Es ist optisch inaktiv, löst sich leicht in Alkohol und in Wasser und reagiert stark alkalisch.

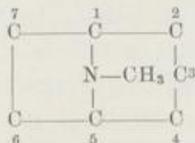
Dem Tropin wird folgende Struktur erteilt³⁾:



¹⁾ Ladenburg und Hundt, B. 22 (1889) 2590.

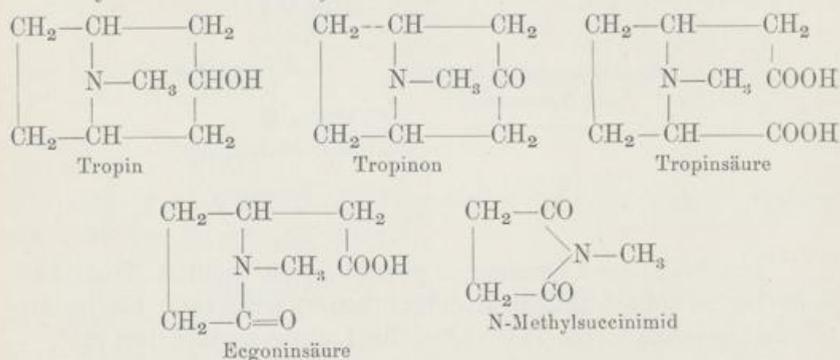
²⁾ Die zahlreichen Arbeiten, namentlich von Ladenburg, Merling, Einhorn, Willstätter und Gadamer, denen die Kenntnis der Struktur des Tropins zu verdanken ist, finden sich zusammengestellt in den schon erwähnten Werken von J. Schmidt u. a.

³⁾ Zur Bezeichnung der Derivate werden die Ringglieder in folgender Weise numeriert:

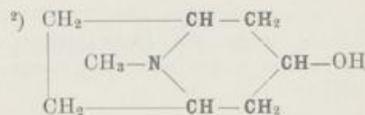
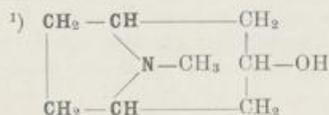
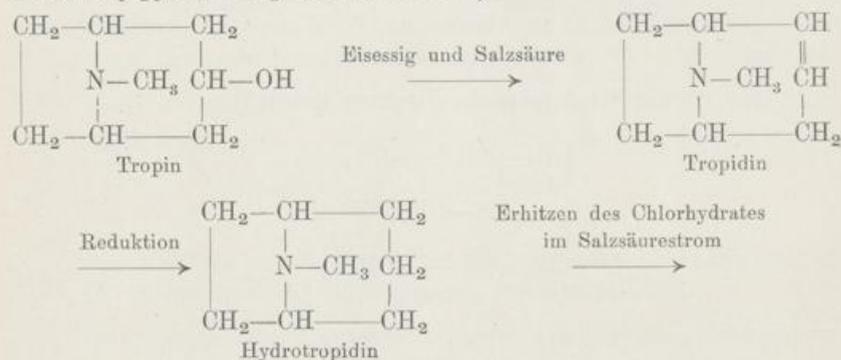


Es kann betrachtet werden als ein Derivat des Pyrrolidins¹⁾ oder des Piperidins²⁾ oder des Suberans³⁾.

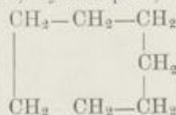
Daß das Tropin den Pyrrolidinring enthält, ergibt sich daraus, daß energische Oxydation mit konzentrierter Chromsäuremischung zu N-Methylsuccinimid führt⁴⁾:



Die Anwesenheit des Pyridinringes ergibt sich aus dem Abbau zu α -Äthylpyridin resp. α -Picolinsäure⁵⁾:

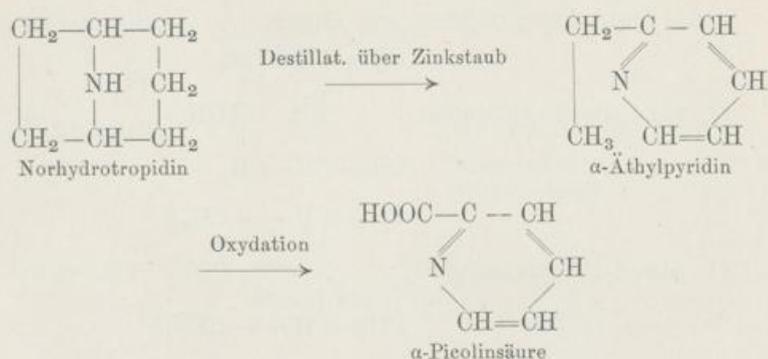


3) Suberan (Heptamethylen, Cykloheptan):

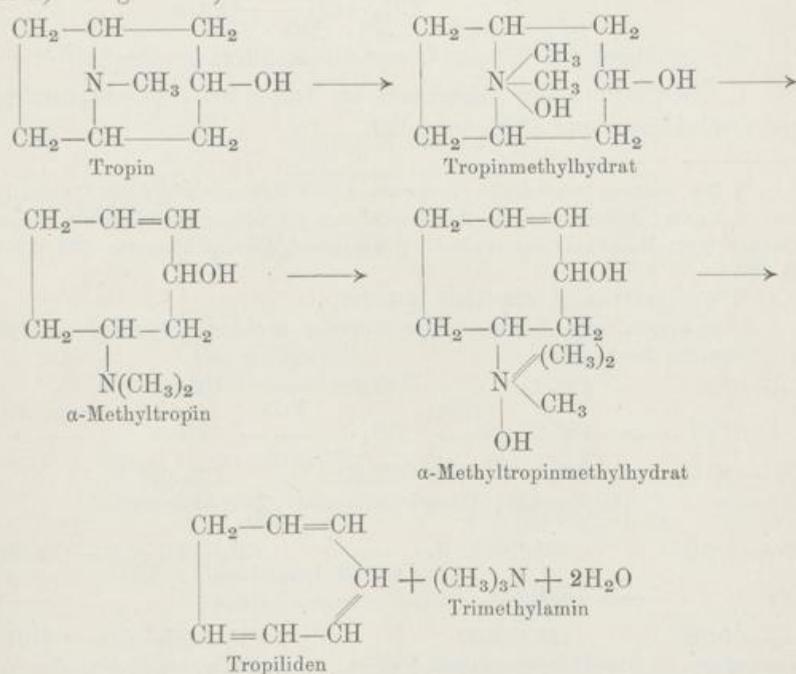


4) Willstätter, Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 1903, 60.

5) Ladenburg, B. 20 (1887) 1647.



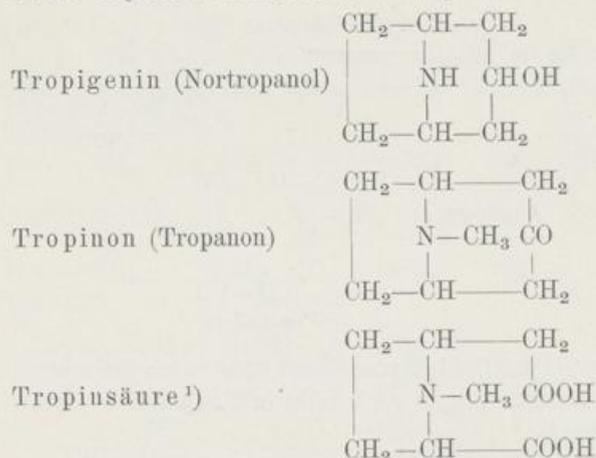
Der Nachweis des Cycloheptanringes wird durch die erschöpfende Methylierung geleistet. Tropin wird dabei in Tropiliden (Cycloheptatrien) übergeführt¹⁾:



Durch wasserabspaltende Mittel entsteht aus Tropin (Tropanol) das Tropidin (Tropan), das durch Reduktion in Hydrotropidin (Tropan) (Formeln siehe oben) übergeführt wird.

¹⁾ Ladenburg, A. 217 (1883) 129, vgl. auch Willstätter, B. 31 (1898) 1542.

Durch Oxydation entstehen aus Tropin:



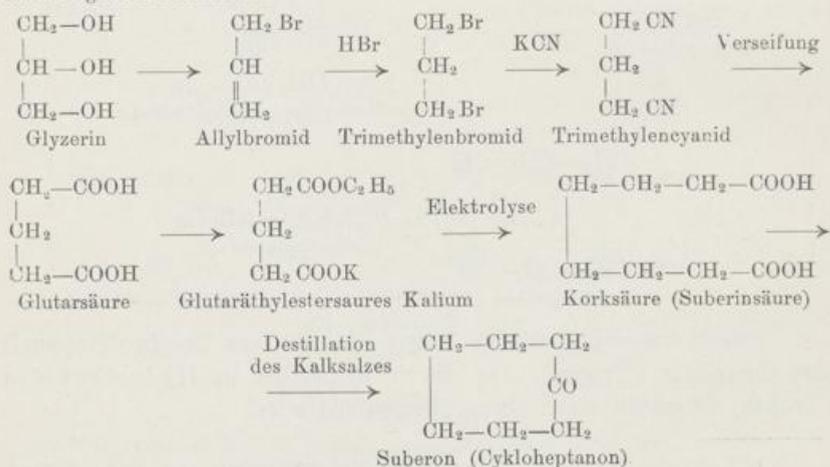
Die Synthese des Tropins²⁾ zerfällt in folgende Abschnitte:

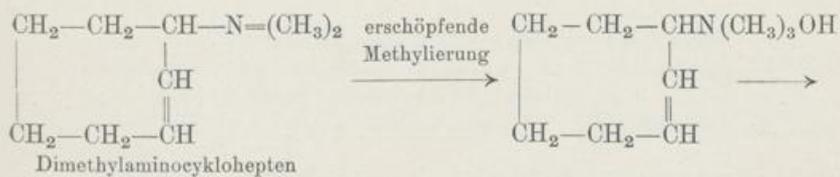
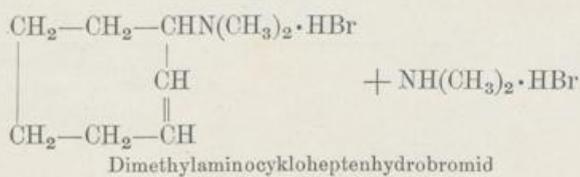
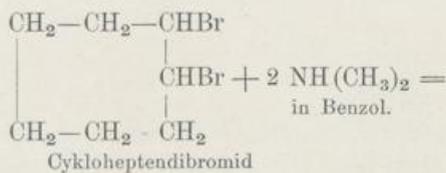
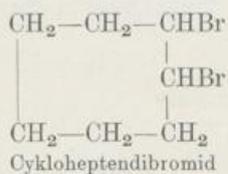
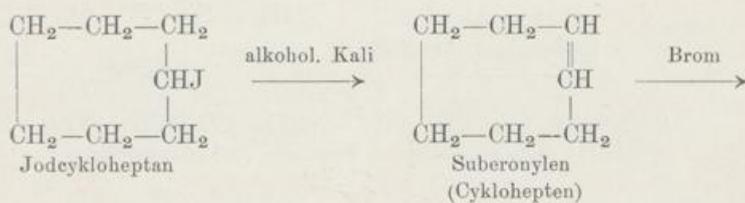
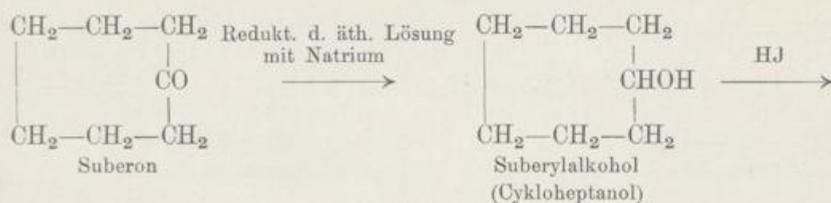
1. Überführung des Suberons³⁾ in Tropiliden (Cykloheptatrien) über Cykloheptan und Cykloheptadien:

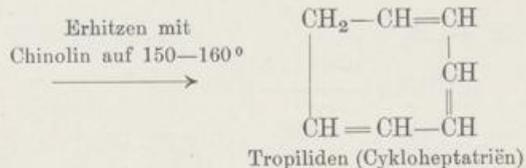
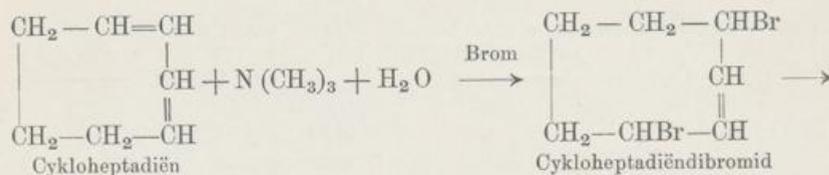
¹⁾ Die inaktive (racemische) Tropinsäure läßt sich mit Hilfe des Cinchoninsalzes und unter Anwendung von Alkohol-Aceton als Lösungsmittel in die beiden optisch aktiven Modifikationen spalten. (Gadamer, Arch. d. Pharmac. 239 (1901) 300, 663.

²⁾ Willstätter, A. 317 (1901) 204, 307.

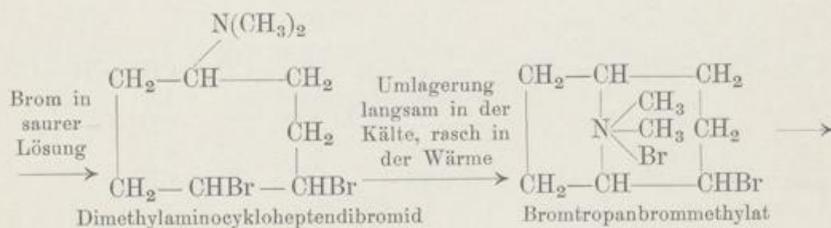
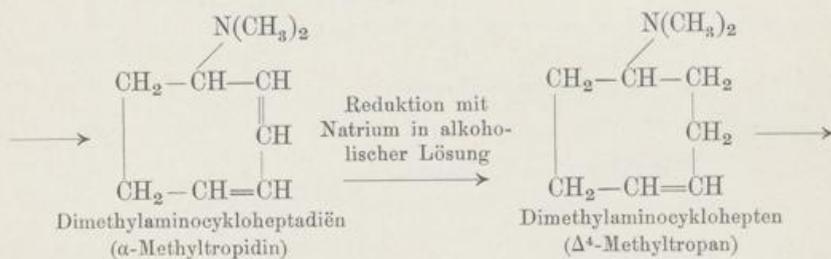
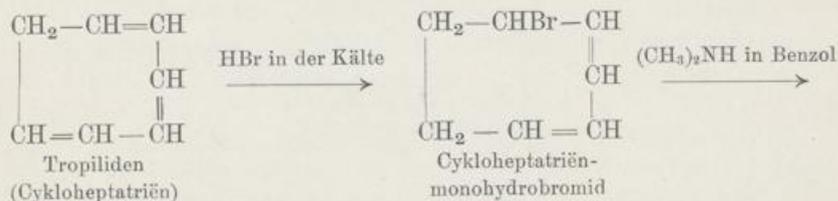
³⁾ Suberon, eine farblose, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit entsteht nach folgenden Reaktionen:

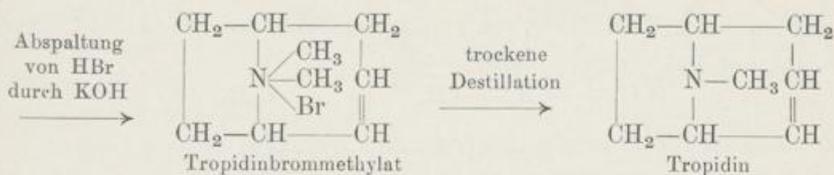




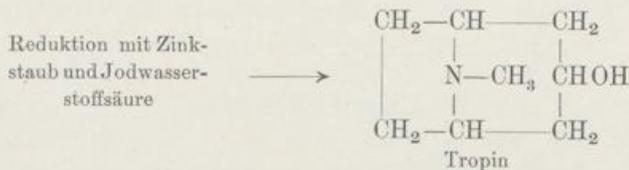
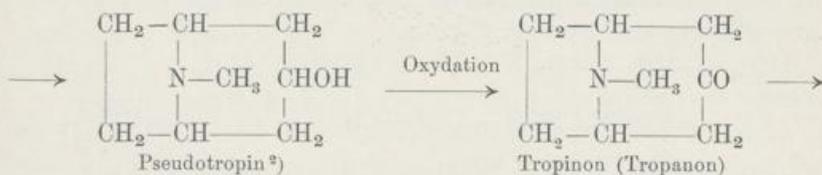
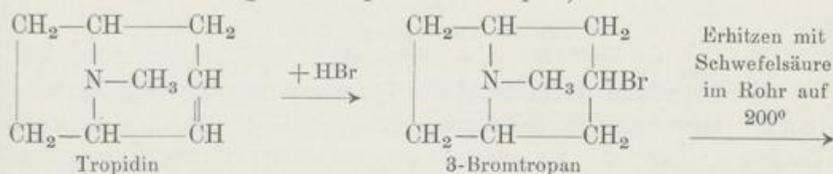


2. Überführung des Tropilidens in Tropidin:





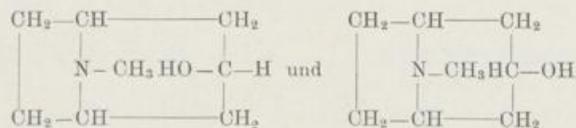
3. Überführung des Tropidins in Tropin¹⁾:



Aus den Spaltungsprodukten des Atropins, der inaktiven (racemischen) Tropasäure und dem Tropin, kann das Atropin synthetisiert³⁾

¹⁾ Willstätter, A. 326 (1903) 23.

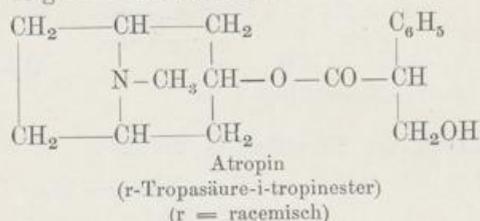
²⁾ Pseudotropin und Tropin sind cis-trans-isomer, ihre Struktur kann folgendermaßen veranschaulicht werden:



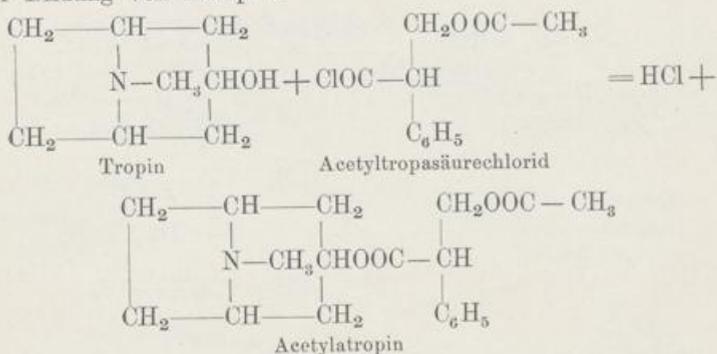
aus beiden entsteht bei der Oxydation Tropinon; Reduktion des Tropinons in alkoholischer sowie in feucht-ätherischer Lösung führt zu Pseudotropin, Reduktion mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure zu Tropin. Tropin läßt sich durch Erhitzen mit Natriumamylat in Pseudotropin umlagern. Zur Trennung der beiden Basen eignet sich das Pikrat. Pseudotropin wird auch als Spaltungsprodukt des Tropakokains erhalten.

³⁾ Ladenburg, B. 12 (1879) 941, A. 217 (1883) 74.

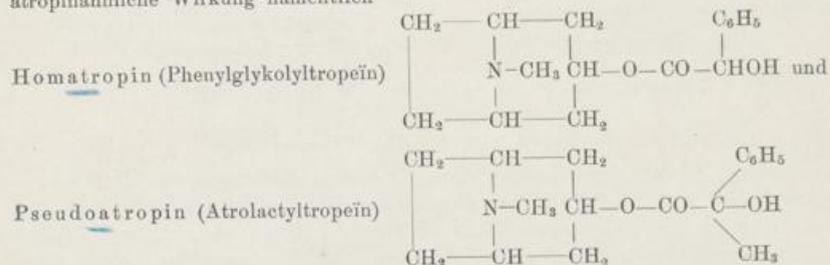
werden durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure¹⁾. Es stellt einen Ester dar von folgender Konstitution:



Die Synthese verläuft glatter²⁾, wenn man Acetyltropasäurechlorid³⁾ mit trockenem salzsaurem Tropin 20—30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Es entsteht salzsaures Acetyl-atropin, aus dem sich beim Stehenlassen der wäßrigen Lösung die Acetylgruppe abspaltet unter Bildung von Atropin:



¹⁾ Es können auch andere Säuren mit Tropin esterifiziert werden, derartige Ester werden als Tropeine bezeichnet. Die mydriatische Wirkung der Tropeine scheint davon abzuhängen, daß die mit dem Tropinrest verbundene Säure ein alkoholisches Hydroxyl enthält. Von den künstlich dargestellten Tropeinen besitzen atropinähnliche Wirkung namentlich



²⁾ Wolfenstein und Mamlock, B. 41 (1908) 723.

³⁾ Acetyltropasäurechlorid entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Tropasäure und Erwärmen der entstandenen Acetyltropasäure mit Thionylchlorid.

*Hyoscyamin*¹⁾, $C_{17}H_{23}NO_3$, ist dem Atropin isomer. Es kristallisiert in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 108,5°. In Äther und in Chloroform ist es leicht löslich, in Wasser und verdünntem Alkohol löst es sich leichter als Atropin. Die Lösungen reagieren alkalisch. In der physiologischen Wirkung unterscheidet es sich kaum vom Atropin, dagegen in seinem optischen Verhalten. Hyoscyamin ist linksdrehend $[\alpha]_D = -25,07^\circ$ ²⁾.

Hyoscyamin geht leicht in Atropin über. Die Umwandlung (Racemisierung) erfolgt langsam schon in alkoholischer Lösung³⁾ und wird beschleunigt durch Zusatz kleiner Mengen von Tropin oder Alkalien⁴⁾. Auch durch Schmelzen⁵⁾ kann Hyoscyamin in das inaktive Atropin übergeführt werden.

Durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln wird Hyoscyamin, wie auch Atropin, in Atropamin und Belladonnin übergeführt.

Erhitzen mit Salzsäure oder mit Barytwasser bewirkt die Spaltung des Hyoscyamins in Tropin und Tropasäure; wird die Verseifung mit heißem Wasser durchgeführt, so entsteht neben Tropin eine optisch aktive, linksdrehende Tropasäure. Hyoscyamin ist demnach zu betrachten als l-Tropasäure-i-Tropinester.

Synthetisch lassen sich sowohl l- als auch d-Hyoscyamin durch Esterifikation von l- resp. d-Tropasäure mit Tropin darstellen. Das synthetische l-Hyoscyamin unterscheidet sich von dem natürlichen Hyoscyamin durch ein etwas geringeres Drehungsvermögen⁶⁾.

¹⁾ Geiger und Hesse, A. 7 (1833) 270. Höhn und Reichardt A. 157 (1871) 98. Ladenburg, A. 206 (1881) 282, B. 13 (1880) 109, 254, 607, B. 21 (1888) 3065. Hyoscyamin wurde zuerst in den Samen von *Hyoscyamus niger* aufgefunden, es wurde auch gefunden in *Hyoscyamus muticus* (Dunstan und Brown, Chem. Centralblatt 1899, I. 293), *Anisodus luridus* (Schmidt, Arch. d. Ph. 229 (1891) 529), in der *Mandragora*-Wurzel (Thoms und Wentzel, B. 31 (1898) 2031) und in verschiedenen *Scopolia*-Arten. Das Duboisin aus *Duboisia myoporoides* ist mit Hyoscyamin identisch (Ladenburg A. 206 (1881) 296). Als Pseudo-hyoscyamin wird ein aus *Duboisia myoporoides* (Merck, Arch. d. Ph. 231 (1893) 117) und aus der *Mandragorawurzel* (Hesse, J. prakt. Chem. 64 (1901) 274) isoliertes Alkaloid bezeichnet, das bei der Hydrolyse eine dem Tropin und Pseudotropin isomere Base und Tropasäure liefern soll.

²⁾ Amenomiya, Arch. d. Ph. 240 (1902) 503.

³⁾ Gadamer, Arch. d. Pharm. 239 (1901) 294, 321.

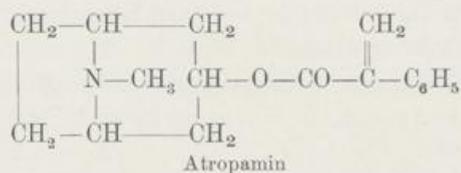
⁴⁾ Will, B. 21 (1888) 1717, 2797.

⁵⁾ Schmidt, B. 21 (1888) 1829.

⁶⁾ Amenomiya, Arch. d. Ph. 240 (1902) 498.

— *Atropamin (Apoatropin)*¹⁾, C₁₇H₂₁NO₂, kristallisiert aus Äther in farblosen bei 60—62° schmelzenden Prismen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Es ist optisch inaktiv und besitzt keine mydriatische Wirkung. Es entsteht aus Atropin und aus Hyoscyamin durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie z. B. Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid. Beim Erhitzen oder beim Erwärmen mit Salzsäure oder Alkalien lagert sich Atropamin in das isomere Belladonnin um.

Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Tropin und Atropasäure; Atropamin ist daher zu betrachten als Atropasäuretropinester:



Synthetisch²⁾ läßt es sich gewinnen, durch Erhitzen von Atropasäure und Tropin mit Salzsäure.

— *Belladonnin*³⁾ C₁₇H₂₁NO₂, bildet eine unkristallisierbare, harzartige Substanz, die in Wasser wenig löslich, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich ist. Es entsteht durch Umlagerung von Atropamin (s. d.) und kann auch direkt aus Atropin erhalten werden durch Erhitzen desselben auf 130° oder indem man Atropin in konzentrierter Schwefelsäure löst und die Lösung kurze Zeit stehen läßt. Bei der Hydrolyse entsteht, wie beim Atropamin, Tropin und Atropasäure.

— *Asparagin*⁴⁾, C₄H₈N₂O₃, kristallisiert aus heißem Wasser in großen Prismen mit 1 Mol. Kristallwasser. Wasserfrei schmilzt es bei 234—235°. In neutraler oder alkalischer Lösung ist es linksdrehend⁵⁾,

¹⁾ Hesse, A. 261 (1891) 87, A. 277 (1893) 290. Pesci, Gazz. chim. ital. 11 (1881) 538, 12 (1882) 60. Merck, Arch. d. Ph. 229 (1891) 134, 231 (1893) 110.

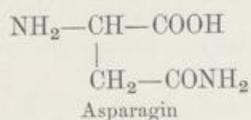
²⁾ Ladenburg, A. 217 (1883) 102.

³⁾ Hübschmann, Jahrb. 1858, 370. Kraut, B. 13 (1880) 165. Hesse, A. 267 (1891) 87, 271 (1892) 123, 277 (1893) 295.

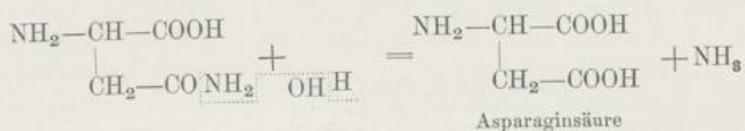
⁴⁾ Biltz, Arch. d. Pharm. 26 (1839) 83. Asparagin ist in den Pflanzen ziemlich häufig gefunden worden. Es kommt z. B. vor im Spargel, in der Althaea (Althäin), Süßholz- und Schwarzwurzel, den Runkelrüben usw.

⁵⁾ Ein rechtsdrehendes Asparagin wurde in den Wickenkeimen aufgefunden, dasselbe besitzt, im Gegensatz zu dem fade schmeckenden Links-Asparagin, süßen Geschmack.

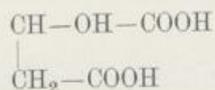
in saurer Lösung rechtsdrehend. Asparagin ist das Halbamid der Aminobernsteinsäure:



Beim Kochen mit Säuren wird Asparagin in l-Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure) übergeführt:



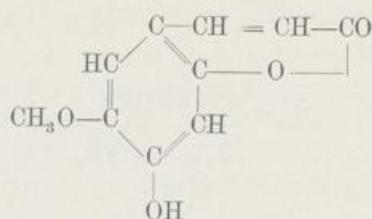
Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht l-Äpfelsäure:



— *Chrysoatropasäure*¹⁾, C₉H₅(CH₃)O₄, bildet glänzende, blaßgelbliche, bei 202—203° schmelzende Nadeln, welche in Wasser und in Äther schwer, in heißem Alkohol und in Chloroform leicht löslich sind. Die wäßrige und die alkoholische Lösung zeigen, namentlich auf Zusatz von etwas Alkali, schön blaue Fluorescenz. Kaliumpermanganat erzeugt in der wäßrigen Lösung eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Indigblau übergeht.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Jodmethyl und Äskuletin (4. 5. Dioxycumarin), durch Methylierung Dimethyläskuletin. Chrysoatropasäure ist somit aufzufassen als Monomethyläther des Äskuletins und zwar wird ihm die Konstitution

¹⁾ Paschkis, Arch. d. Ph. 223 (1885) 541. Kunz-Krause, Arch. d. Ph. 223 (1885) 721, 236 (1898) 542, 237 (1899) 9. Henschke, Arch. d. Ph. 226 (1888) 203. Schmidt und Siebert, Arch. d. Ph. 228 (1890) 143, 437. Schmidt, Arch. d. Ph. 236 (1898) 324. Chrysoatropasäure ist identisch mit Gelseminsäure und mit dem Scopoletin, dem Spaltungsprodukt des Scopolins, eines in verschiedenen Scopolia-Arten enthaltenen Glykosides. Auch Fabiana imbricata enthält Chrysoatropasäure.



Chrysatropasäure
(4-Oxy, 5-Methoxycumarin)

erteilt.

Folia und Sem. Stramonii.

Datura Stramonium L. — Solanaceae — Datureae.

Bestandteile¹⁾: Hyosecyamin (S. 53), Atropin (S. 43), Scopolamin,
in den Samen noch fettes Öl.

Folia und Sem. Hyoscyami.

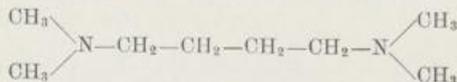
Hyoscyamus niger L. — Solanaceae. — Solaneae — Hyoscyaminae.

Bestandteile²⁾: Hyosecyamin, (Hyoscin), Scopolamin, in den Samen noch
fettes Öl.

Hyoscin, C₁₇H₂₃NO₃³⁾, wurde in den Mutterlängen des Hyosecyamins aufgefunden. Es bildet eine zähe, sirupöse Masse und liefert

¹⁾ Schmidt, **B. 13** (1880) 370, **A. 206** (1881) 274, *Arch. d. Ph.* **222** (1882) 329, *Arch. d. Ph.* **243** (1905) 303. Ladenburg und G. Meyer, **B. 13** (1880) 380. Feldhaus, *Arch. d. Pharm.* **243** (1905) 328. Kircher, *Arch. d. Pharm.* **243** (1905) 303.

²⁾ In *Hyoscyamus muticus* findet sich neben Hyosecyamin usw. eine Base, die als Tetramethyl-1-4-Diaminobutan von der Formel:



zu betrachten und als ein nicht vollständig gewordenes Pyrrolidinderivat aufzufassen ist. Willstätter und Heubner, **B. 40** (1907) 3869.

³⁾ Ladenburg, **B. 13** (1880) 910 1549, **14** (1881) 1870, **17** (1884) 151, **A. 206** (1881) 299, **B. 20** (1887) 1661, **25** (1892) 2388. Schmidt, *Arch. d. Pharm.* **230** (1892) 207, **232** (1894) 409. Hesse, **A. 271** (1892) 100, **276** (1893) 84, **303** (1898) 149.

ein kristallisierendes Golddoppelsalz vom Schmelzpunkt 198° . Die Existenz dieses Alkaloides von der Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$ wird z. T. bestritten und das Hyoscin nicht als Isomeres des Atropins und des Hyoscyamins, sondern als optisch isomer mit Scopolamin betrachtet.

— *Scopolamin*, $C_{17}H_{21}NO_4$ ¹⁾, kristallisiert in Prismen, welche ein Molekül Kristallwasser enthalten und lufttrocken bei 59° schmelzen. Es ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Äther, Chloroform sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung ist stark linksdrehend. Durch Alkalien, Kohlensäure Alkalien oder Silberoxyd entsteht inaktives Scopolamin²⁾ (Isoscopolamin), das mit einem Mol. Wasser in farblosen, durchsichtigen Kristallen vom Schmelzpunkt 56° kristallisiert. Das i-Scopolamin ist mit dem aus dem käuflichen Scopolaminhydrobromid isolierten Atroscin³⁾ identisch. Die beiden Alkaloide unterscheiden sich durch den Gehalt an Kristallwasser. Das ebenfalls inaktive Atroscin kristallisiert mit 2 Molekülen Wasser und besitzt den Schmelzpunkt $37-38^{\circ}$.

Bei der Hydrolyse zerfällt Scopolamin in Tropasäure⁴⁾ und Scopolin. Scopolamin ist daher als Tropasäureester des Scopolins aufzufassen (Tropylscopolein), und zwar ist das gewöhnliche Scopolamin der l-Tropasäureester, das i-Scopolamin oder das Atroscin der racem. Tropasäureester⁵⁾.

Scopolin, $C_8H_{13}NO_2$ (früher auch Oscin genannt), bildet farblose, nadelförmige bei 110° schmelzende Kristalle, welche unzersetzt flüchtig sind. Scopolin ist optisch inaktiv, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Petroläther. Durch Oxydation mit Baryumpermanganat wird Scopolin unter Abspaltung einer Methylgruppe in Scopoligenin, $C_7H_{11}NO_2$, übergeführt, aus dem durch Jodmethyl wieder Scopolin regeneriert werden kann. Scopoligenin kristallisiert in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt $205-206^{\circ}$. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Pyridin.

¹⁾ Schmidt, Arch. d. Pharm. **228** (1890) 139, 435, **236** (1898) 47. Luboldt, Arch. d. Pharm. **236** (1898) 11, 33.

²⁾ Schmidt, B. **29** (1896) 1780.

³⁾ Gadamer, Arch. d. Pharm. **236** (1898) 382.

⁴⁾ Durch kochendes Barytwasser entstehen als Spaltungsprodukte Scopolin und Atropasäure (Schmidt, Arch. d. Pharm. **243** (1905) 559).

⁵⁾ Gadamer, Arch. d. Pharm. **239** (1901) 294.

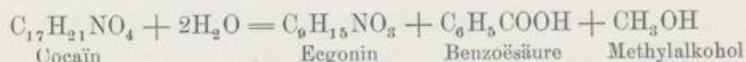
Folia Cocae.

Erythroxyton Coca *Lamarck* — Erythroxyllaceae.

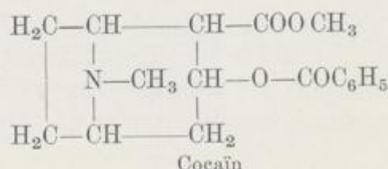
Bestandteile: Cocaïn, Cinnamylcocaïn, α -Truxillin, β -Truxillin, Benzoyl-ecgonin, Tropacocaïn, Hygrin, Cuskohygrin¹⁾, ätherisches Öl²⁾.

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$ ³⁾, kristallisiert aus Alkohol in großen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 98°. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Petroläther. Die Lösungen reagieren alkalisch und sind linksdrehend.

Durch Kochen mit Wasser wird es in Benzoyl-ecgonin (siehe S. 62) und Methylalkohol gespalten. Bei der Hydrolyse mit Säuren oder Alkalien geht die Spaltung weiter, indem auch das Benzoyl-ecgonin zersetzt wird:



Das Cocaïn ist demnach zu betrachten als Benzoyl-ecgoninmethyl-ester. Es besitzt die Konstitution:



Vom l-Ecgonin ausgehend läßt es sich synthetisieren⁴⁾, z. B. durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Ecgonin in konzentrierter

¹⁾ Im Handelscocaïn ist ein homologes Cocaïn, wahrscheinlich Benzoyl-ecgonin-äthylester aufgefunden worden (Günther, B. d. d. pharm. Gesellsch. 9 (1899) 38. Als weitere Bestandteile der Coca-Blätter sind aufzuführen die mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung erzeugende Cocagerbsäure, Cocetin $C_{17}H_{22}O_{10} + 2H_2O$ (eine dem Quercetin ähnliche Substanz, in den ostindischen Blättern), Carotin (in Bolivia Coca), Wachs (japanische Coca). Als Bestandteile dieses Wachses werden angegeben β -Cerotoninon $C_{33}H_{106}O$ (Keton), Cerin (Gemisch von Fettsäuren wie Cerotinsäure und Melissinsäure) und Myristicinsäure- und Palmitinsäureester des β -Amyrins, eines den Cholesterinen nahestehenden Alkohols.

²⁾ Im ätherischen Öl ist die Gegenwart von Methylsalicylat (s. b. Fol. Gaulther.) Aceton und Methylalkohol festgestellt worden. (Schimmel & Cie., Ber. 1895, II, 47, 1896, I, 75.)

³⁾ Niemann, A. 114 (1860) 213. Lossen, A. 133 (1865) 351. Calmels und Gossin, Compt. rend. 100 (1885) 1143. Paul, B. 19 (1886) Ref. 29. Einhorn, B. 21 (1888) 47, 3335 B. 22 (1889) Ref. 619.

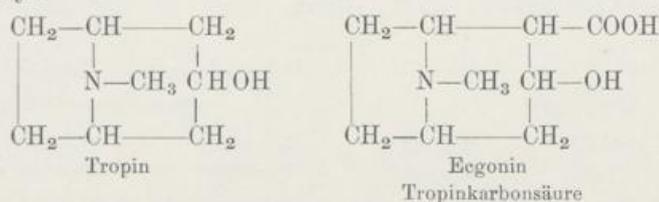
⁴⁾ Merck, B. 18 (1885) 2264, B. 19 (1886) 3002. Skraup, Monatsh. f. Chemie 6 (1885) 560. Liebermann, B. 21 (1888) 3196, B. 27 (1894) 2051.

wäßriger Lösung und durch Esterifizierung des entstandenen Benzoyl-ecgonins mittels Salzsäure oder Schwefelsäure in methylalkoholischer Lösung. Dieses Verfahren ermöglicht die medizinisch nicht verwertbaren Coca-Nebenalkaloide¹⁾, die bei der Hydrolyse ebenfalls Ecgonin liefern, nutzbar zu machen, d. h. in Cocain überzuführen.

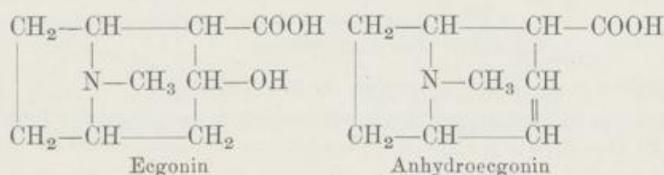
— Ecgonin (l-Ecgonin), $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$, kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 198° . Es ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

Durch Erwärmen mit konzentrierter Kalilauge geht das l-Ecgonin über in das d-Ecgonin (Schmelzpunkt $264''$)²⁾.

Durch gelinde Oxydation mit Chromsäure entstehen aus Ecgonin die gleichen Produkte wie aus Tropin (siehe S. 46) nämlich Tropinon, Tropinsäure, Ecgoninsäure und N-Methylsuccinimid³⁾. Vom Tropin leitet sich Ecgonin ab durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Karboxyl:



Beim Kochen mit Phosphoroxychlorid entsteht aus Ecgonin Anhydroecgonin⁴⁾, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 235° , die beim Erhitzen mit Salzsäure auf 280° in Kohlendioxyd und Tropidin⁵⁾ zerfallen:



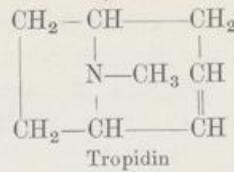
¹⁾ Bei der Verarbeitung von Cocainnebenalkaloiden wurde Anhydroecgonin-äthylester aufgefunden. Diese Äthyl-Verbindung entsteht wohl erst bei der Verarbeitung. Liebermann, B. 40 (1907) 3602. Ch. Zeitg. 1907, Rep. 576.

²⁾ Einhorn und Marquardt, B. 23 (1890) 468, 981.

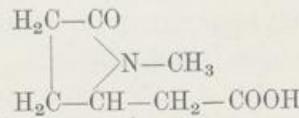
³⁾ Willstätter, B. d. d. pharm. Gesellsch. 13 (1903) 60.

⁴⁾ Merck, B. 19 (1886) 3002.

⁵⁾ Einhorn, B. 22 (1889) 399.

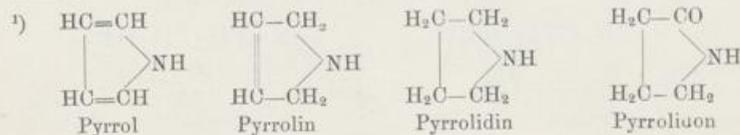


Die Egoninsäure, die durch Oxydation sowohl aus l- als auch aus d-Ecgonin als linksdrehende Modifikation vom Schmelzpunkt 117° gewonnen wird, besitzt die Struktur der N-Methylpyrrolidon- α -Essigsäure¹⁾:

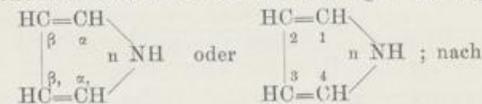


Sie kann in ihrer racemischen Form nach folgenden Reaktionen synthetisiert werden²⁾:

Δ_2 -Dihydromukonsäure³⁾ lagert Bromwasserstoff an und geht in β -Bromadipinsäure über. Diese liefert bei der Einwirkung



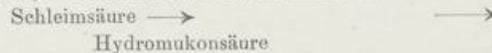
Nach Dennstedt bezeichnet man die Stellungen wie folgt:



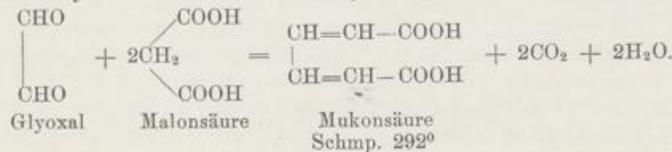
Knorr $\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} \\ | \quad 3 \quad 2 \quad | \\ | \quad \quad \quad 1 \quad \text{NH} \\ | \quad 4 \quad 5 \quad | \\ \text{HC} = \text{CH} \end{array}$ Nach Knorr kann demnach die Egoninsäure auch als 1-Methylpyrrolidon-5-Essigsäure bezeichnet werden.

¹⁾ Willstätter und Hollander, A. 326 (1903) 79.

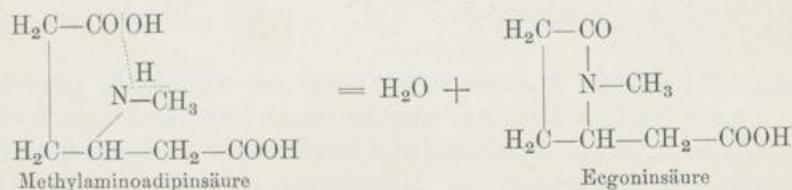
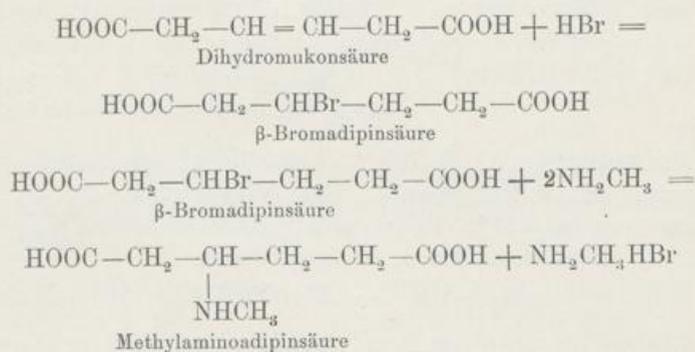
²⁾ Dihydromukonsäure entsteht aus Schleimsäure nach folgenden Reaktionen:
 $\text{HOOC} - (\text{CHOH})_4 - \text{COOH} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Dichlormukonsäure} \xrightarrow{\text{Redukt.}}$



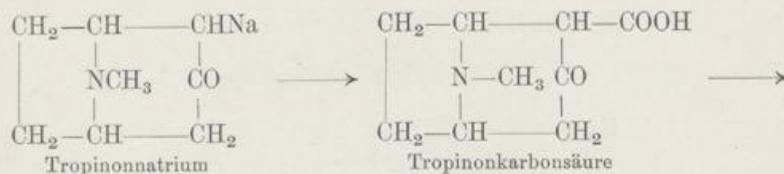
oder aus Mukonsäure durch Reduktion. Mukonsäure wird synthetisiert durch Erhitzen von Glyoxal und Malonsäure mit Pyridin (O. Doebner, B. 35 (1902) 1147):



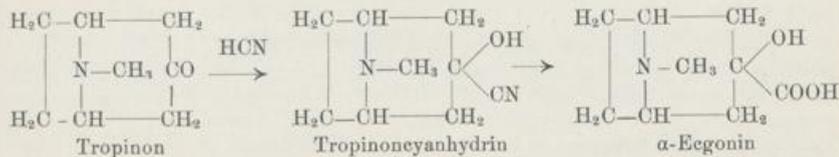
von Methylamin in methylalkoholischer oder benzolischer Lösung
Ecgoninsäure:

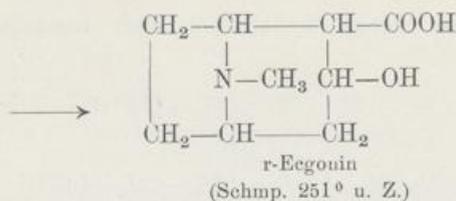


Synthetisch ist racemisches Ecgonin¹⁾ dargestellt worden durch Einwirkung von Kohlensäure auf, in Äther suspendiertes, Tropinonatrium und Reduktion des entstandenen tropinonkarbonsauren Natrons mit Natriumamalgam. Dabei entsteht außer r-Ecgonin eine isomere Verbindung, die ψ-Tropin-o-Karbonsäure:

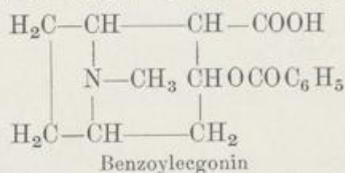


¹⁾ Willstätter und Bode, A. 326 (1903) 42. Ein strukturisomeres Ecgonin (α-Ecgonin) entsteht nach folgenden Reaktionen (Willstätter B. 29 (1896) 2261):



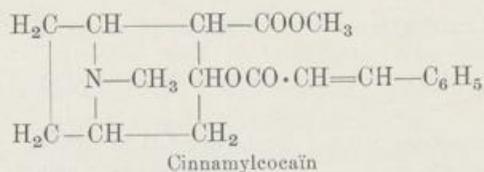


— *Benzoylcocain*, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ ¹⁾, kristallisiert aus heißem Wasser in Prismen mit 4 Mol. Wasser. Der Schmelzpunkt der trockenen Substanz liegt bei 195° . Es ist leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Seiner Struktur



entsprechend besitzt es saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien. Es entsteht bei der partiellen Verseifung des Cocaïns und kann durch Esterifizierung mit Methylalkohol und Salzsäure in Cocaïn übergeführt werden. Bei Anwendung von Äthylalkohol an Stelle von Methylalkohol entsteht Cocaethylin (Homococaïn, Benzoylcocainäthylester).

— *Cinnamylcocaïn*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ ²⁾, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 121° . In Wasser ist es fast unlöslich, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther. Die Lösungen sind linksdrehend. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Zimmtsäure³⁾, Ecgonin und Methylalkohol. Es besitzt die Konstitution:



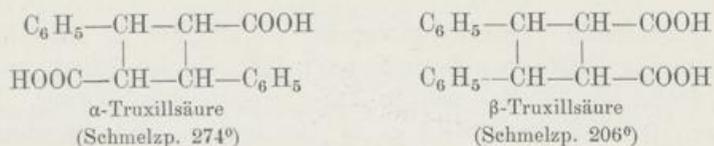
¹⁾ W. Merck, **B. 18** (1885) 1594. Skraup, *Monatsh. Chem.* **6** (1885) 556.

²⁾ Liebermann, **B. 21** (1888) 3373. Giesel, **B. 22** (1889) 2661. Cinnamylcocaïn ist in fast allen Cocavarietäten enthalten, besonders aber in der javanischen Coca.

³⁾ Bei der Verseifung der, bei der Cocaïndarstellung gewonnenen, amorphen Rückstände wurden (Liebermann, **B. 23** (1890) 141, 512, 2510) zwei, der Zimmtsäure stereoisomere Säuren, die Isozimmtsäure (Schmelzpunkt 57°) und die Allozimmtsäure (Schmelzpunkt 68°) aufgefunden. Die Anwesenheit von Isocinnamylcocaïn und Allocinnamylcocaïn ist daher wahrscheinlich.

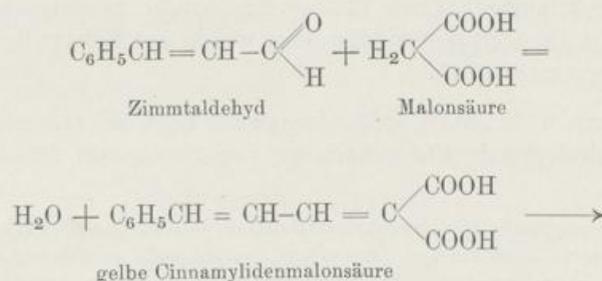
α - und β -Truxillin, ($C_{19}H_{23}NO_4$)¹⁾, sind amorph. α -Truxillin schmilzt bei 80°, β -Truxillin fängt bei 45° an zu sintern ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Es unterscheidet sich von α -Truxillin durch die geringere Löslichkeit in Alkohol. Bei der Hydrolyse mit Baryhydrat liefern die Truxilline Methylalkohol, Ecgonin und α - bzw. β -Truxillsäure.

Die Truxillsäuren²⁾, Polymerisationsprodukte der Zimmtsäure sind Abkömmlinge des Tetramethylens (Cyklobutau), man erteilt ihnen die Formeln:



Bei der Destillation verwandeln sie sich in gewöhnliche Zimmtsäure; umgekehrt wird trockene Zimmtsäure durch Belichtung an der Sonne in α -Truxillsäure übergeführt.

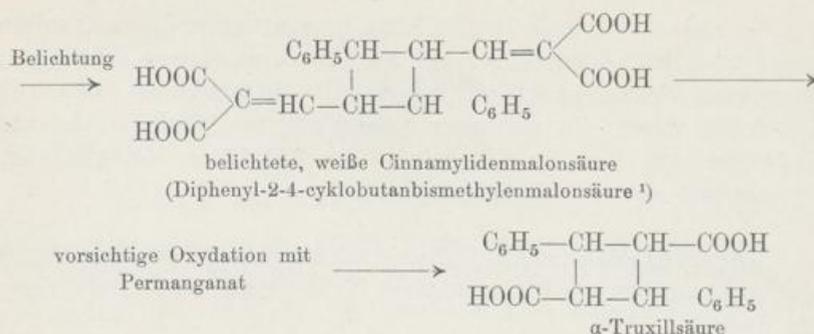
Synthetisch³⁾ wird die α -Truxillsäure nach folgenden Reaktionen erhalten:



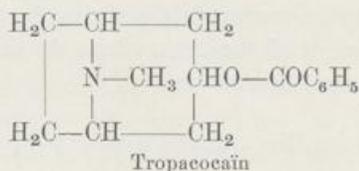
¹⁾ Hesse, Pharm. Zeitg. 32 (1887) 407, 668, B. 22 (1889) 665. Die Truxilline wurden zuerst aus einer, aus Truxillo stammenden Coca isoliert und Cocamin und Cocaïdin genannt. Liebermann, B. 21 (1888) 2342, B. 22 (1889) 672. Liebermann und Drory, B. 22 (1889) 130, 680.

²⁾ Liebermann, B. 22 (1889) 124, 782, 2240, 2256, 2261; 23 (1890) 317, 2516; 24 (1891) 2589; 25 (1892) 90; 26 (1893) 834; 27 (1894) 1410, 1416; 31 (1898) 2095.

³⁾ Riiber, B. 35 (1902) 2411.



Tropacocain (Benzoyl- ψ -tropein), $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ ²⁾, kristallisiert aus \u00c4ther in Tafeln vom Schmelzpunkt 49°. Es ist optisch inaktiv, leicht l\u00f6slich in Alkohol und in \u00c4ther, unl\u00f6slich in Wasser. Beim Erhitzen mit Salzs\u00e4ure wird es in Benzo\u00e4ure und Pseudotropin (s. S. 51) gespalten; es besitzt die Formel:



Aus den Spaltungsprodukten l\u00e4\ss t es sich wieder zusammensetzen und ist, da auch Pseudotropin synthetisiert wurde, auf vollst\u00e4ndig synthetischem Wege zug\u00e4nglich.

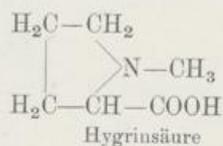
Hygrin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ ³⁾, stellt eine, an der Luft sich rasch br\u00e4unende, optisch linksdrehende Fl\u00fcssigkeit dar vom Siedepunkt 193—195°.

¹⁾ Diphenylcyklobutanbismethylenmalons\u00e4ure entsteht quantitativ, wenn gleiche Gewichtsmengen Zimmtaldehyd, Malons\u00e4ure und Chinolin zusammengerieben und bei gew\u00f6hnlicher Temperatur 14 Tage sich selbst \u00fcberlassen werden. (B. 37 (1904) 2274.)

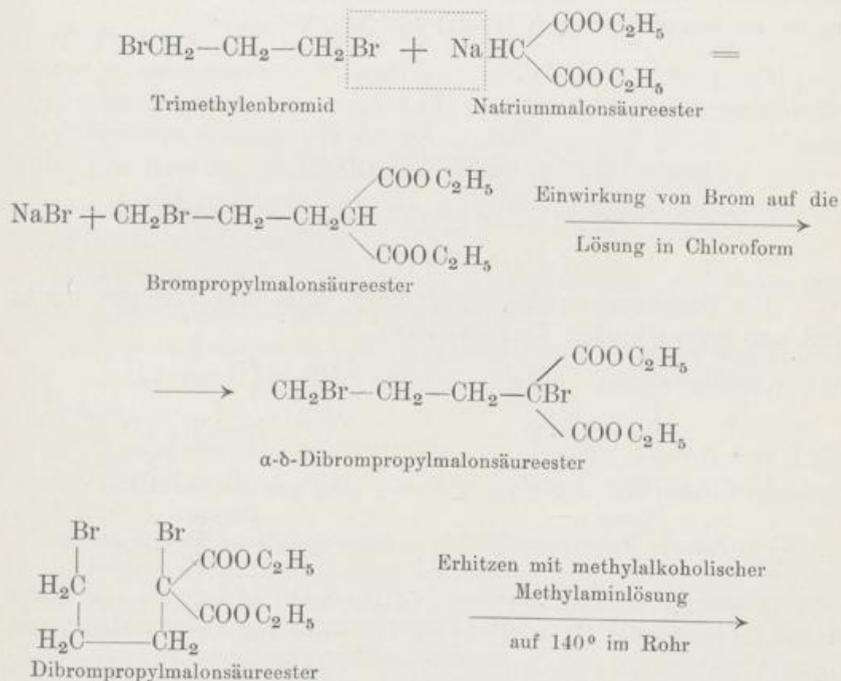
²⁾ Giesel, Pharmaz. Zeitung 1891, 419. Tropacocain wurde in javan. Coca-sorten aufgefunden. Liebermann, B. 24 (1891) 2336, 2587; 25 (1892) 927.

³⁾ Hygrin und Cuskohygrin wurden aus Truxillo- und Cusko-Coca isoliert. Eine von Hygrin verschiedene Base, die ein bei 148° schmelzendes Pikrat liefert, ist neuerdings von Pictet und Court (B. 40 (1907) 3781) aufgefunden worden. Lossen, A. 121 (1862) 374; 133 (1865) 352. Hesse, Pharmaz. Zeitg. 1887, 669. Liebermann, B. 22 (1889) 675. Liebermann und K\u00fchling, B. 24 (1891) 407; 26 (1893) 851. Liebermann und Cyb\u00fclski, B. 28 (1895) 578; 29 (1896) 2050. Liebermann und Giesel B. 30 (1897) 1113. Giesel, B. 24 (1891) 408.

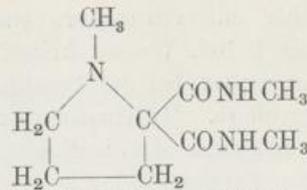
Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Hygrinsäure, $(C_5H_{10}N)COOH$, die mit 1 Mol. Wasser kristallisiert und wasserfrei bei 164° schmilzt. Sie spaltet bei der Destillation Kohlendioxyd ab und liefert n-Methylpyrrolidin. Hygrinsäure ist daher eine n-Methylpyrrolidinkarbonsäure, und zwar, da die Kohlensäureabspaltung leicht erfolgt, eine α -Säure der Formel:



Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Hygrinsäure wird in ihrer racemischen Form (Schmelzpunkt $169-170^\circ$) folgendermaßen synthetisch¹⁾ dargestellt:

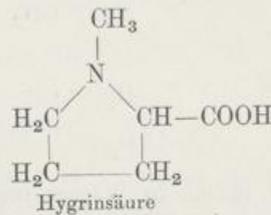


¹⁾ Willstätter und Ettliger, A. 326 (1903) 91.

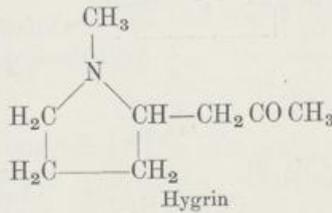


Dimethylamid der N-Methylpyrrolidin- α, α_1 -dicarbonsäure

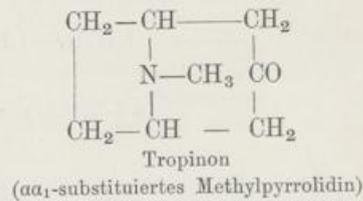
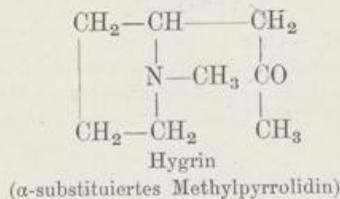
Erhitzen mit HCl im Rohr
auf 125°



Das Hygrin selbst leitet sich vom N-Methylpyrrolidin ab durch Ersatz eines α -Wasserstoffatoms durch die Gruppe¹⁾ —CH₂—CO—CH₃, es ist zu betrachten als N-Methyl- α -acetylpyrrolidin:



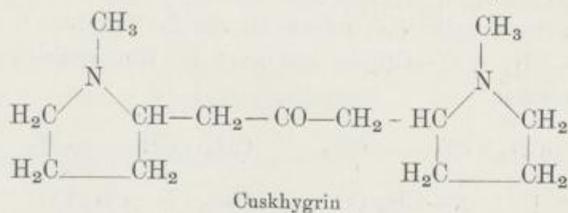
Die Beziehung zu den Tropinbasen, z. B. dem Tropinon, ergibt sich aus nachstehenden Formelbildern:



Cuskygrin (*Cuskohygrin*), C₁₃H₂₄N₂O, bildet ein farbloses schwach riechendes Öl, welches bei 185° (32 mm Druck) siedet und optisch inaktiv ist. Es ist in Wasser leicht löslich und bildet ein gut kristallisierbares Nitrat, durch welches es vom Hygrin getrennt werden

¹⁾ Hygrin bildet ein Monoxim.

kann. Oxydation führt wie beim Hygrin zu Hygrinsäure. Zum Hygrin steht es in Beziehung dadurch, daß man es als Methylpyrrolidylhygrin auffassen kann von der wahrscheinlichen Struktur¹⁾:



Cortex Granati.

Punica Granatum L. — Punicaceae.

Bestandteile²⁾: Pelletierin, Isopelletierin, Methylpelletierin, Isomethylpelletierin, Pseudopelletierin, Gallusgerbsäure (s. b. Gallae), Ellagsäure (s. b. Gallae).

— *Pelletierin*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$, ist ein farbloses Öl, das sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme allmählich dunkel färbt. Siedepunkt 195° (teilweise Zersetzung), spez. Gewicht bei 0° 0,988. Es ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther und ziemlich leicht löslich in Wasser. Die freie Base ist rechtsdrehend, das Sulfat linksdrehend.

— *Isopelletierin*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$, besitzt dieselben Eigenschaften wie das Pelletierin, ist aber inaktiv.

— *Methylpelletierin*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$, ist eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 215° . Das salzsaure Salz ist rechtsdrehend.

— *Isomethylpelletierin*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$, ist ein stark alkalisch reagierendes Öl, welches bei $114\text{--}117^\circ$ (26 mm) siedet. Es ist vielleicht ein Kernhomologes des Hygrins.

— *Pseudopelletierin* (*n*-Methylgranatonin), $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}^3)$, kristallisiert aus Petroläther in Prismen vom Schmelzpunkt 48° und Siedepunkt

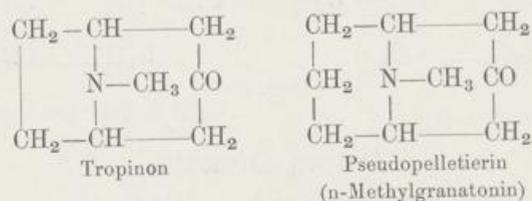
¹⁾ Liebermann, B. 33 (1900) 1161.

²⁾ Righini, Journ. pharm. V (1846) 298. Tanret, Compt. rend. 86 (1878) 1270; 88 (1879) 716; 90 (1880) 696; Bull. soc. chim. 32 (1879) 464, 466; 36 (1881) 256. Piccinini, Chem. Centralbl. 1899, II, 879. Stoeder, Just, bot. Jahrb. 1894, I, 409. Ewers, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 49.

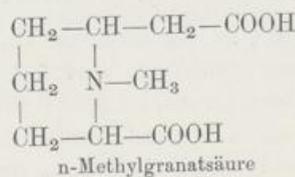
³⁾ Ciamician und Silber, B. 25 (1892) 1601; 26 (1893) 156, 2738; B. 27 (1894) 2850; 29 (1896) 481, 490, 2970. Piccinini, Chem. Centralbl. 1899, I, 1292, II, 808, 828; 1900, I, 40; 1901, II, 643. Willstätter und Veraguth, B. 38 (1905) 1984.

246°. Es ist in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich und optisch inaktiv.

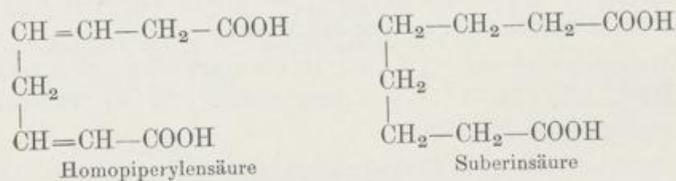
Pseudopelletierin zeigt in seinen Derivaten große Ähnlichkeit mit den Körpern der Tropinreihe; es enthält wie das Tropinon¹⁾ die Kohlenstoffkette —CH₂—CO—CH₂— und kann als Ringhomologes desselben aufgefaßt werden:



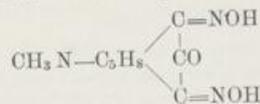
Durch Oxydation entsteht die, der Tropinsäure entsprechende n-Methylgranatsäure



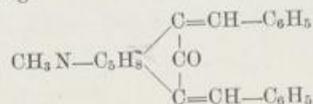
welche durch erschöpfende Methylierung Homopiperylsäure liefert, die durch Reduktion in Suberinsäure übergeht:



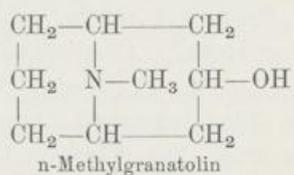
¹⁾ Wie das Tropinon bildet das Pseudopelletierin eine Diisnitrosoverbindung



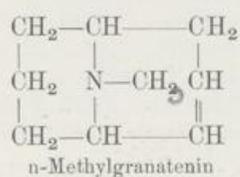
und eine Dibenzalverbindung



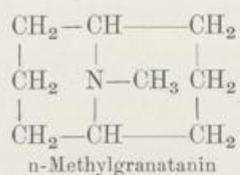
Reduktion wandelt das Pseudopelletierin in



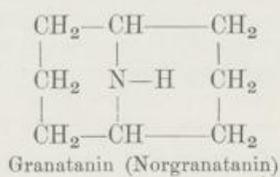
um, das durch Wasserabspaltung in



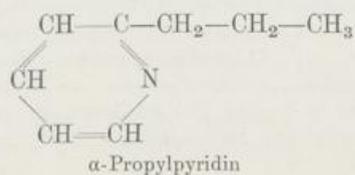
übergeht. Dieses liefert durch Reduktion



das auch durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor aus n-Methylgranatolin entsteht. Dabei bildet sich auch



Das Chlorhydrat des Granatanins liefert bei der Zinkstaubdestillation



Cortex Chinae.

Cinchona succirubra Pavon und andere. — Rubiaceae — Cinchonoideae — Cinchoneae.

Bestandteile: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und andere Alkaloide¹⁾, Chinasäure, Chinagerbsäure²⁾, Chinovagerbsäure³⁾, Chinovasäure, Kaffeegerbsäure (s. S. 26), Chinovin⁴⁾, Chinarot, Chinovarot, Cupreol und Cinchol⁵⁾.

¹⁾ Aus *Cinchona*-arten wurden noch isoliert:

Cinchothin (Hydrocinchonin); Cinchamidin, $C_{19}H_{24}N_2O$.

Hydrochinidin; Hydrochinin, $C_{20}H_{26}N_2O$.

Chinamin; Conchinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$.

Aricein, Cusconin, Concusconin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

Aus Arten der Gattung *Remija* wurden isoliert:

Chairamin, Chairamidin, } $C_{22}H_{26}N_2O_4$.
Conchairamin, Conchairamidin, }

Cupreïn, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, (ist als entmethyliertes Chinin zu betrachten und kann durch Erwärmen mit Natriummethylat und Jodmethyl in Chinin übergeführt werden (Grimaux und Arnaud, *Compt. rend.* 112 (1891) 774).

²⁾ Chinagerbsäure spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Chinarot, $C_{28}H_{22}O_{14}$. Chinarot liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure und Essigsäure.

³⁾ Chinovagerbsäure wird bei der Hydrolyse in Chinovarot und Zucker zerlegt.

⁴⁾ Chinovin (Chinovabitter), $C_{30}H_{48}O_8$ oder $C_{38}H_{82}O_{11}$, existiert in zwei isomeren Formen, α - und β -Chinovin, die sich hauptsächlich durch die verschiedene Löslichkeit in Äther und in Essigäther voneinander unterscheiden. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Chinovins tritt eine Spaltung ein in eine Methylpentose (Chinovose) und in Chinovasäure. Gleichzeitig wird Chinovit, das Äthylglykosid der Chinovose (Äthyl-Chinovosid) gebildet. Chinovasäure findet sich auch in reichlicher Menge in der Wurzel von *Potentilla Tormentilla*, sie bildet ein weißes, kristallinisches Pulver.

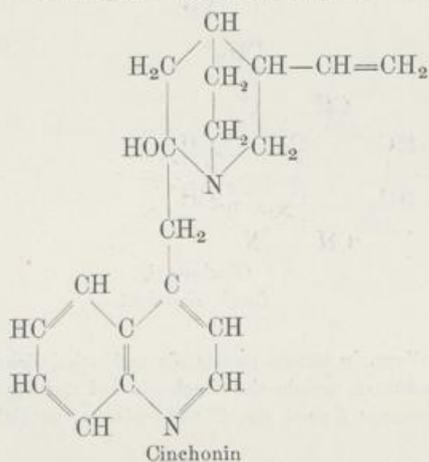
⁵⁾ Cupreol und Cinchol sind phytosterinartige Körper.

Ältere Literatur in Husemann und Hilger, *Pflanzenstoffe*; Flückiger, *Die Chinarinden*; Léger, *Les Alcaloides des Quinquinas*; de Vrij, *Über Cinchona und ihre Alkaloide*; vgl. ferner W. Koenigs, *Über das Merochinen und über die Konstitution der Chinaalkaloide* A. 347 (1906) 143. Aufsatz von Skraup, *Chinaalkaloide in Realenzyklopädie der gesamten Pharmazie*, Bd. III. Brühl, Hjelt und Aschan, *Die Chinaalkaloide in Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch der organ. Chemie*, Braunschweig 1901, S. 161. Literatur-Zusammenstellungen in Schmidt, *Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide*, Stuttgart 1900. Schmidt, *Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904*, Stuttgart 1904. Schmidt, *Die Alkaloidchemie in den Jahren 1904—1907*, Stuttgart 1907.

— *Cinchonin*, $C_{19}H_{23}N_2O^1$), bildet farblose, durchsichtige luftbeständige Nadeln, welche gegen 250° unter Zersetzung schmelzen.

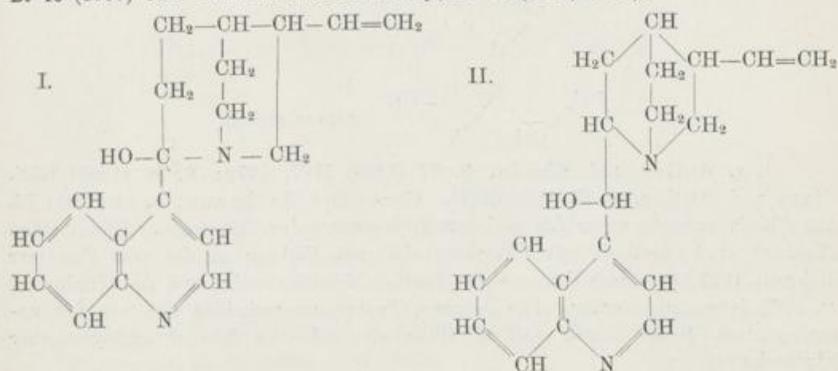
Im Wasserstoff- oder Ammoniakgas-Strom erhitzt, sublimiert es in langen Nadeln. Es löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Chloroform. In Alkalien und in Petroläther ist es fast unlöslich. Die Lösungen des Cinchonins und seiner Salze sind rechtsdrehend, die Größe der Ablenkung ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels.

Dem Cinchonin ist folgende Struktur²⁾ erteilt worden:

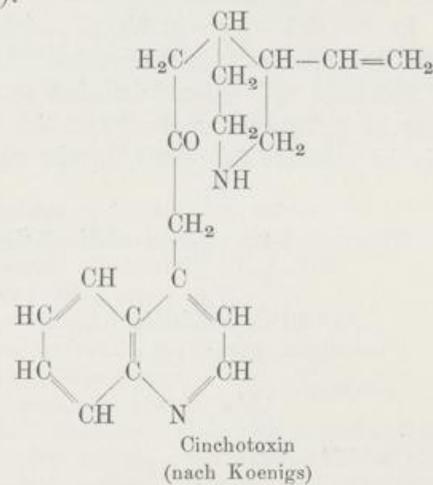


¹⁾ Pelletier und Caventou, *Ann. chim. phys.* [2] **15** (1820) 291, 337. Skraup, *A.* **197** (1879) 353. Hesse, *A.* **205** (1880) 211.

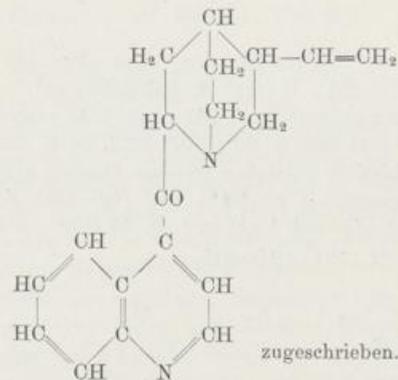
²⁾ Dieser von Koenigs (vgl. *A.* **347** (1906) 143) vorgeschlagenen Formel sind von Rabe (*A.* **350** (1906) 180; *B.* **40** (1907) 2013, 2016, 3280, 3655; *B.* **41** (1908) 62) folgende, durch zahlreiche Tatsachen gestützte Formeln gegenüber gestellt worden, die auch dem Chinin zugrunde zu legen sind (vgl. auch Bernhart und Ibele, *B.* **40** (1907) 648. Rhode und Antonay, *B.* **40** (1907) 2329):



Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäure oder durch Erhitzen mit Glycerin auf 180° tritt eine Umlagerung ein und es entsteht Cinchotoxin¹⁾:

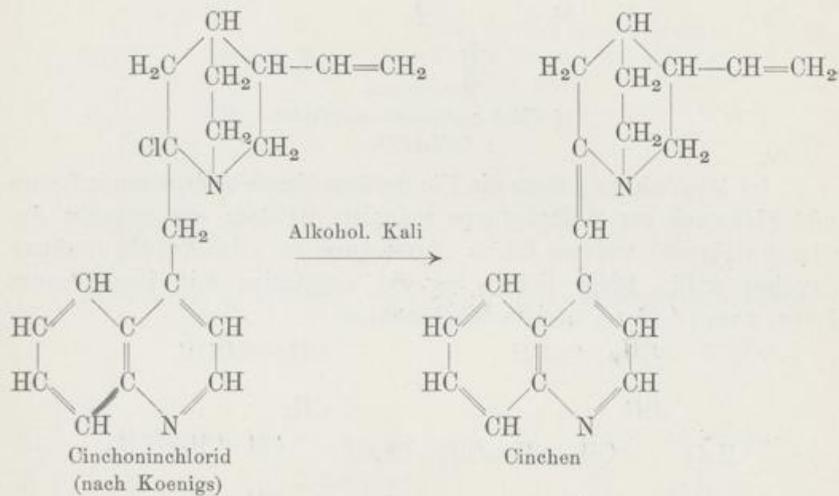


Von diesen Formeln ist die zweite die wahrscheinlichste. Es ist Rabe gelungen, aus den Produkten, welche das Cinchonin bei der Oxydation mit Chromsäure liefert, das entsprechende Keton, das Cinchoninon, zu isolieren. Diesem Keton wird die Formel

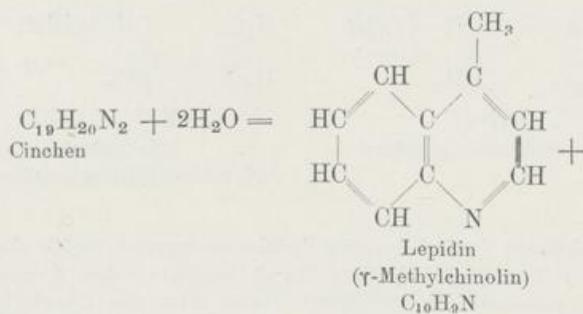


¹⁾ v. Müller und Rhode, **B. 27** (1894) 1187, 1279; **B. 28** (1895) 1056. Claus und Müller, **B. 13** (1880) 2290. Claus und Mallmann, **B. 14** (1881) 76. Aus Chinin entsteht unter den gleichen Bedingungen das Chinotoxin. Diese beiden „Toxine“ sind identisch mit Cinchoninon und Chinicin, die von Pasteur (Jahresb. 1853 474) durch Erhitzen der Bisulfate des Cinchonins und des Chinins auf ca. 130° dargestellt wurden. Die isomeren Toxine unterscheiden sich von den ursprünglichen Basen durch größere Giftigkeit und den Mangel antipyretischer Eigenschaften.

Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wird Cinchoninchlorid gebildet, das durch alkoholisches Kali in Cinchen¹⁾, die Anhydroverbindung des Cinchonins übergeführt wird:

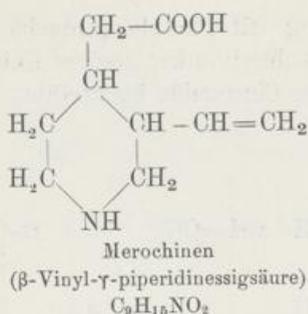


Cinchen zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Phosphorsäurelösung auf 170—180° in Lepidin und Merochinen²⁾:

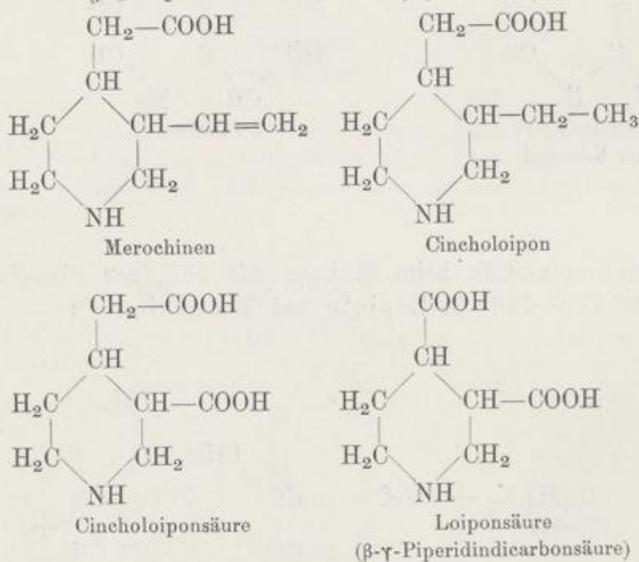


¹⁾ Koenigs und Comstock, B. 17 (1884) 1984; 18 (1885) 1219.

²⁾ Koenigs, B. 27 (1894) 1501, 2290.



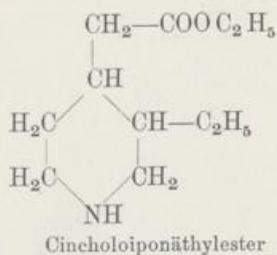
Im Merochinen kann die Vinylgruppe durch Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub zur Aethylgruppe reduziert werden. Es entsteht das Cincholoipon, welches durch Chromsäure zu Cincholoiponsäure oxydiert wird. Diese liefert bei der Oxydation mit Permanganat Loiponsäure (β-γ-Piperidindicarbonsäure)¹⁾:



¹⁾ Daß diesen Verbindungen der Pyridinkern zugrunde liegt, ergibt sich aus der Bildung von γ-Methyl-β-äthylpyridin (β-Collidin) aus dem Merochinen beim Erhitzen mit salzsaurer Sublimatlösung. Ferner kann die Cincholoiponsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in γ-Methylpyridin übergeführt werden (Skraup, Monatshefte f. Ch. 17 (1886) 368).

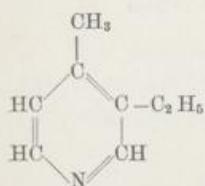
Durch Reduktion der Cinchomeronsäure mit Natrium und Alkohol und darauffolgendes Erhitzen mit Kali entsteht eine Hexahydrocinchomeronsäure, welche mit der Loiponsäure identisch ist (Koenigs, B. 30 (1897) 1326).

Cincholoipon läßt sich überführen in β -Aethylchinuclidin, dessen inaktive Form auf synthetischem¹⁾ Wege darstellbar ist:



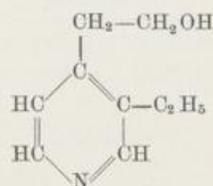
Reduktion des Karboxyls durch
Kochen mit Na. und Alkohol
→

¹⁾ Koenigs, B. 35 (1902) 1349. Die Synthese verläuft folgendermaßen:

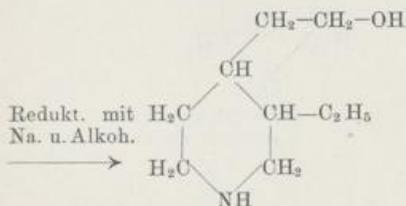


γ -Methyl- β -äthylpyridin
(β -collidin)
(durch Destillat. v. Cincho-
nin mit Alkali darstellbar)

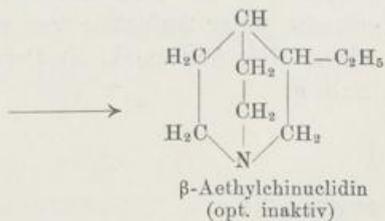
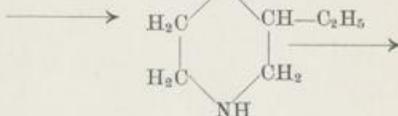
+ HCOH
Formaldehyd

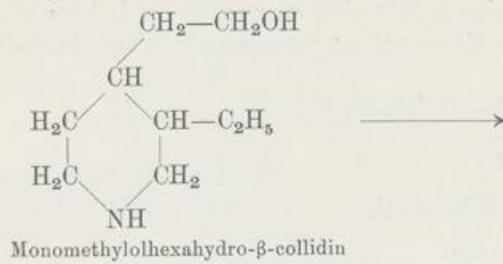


Monomethylol- β -collidin

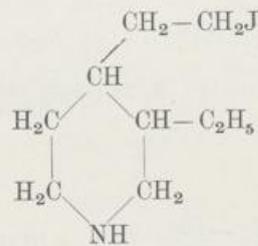


Monomethylolhexahydro- β -collidin

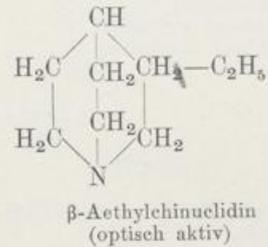




Ersatz des Hydroxyls durch Jod,
Kochen mit HJ u. P

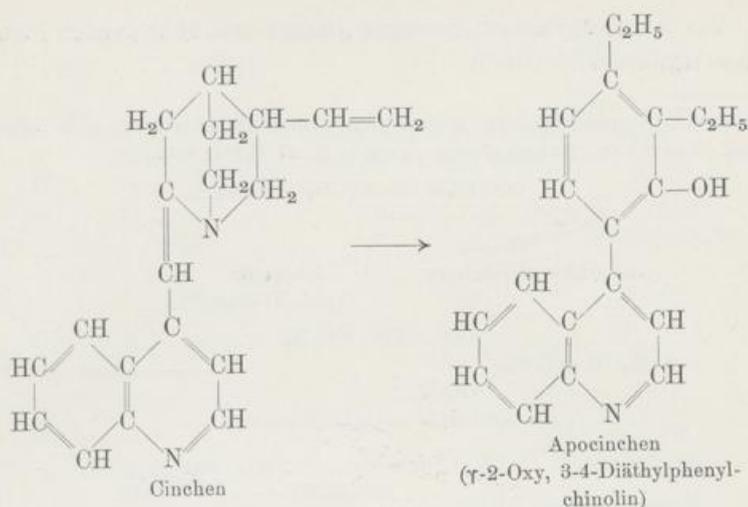


innere Alkylierung beim Stehen der
ätherischen Lösung

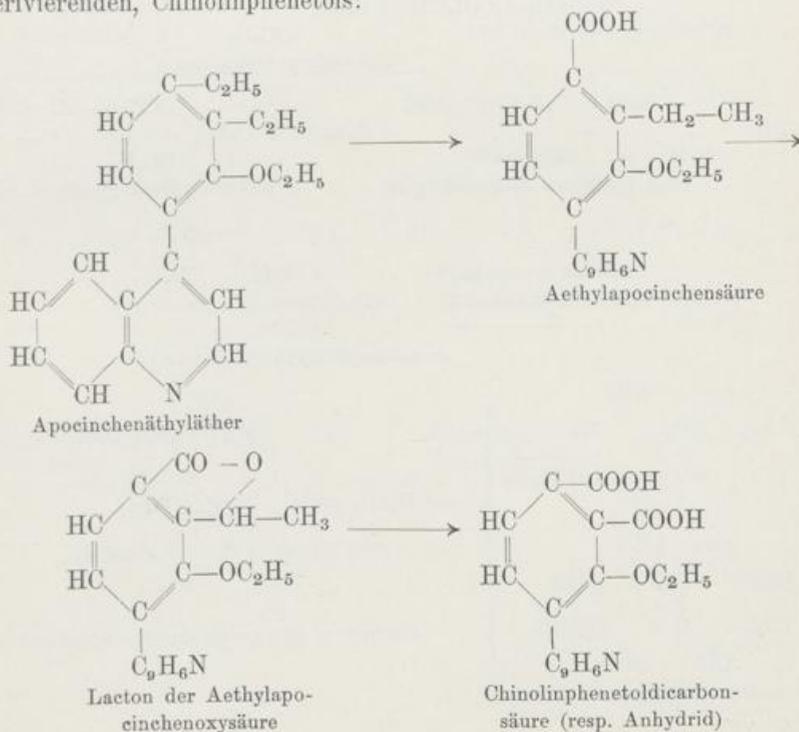


Wird Cinchen längere Zeit mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gekocht¹⁾, so entsteht, unter Aufnahme von einem Mol. Wasser und Abspaltung von einem Mol. Ammoniak, ein Derivat des γ-Phenylchinolins, das Apocinchen:

¹⁾ Koenigs, B. 26 (1893) 713.

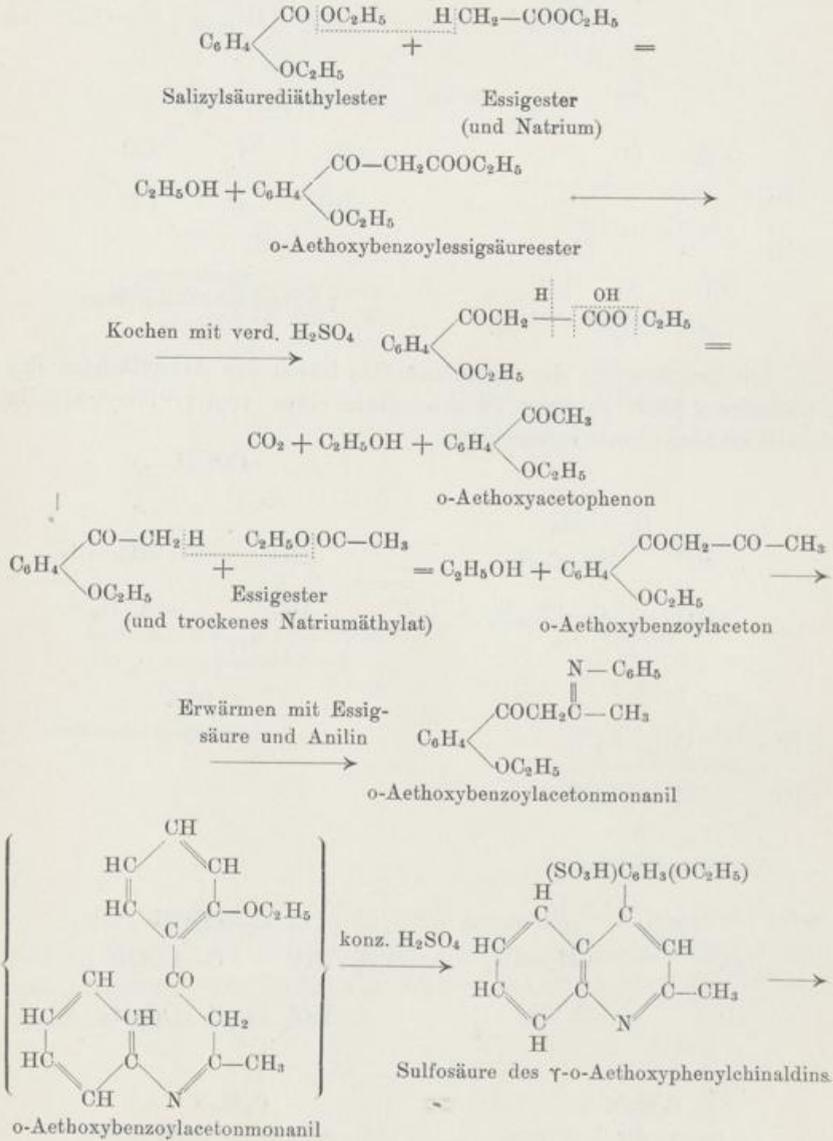


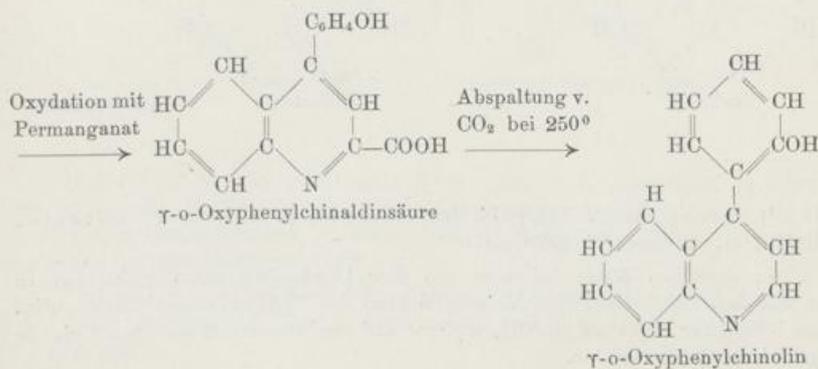
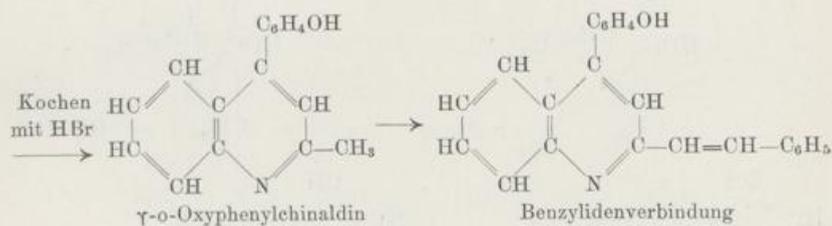
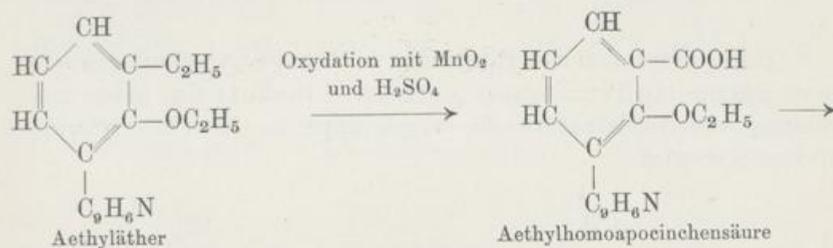
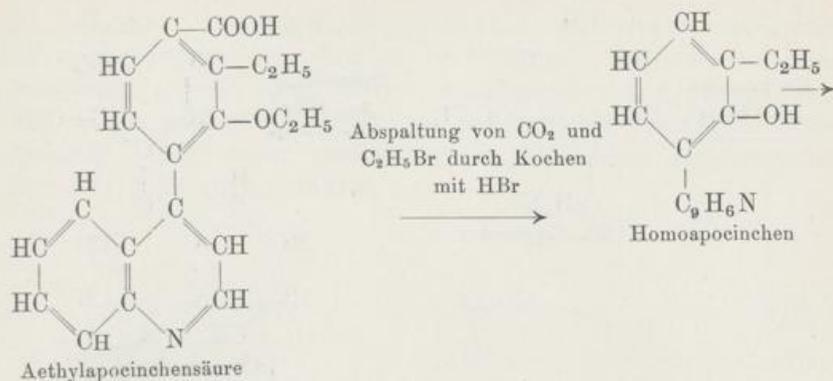
Die schrittweise durchgeführte Oxydation des Aethyläthers des Apocinchens führt zu einer Dicarbonsäure eines, vom γ-Phenylchinolin derivierenden, Chinolinphenetols:

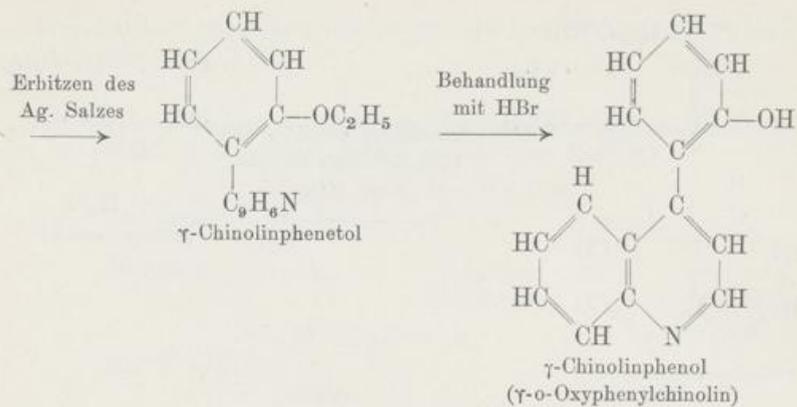


Von der Aethylapocinchensäure gelangt man in folgenden Phasen zu γ -o-Oxyphenylchinolin¹⁾:

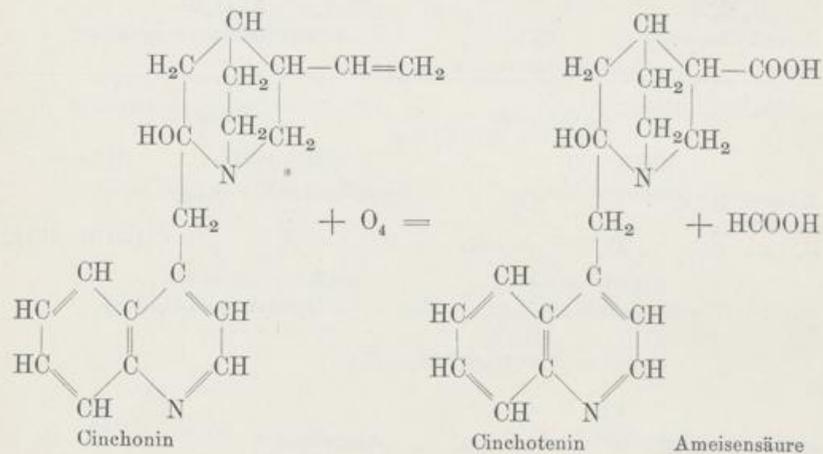
¹⁾ γ -o-Oxyphenylchinolin ist nach folgenden Reaktionen synthetisch erhalten worden (Besthorn, Banzhaf und Jaeglé, B. 27 (1894) 3035):







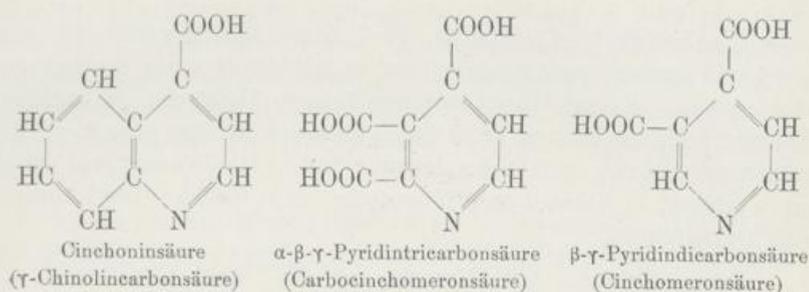
Durch Oxydation des Cinchonins in eiskalter verdünnt-schwefelsauer Lösung mit Permanganat¹⁾ entsteht Cinchotenin, indem unter Bildung von Ameisensäure die Vinylgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird:



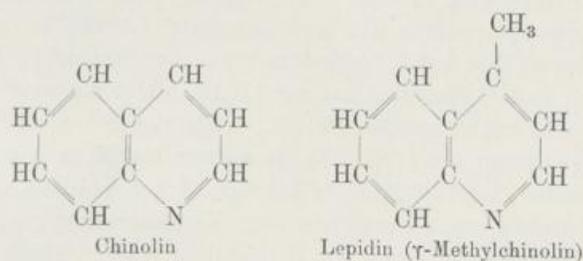
¹⁾ Skraup, A. 197 (1879) 374, 199 (1879) 348; B. 28 (1895) 12. Caventou und Willm, A. Suppl. 7 (1870) 247.

In derselben Weise entstehen aus dem Cinchonidin das Cinchotenidin und aus dem Chinin und Conchinin (Chinidin) das Chitenin und Chitenidin. Diese „Tenine“ enthalten ein CH₂ weniger und zwei Sauerstoffatome mehr als die zugehörigen Chinaalkaloide.

Bei der Oxydation¹⁾ mit Chromsäure, Salpetersäure, alkalischer Permanganatlösung entstehen aus dem Cinchonin, Merochinen, Cinchoiponsäure, Cincholoipon. Ferner wird gebildet Cinchoninsäure, die durch weitere Oxydation in α - β - γ -Pyridintricarbonsäure übergeht. Aus dieser entsteht durch Kohlensäureabspaltung die β - γ -Pyridindicarbonsäure:

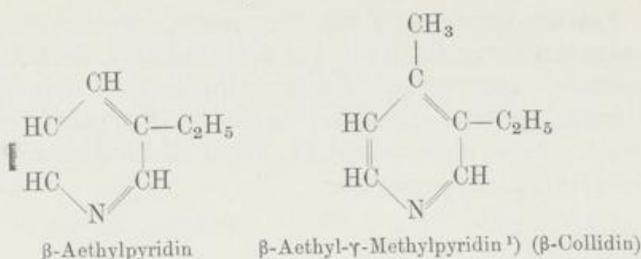


Durch schmelzendes Kali²⁾ wird Cinchonin zerlegt in



¹⁾ Weidel, A. 173 (1874) 76. Weidel und v. Schmidt, B. 12 (1879) 1146. Koenigs, B. 12 (1879) 97; 17 (1884) 1992; 28 (1895) 1988; Skraup, B. 12 (1879) 230; A. 201 (1880) 291; Monatsh. f. Ch. 9 (1888) 783. Hoogewerff und van Dorp, A. 204 (1880) 84, 115.

²⁾ Gerhardt, A. 44 (1842) 279. Butlerow und Wischnegradsky, B. 11 (1878) 1253; B. 12 (1879) 2093. Oechsner de Coninck, Ann. chim. phys. [5] 27 (1882) 469.



— *Cinchonidin*²⁾, $C_{19}H_{22}N_2O$, (α-Chinidin, Cinchovatin) ist dem Cinchonin isomer; wahrscheinlich ist es mit ihm strukturidentisch und stereoisomer. Es kristallisiert aus verdünntem Weingeist, je nach der Konzentration der Lösung, in farblosen kleinen Blättchen oder in großen, glänzenden Säulen vom Schmelzpunkt 205°. In Wasser und Äther ist es schwer, in Alkohol und Chloroform leicht löslich. Die Lösungen sind linksdrehend.

Durch Erhitzen mit Glyzerin auf 180° geht Cinchonidin wie das Cinchonin in das isomere, amorphe Cinchonicin (Cinchotoxin) über. Vorsichtige Oxydation mit Permanganat liefert das, dem Cinchotenin entsprechende Cinchotenidin. Auch die übrigen Abbau- und Oxydationsprodukte stimmen mit denjenigen des Cinchonins überein.

— *Chinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ³⁾, kristallisiert wasserfrei aus der kochend gesättigten wäßrigen Lösung. In langen, seidenglänzenden Nadeln wird es erhalten, wenn die heiß bereitete Lösung in verdünntem Alkohol längere Zeit auf 30° gehalten wird. Das Hydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ (nach andern Angaben mit nur $1H_2O$), bildet ein weißes, kristallinisches, leicht verwitterndes Pulver. Chininhydrat schmilzt bei 57°, wasserfreies Chinin bei 175°. Es ist schwer löslich in Wasser, Benzol und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Die Lösungen drehen, nach Verhältnis ihrer Konzentration, nach links. Die wäßrige Chininlösung wird im Sonnenlicht unter Abscheidung von braunen Flocken (Quiniretin) allmählich zersetzt. In der wäßrigen

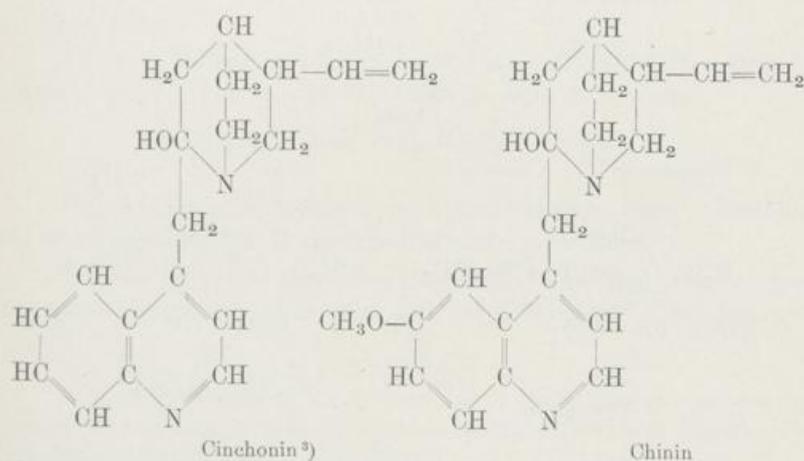
¹⁾ β-Aethylpyridin liefert bei der Oxydation Nikotinsäure, β-Aethyl-γ-methylpyridin Cinchomeronsäure.

²⁾ Winekler, Jahresb. 1847/48, 620. Leers, A. 82 (1852) 147. Hesse, A. 135 (1865) 334; B. 14 (1881) 1890. de Vrij, Pharm. Journ. Trans. [3] 4 121. Skraup und Vortmann, A. 197 (1879) 226.

³⁾ Pelletier und Caventou, Ann. chim. phys. [2] 15 (1820) 291, 337. Strecker, Compt. rend. 39 (1854) 58.

oder alkoholischen Chininlösung wird durch Zusatz von Schwefelsäure Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure sowie durch eine Reihe organischer Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Benzoesäure usw. blaue Fluorescenz hervorgerufen. Die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren und deren löslichen Metallverbindungen (mit Ausnahme von Sublimat), ferner durch Natriumthiosulfat, Sulfoeyankalium und Ferricyankalium. Wird eine Chininlösung mit Chlor- oder Bromwasser und dann sofort mit Ammoniak versetzt, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung — Thalleiochinreaktion¹⁾. Aus einer heißen, mit Schwefelsäure und Alkohol bereiteten, mit Jodwasserstoffsäure und alkoholischer Jodlösung versetzten Chininlösung scheiden sich beim Erkalten grüne Kristalle von schwefelsaurem Jodchinin oder Herapathit ($4C_{20}H_{24}N_2O_2, 3H_2SO_4, 2HJ, 4J + 3H_2O$) aus.

Chinin ist das Methoxyderivat des Cinchonins²⁾. Wie sich aus den Abbauprodukten ergibt, steht die Methoxylgruppe im Chinolinkerne:



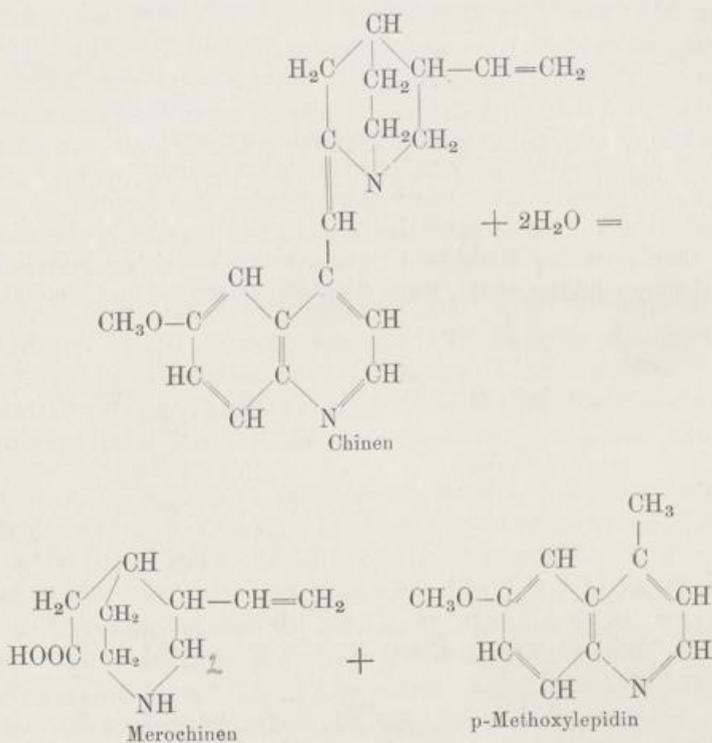
¹⁾ Die Thalleiochinreaktion ist auf den im Chininmolekül enthaltenen Rest des p-Methoxychinolins zurückzuführen. Skraup, *Monatsh. f. Ch.* **6** (1886) 764. Vgl. Führer, *Zur Kenntnis der Thalleiochinreaktion*, *Arch. d. Pharm.* **244** (1906) 602. Vondrasek, *Chem. Zeitg.* **1908**, Rep. 461.

²⁾ Hesse, *A.* **205** (1880) 314. Lippmann und Fleißner, *Monatsh. f. Ch.* **16** (1895) 34.

³⁾ Vgl. die Rabesche Cinchoninformel II, S. 71.

Anhaltendes Kochen mit Essigsäure oder Erhitzen mit Glycerin auf 180° bewirkt die Umlagerung in Chinotoxin (Chinicin). Mit Phosphorpentachlorid entsteht Chininchlorid, das mit alkoholischem Kali in Chinen, die Anhydrobase des Chinins übergeführt wird ¹⁾.

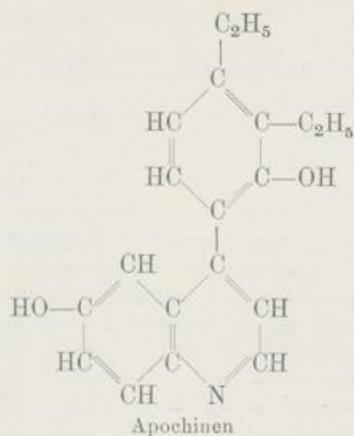
Als Spaltungsprodukte entstehen bei der Hydrolyse des Chinens Merochinen und p-Methoxylepidin:



Anhaltendes Kochen mit Bromwasserstoffsäure spaltet den Stickstoff aus der „zweiten Hälfte“ ²⁾ des Chinens in Form von Ammoniak ab und unter Aufnahme von einem Molekül Wasser entsteht das Apochinen:

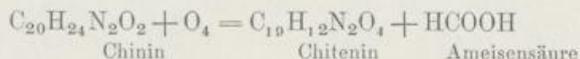
¹⁾ Comstock und Koenigs, B. 17 (1884) 1984; 18 (1885) 1219; B. 20 (1887) 2510, 2674. Koenigs, B. 23 (1890) 2669; 27 (1894) 900; 29 (1896) 372.

²⁾ Als „zweite Hälfte“ wird der bicyclische, mit dem Chinolinkern verknüpfte Teil der Chinaalkaloide bezeichnet.



Durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak wird Apochinen zunächst in Amidoapochinen übergeführt. Dieses geht durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol und Kupferpulver in Apocinchen über.

Bei vorsichtiger Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat entsteht das Chitenin (vgl. die Bildung von Cinchotenin):

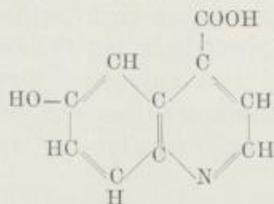


Durch Jodwasserstoffsäure wird aus Chitenin unter Abspaltung der Methylgruppe des Methoxyls Chitenol¹⁾ gebildet.

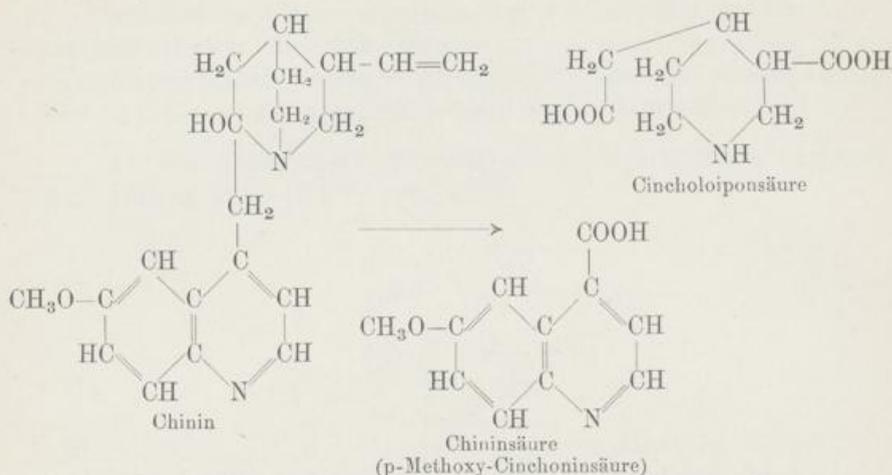
Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Chinin Cincholoiponsäure und Chininsäure (außerdem auch Merochinen und Cincholoipon)²⁾:

¹⁾ v. Bucher, Monatsh. f. Ch. 14 (1893) 598.

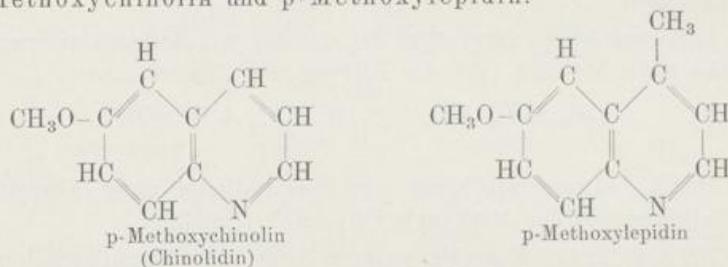
²⁾ Skraup, Monatsh. f. Ch. 2 (1881) 591; 4 (1883) 695; 10 (1889) 39, 220. Chininsäure geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220–230° unter Abspaltung der Methylgruppe über in Xanthochinsäure:



die bei 310° schmilzt und unter Kohlensäureabspaltung p-Oxychinolin bildet. Permanganat oxydiert die Chininsäure, wie die Cinchoninsäure zu α-β-γ-Pyridintricarbonsäure (Carboeinchomeronsäure).



Durch schmelzendes Kali wird Chinin in ähnlicher Weise zerlegt wie Cinchonin, an Stelle von Chinolin und Lepidin entstehen jedoch p-Methoxychinolin und p-Methoxylepidin:



— *Chinidin*¹⁾, C₂₀H₂₄N₂O₂ (Conchinin), (β-Chinin, β-Chinidin, kristallisiertes Chinoidin, Chinotin, Pitayin) ist sehr wahrscheinlich mit dem Chinin strukturidentisch und stereoisomer. Es kristallisiert aus Wasser, Alkohol oder Äther in Verbindung mit diesen Lösungsmitteln, aus Benzol scheidet es sich wasserfrei ab. Schmelzpunkt 170°. Die Lösungen des Chinidins drehen nach rechts, sie zeigen, wie diejenigen des Chinins die Grünfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak und die blaue Fluorescenz nach Zusatz von Oxysäuren.

Die Abbauprodukte sind dieselben wie beim Chinin. In nachstehenden Übersichten ist das Verhalten der wichtigsten China-Alkaloide zusammengestellt²⁾:

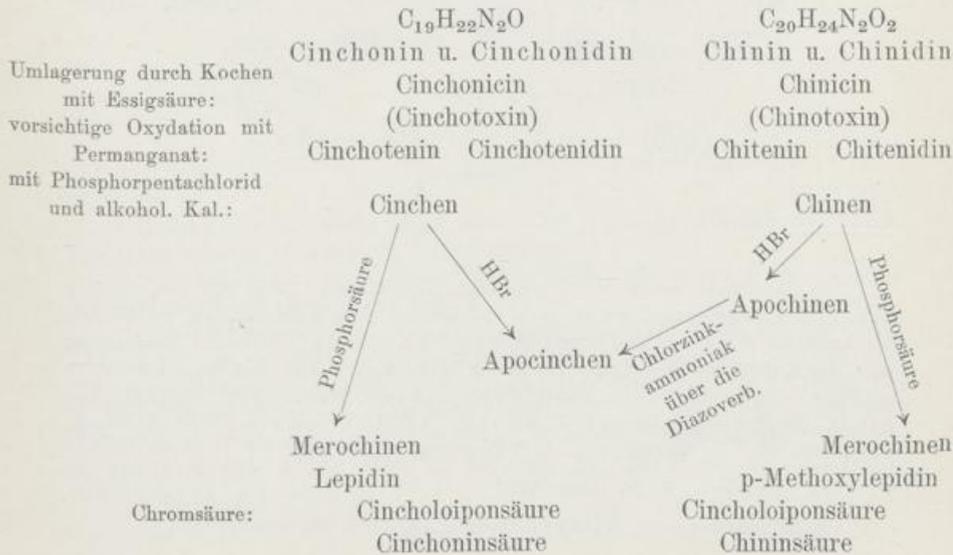
¹⁾ Henry und Delondre, Jour. d. Pharm. [2] 19, 623; 20, 157. van Hejningen, A. 72 (1849) 302. Pasteur, Compt. rend. 36 (1853) 26. Hesse, A. 146 (1868) 357; 166 (1873) 232; 174 (1874) 337.

²⁾ Kerner, Arch. d. Pharm. 216 (1880) 272.

Drehen die Polarisationssebene nach links
Die Tartrate sind im Wasser schwer löslich

Die Lösungen in Sauerstoffsäuren fluorescieren blau. Die Lösungen der Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Die freien Basen bilden kristallisierte, leicht verwitternde Hydrate.	Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ In Äther leicht löslich. Die meisten Salze sind weit schwerer löslich als die entsprechenden der übrigen Chinabasen. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen Herapathit.	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ In Äther sehr schwer löslich. Bildet als Hydrochlorid derbe, große wasserhelle Kristalle. Das Sulfat scheidet sich in verschiedenen Formen mit verschiedenem Wassergehalt ab.	Die sauren Lösungen fluorescieren nicht und geben mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung. Die freien Basen kristallisieren wasserfrei.
	Chinidin (Conchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$ In Äther schwer löslich. Bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Hydrojodid.	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ In Äther am schw. löslich. Wird aus mäßig verdünnten Lösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Das Hydrojodid ist in Alkohol leicht löslich.	

Drehen die Polarisationssebene nach rechts
Die Tartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.

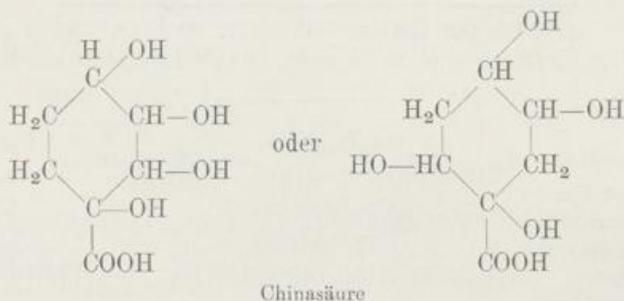


Chinasäure¹⁾, $C_7H_{12}O_6 + H_2O$, kristallisiert in Prismen, welche bei 162° schmelzen und in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol löslich sind. In Äther lösen sie sich fast gar nicht. Die wäßrige Lösung schmeckt sauer und ist linksdrehend.

Beim Erhitzen auf 220° entsteht das bei 198° schmelzende Chinid, ein Lakton der Formel $C_7H_{10}O_5$, das beim Erhitzen mit Barytwasser inaktive Chinasäure liefert²⁾. Durch trockene Destillation zerfällt Chinasäure in Phenol, Benzoësäure, Salizylaldehyd und Hydrochinon. Letzteres entsteht auch beim Kochen mit Wasser und Bleisuperoxyd. Wird Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert, so entsteht Chinon³⁾.

Durch Brom und Wasser, durch Schmelzen mit Kali, durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure, sowie durch Gärung des Calciumsalzes an der Luft mit Spaltpilzen wird aus Chinasäure Protocatechusäure gebildet.

Die Chinasäure ist als Tetraoxycyclohexancarbonsäure aufzufassen, deren Konstitution einer der beiden nachstehenden Formeln entspricht:



¹⁾ Chinasäure wurde von Hofmann (Crell's Ann. II (1790) 314, in den Chinarinden aufgefunden, sie ist auch enthalten in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut, im Wiesenheu und in den Blättern der Zuckerrübe. Mit der Untersuchung und der Aufklärung der Konstitution der Chinasäure haben sich namentlich beschäftigt Vauquelin, Liebig und Wöhler, Baup, Hesse, Fittig und Hildebrand, Erwig und Koenigs, Eykmann. Vgl. Echtermeier, Arch. d. Pharm. 244 (1906) 37. Knöpfer, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 77.

²⁾ Eykmann, B. 24 (1891) 1297.

³⁾ Woskresensky, A. 27 (1838) 268.

Semen Strychni.

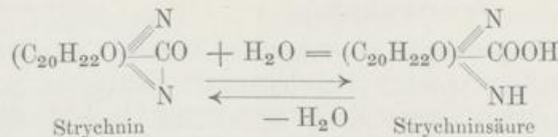
Strychnos nux vomica L. — Loganiaceae — Strychneae.

Bestandteile: Strychnin, Brucin¹⁾, fettes Öl²⁾, Kaffeegerbsäure (s. S. 26).

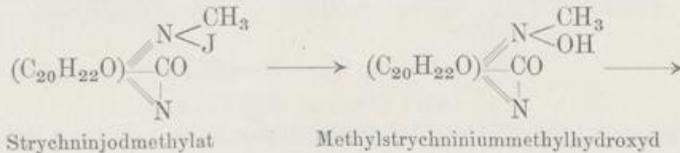
— *Strychnin*³⁾, C₂₁H₂₂N₂O₂, kristallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 265°. Es ist schwer löslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die wäßrige Lösung ist linksdrehend. Trotzdem es zwei Atome Stickstoff enthält, bildet es Salze mit nur einem Molekül Säure.

Durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160—180° wird Strychnin in Isostrychnin umgewandelt⁴⁾. Isostrychnin kristallisiert aus Benzol in kleinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215°; in seiner physiologischen Wirkung unterscheidet es sich wesentlich vom Strychnin.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Natron addiert Strychnin ein Molekül Wasser und geht in Strychninsäure (Strychnol) über. Kochen mit Säuren bildet wieder Strychnin zurück:



Mit Methyljodid entsteht Strychninjodmethylat, aus diesem durch feuchtes Silberoxyd Methylstrychnin (Strychninsäuremethylbetain):

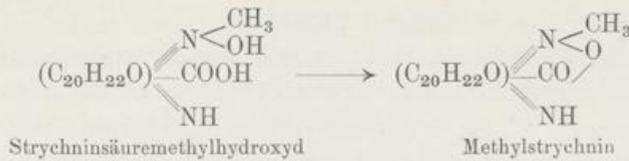


¹⁾ Als „Igasurin“ wurde früher ein Gemisch der beiden Alkaloide bezeichnet. Die Igasursäure ist identisch mit Kaffeegerbsäure.

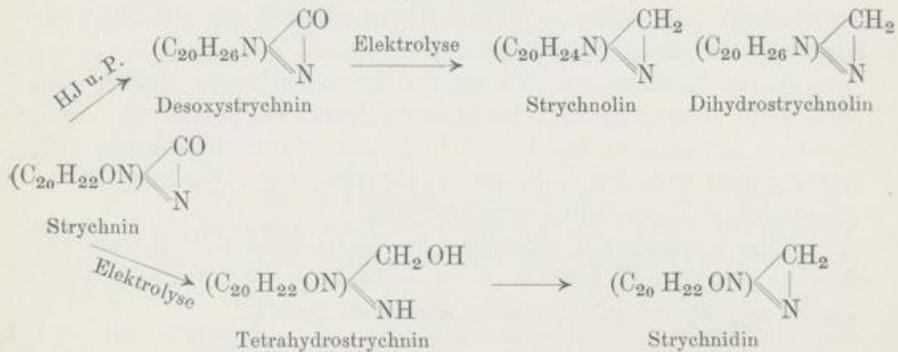
²⁾ Schroeder, Arch. d. Pharm. 243 (1905) 628. Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette und Wachsarten, Berlin 1908, S. 820.

³⁾ Pelletier und Caventou, Ann. chim. phys. (2) 8 (1818) 323, 10 (1819) 142, 12 113, 26 44, sie nannten das Alkaloid zuerst „Vauqueline“. Osann und Buchner schlugen die Benennung „Strychnin“ vor. Regnault, A. 26 (1838) 17; A. 29 (1839) 59. Goldschmidt, B. 15 (1882) 1877. Stoehr, B. 20 (1887) 1108. Tafel, B. 23 (1890) 2738; B. 26 (1893) 333; B. 36 (1901) 3291; A. 264 (1891) 33; A. 268 (1892) 229; A. 254 (1891) 37, 258 (1891) 231, 301 (1898) 285. Moufang und Tafel, A. 304 (1899) 25.

⁴⁾ Bacovescu und Pietet, B. 38 (1905) 2787.



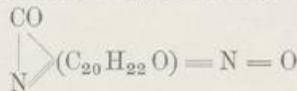
Die Reduktion liefert folgende Produkte:



Durch Salpetersäure entstehen aus Strychnin verschiedene Nitroderivate wie Dinitrostrychninhydrat¹⁾, Dinitrostrychol.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung²⁾ wird Strychninonsäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$, und Dihydrostrychninonsäure, $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$, gebildet.

Bei der Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd entsteht unter andern Oxydationsprodukten Strychninoxid³⁾ von der Formel:



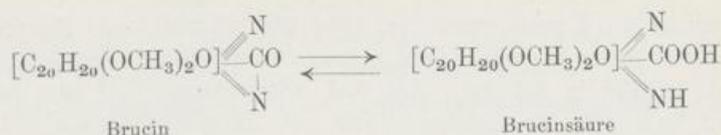
— *Brucin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ ⁴⁾, kristallisiert aus heißem Wasser mit 4, aus Alkohol mit 2 Molekülen Kristallwasser. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Alkaloides liegt bei 178°. Brucin enthält zwei Methoxygruppen und ist möglicherweise Dimethoxystrychnin. Es liefert ähnliche Derivate wie Strychnin:

¹⁾ Das Nitrat des Dinitrostrychninhydrates stimmt mit dem „Kakostrychnin“ von Claus und Glassner (B. 14 (1881) 774) überein.

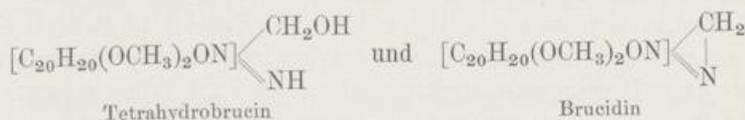
²⁾ Leuchs, B. 41 (1908) 1711.

³⁾ Pictet und Mattison, B. 38 (1905) 2782.

⁴⁾ Pelletier und Caventou, Ann. chim. phys. 10 142, 12 113, 218, 20 54, 26 44. Liebig, A. 26 (1838) 20. Regnault, A. 26 (1838) 41. Dollfus, A. 65 (1848) 220. Strecker, A. 91 (1854) 87. Shenstone, Journ. chem. Soc. 39 (1881) 456. Moufang und Tafel, A. 304 (1899) 25.



Durch elektrolytische Reduktion entstehen:



durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung¹⁾ Brucinonsäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$, und Dihydrobrucinonsäure, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_2$.

Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd führt zu dem gut kristallisierenden Brucinoxid, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ²⁾.

Opium.

Papaver somniferum L. — Papaveraceae — Papaveroideae — Papavereae.

Bestandteile³⁾: Morphin, Pseudomorphin, Codein, Thebain, Papaverin, Laudanosin, Laudanin, Laudanidin, Narcotin, Hydrocotarnin, Gnoskopin, Oxynarcotin, Narcein und in geringer Menge andere noch wenig untersuchte Alkaloide⁴⁾. Ferner Meconin, Meconsäure, Milchsäure.

— *Morphin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾, kristallisiert aus Alkohol in seiden-glänzenden Nadeln oder in farblosen, glänzenden rhombischen Prismen.

¹⁾ Leuchs, B. 41 (1908) 1711.

²⁾ Pietet und Jenny, B. 40 (1907) 1172.

³⁾ Hesse, A. 140 (1866) 148, 153 (1870) 47; Suppl. VIII (1872) 261. Kauder, Arch. d. Pharm. 228 (1890) 419. Pruys, Pharm. Ztg. 41 (1896) 647. T. und H. Smith, Pharm. Journ. und Trans. 8 (1867) 415, 52 (1893) 793, vgl. Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Auflage, S. 176.

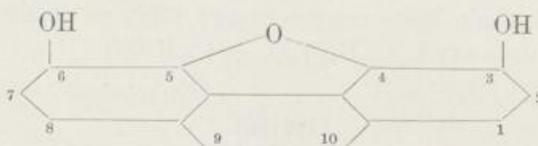
⁴⁾ Außer den genannten, eingehender studierten Alkaloiden sind noch aufgefunden worden:

Codamin, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_4$,	Tritopin ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_3$) ₂ O
Meconidin, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4$,	Lanthopin, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_4$,
Protopin, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5$,	Cryptopin, $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$,
Papaveramin, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5$,	Xanthalin, $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_9$.

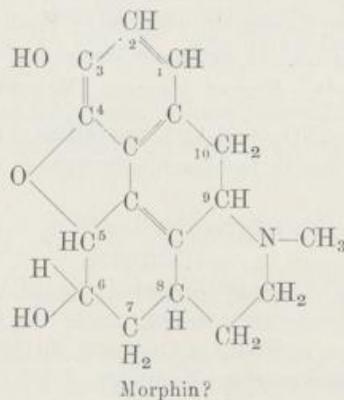
⁵⁾ Derosne, Ann. chim. 45 (1803) 257. Sertürner und Séguin, ibid 92 (1805) 225. Sertürner, Trommsdorff Journ. d. Pharm. 13 (1805) 1, 234; 14 (1806) 1, 47; 20 (1811) 99. Sertürner, Gilberts Ann. 55 (1817) 61. Robiquet, Ann. chim. phys. 5 (1817) 275. Duflos und Pelletier, Ann. chim. phys. 50 (1832)

Es verliert das Kristallwasser bei 128° und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 230°. In Wasser, Äther, Benzol und Chloroform ist es schwer löslich, leichter in Alkohol. Kali und Natronlauge, Kalk und Barytwasser lösen Morphin ziemlich leicht; die Lösungen färben sich an der Luft allmählich braun, indem das Morphin zu Pseudomorphin (Oxydimorphin, $(C_{17}H_{18}NO_3)_2 + 3H_2O$) oxydiert wird. In Ammoniak und Alkalikarbonaten löst es sich nur wenig. Morphin ist linksdrehend; das an Salzsäure und Schwefelsäure gebundene Alkaloid besitzt fast das doppelte Drehungsvermögen gegenüber dem an Alkalien gebundenen.

Morphin (wie auch Codein und Thebaïn) ist ein Abkömmling des 3-6-Dioxyphenanthrylenoxydes:



seine Struktur entspricht möglicherweise der Formel

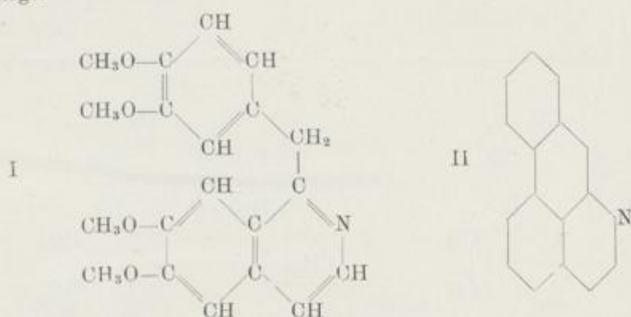


243; 63 (1836) 185. Liebig, A. 21 (1836) 1. Laurent, Ann. chim. phys. [3] 19 (1847) 361. Literatur-Zusammenstellung siehe J. Schmidt, Über die Erforschung der Konstitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide, Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904, 1904—1907; vgl. ferner: Konstitution von Morphin, Codein, Thebaïn und deren Abkömmlingen, Pharm. Centralhalle 1907, 533. Schmidt, Jahrbuch der organischen Chemie I (1908) 334 ff. Mit der Erforschung der Konstitution des Morphins, Codeins, Thebaïns haben sich namentlich Knorr, Pschorr, Vongerichten, Freund beschäftigt.

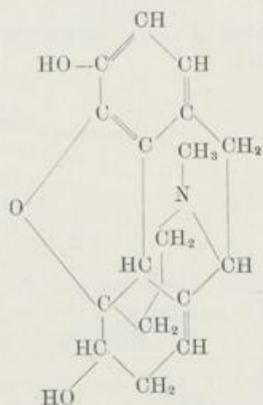
in welcher die Stellung des Komplexes $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{N}}-\text{CH}_3$ am Phenanthrenkern noch nicht mit Sicherheit bestimmt ist¹⁾).

Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht neben einem Gemenge zweier Basen²⁾ Phenanthren. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf $140-150^\circ$ verliert Morphin ein Molekül Wasser und geht in Apomorphin³⁾ über:

¹⁾ Die experimentell ermittelte Konstitution des Papaverins (I) würde dafür sprechen, daß auch dem Morphin (sowie dem Codein und Thebain) das Skelett II zugrunde liegt:

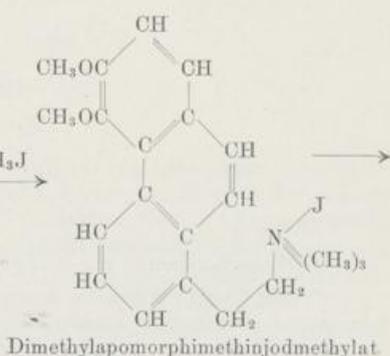
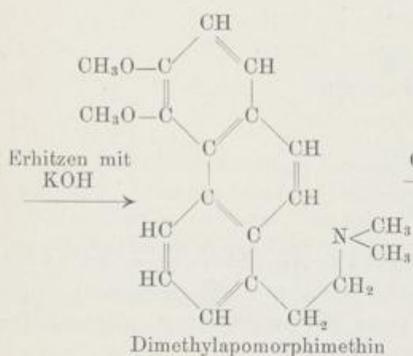
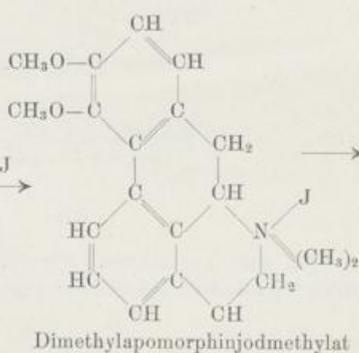
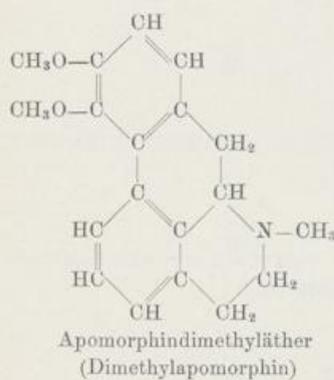
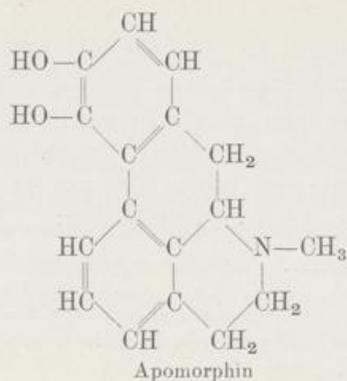
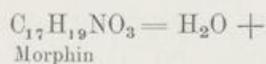


Der oben angeführten „Pyridinformel“ von Pschorr wird nachstehende „Brückenringformel“ nach Knorr gegenüber gestellt:

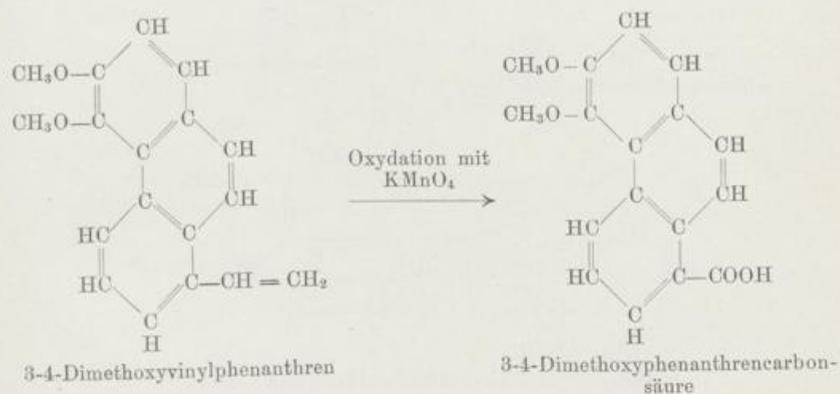
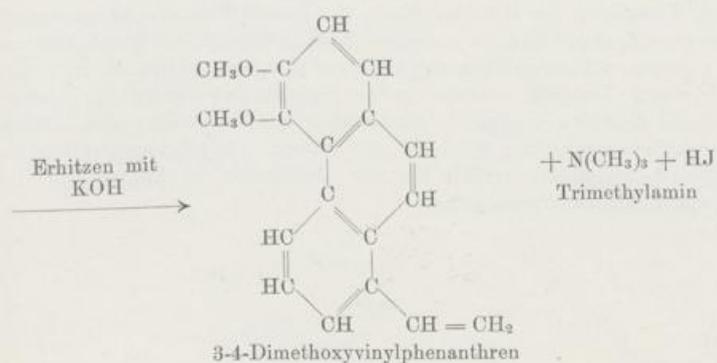


²⁾ Dieses Gemisch ist von Vongerichten als Morphinin bezeichnet worden.

³⁾ Der Dimethyläther des Apomorphins läßt sich durch erschöpfende Methylierung und nachfolgende Oxydation zu einem Phenanthrenderivat abbauen. Die Reaktionen lassen sich folgendermaßen formulieren:



Durch Methylieren geht Morphin in Methylmorphin (Codein) über, das mit Jodmethyl Methylmorphinjodmethylat bildet. Aus diesem entsteht durch Kochen mit Natronlauge Methylmorphimethin¹⁾, das beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zerlegt



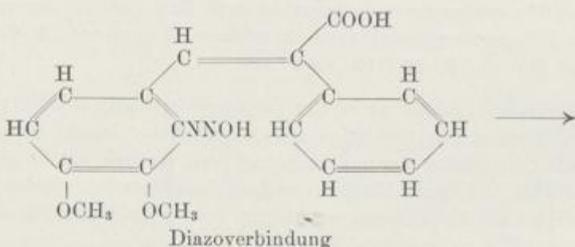
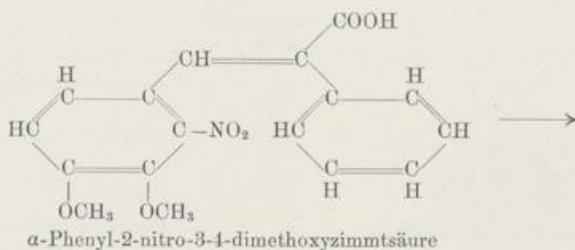
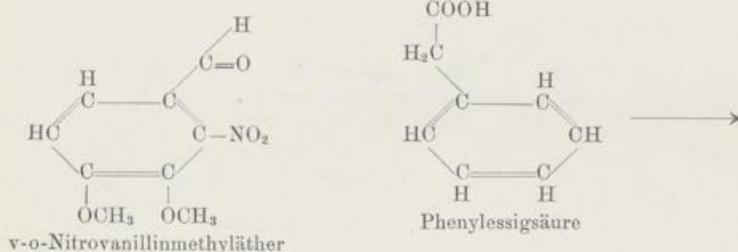
Die 3-4-Dimethoxyphenanthrencarbonsäure läßt sich in das synthetisch zugängliche 3-4-8-Trimethoxyphenanthren überführen. (Pschorr, B. 40 (1907) 1984. Pschorr und Büsch, B. 40 (1907) 2001.

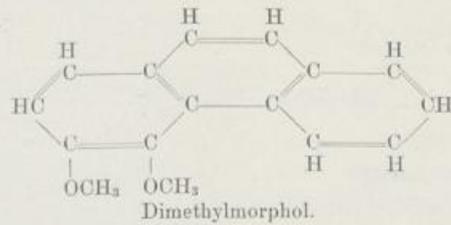
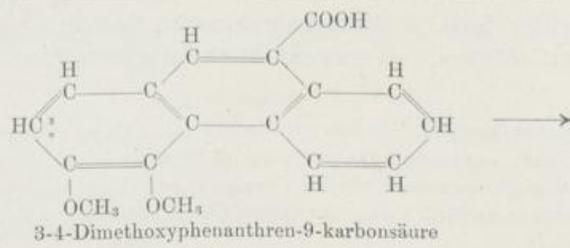
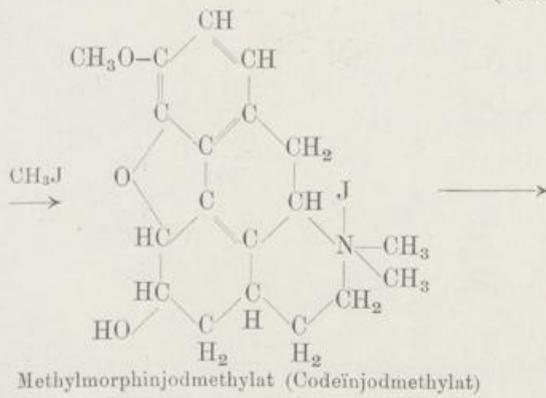
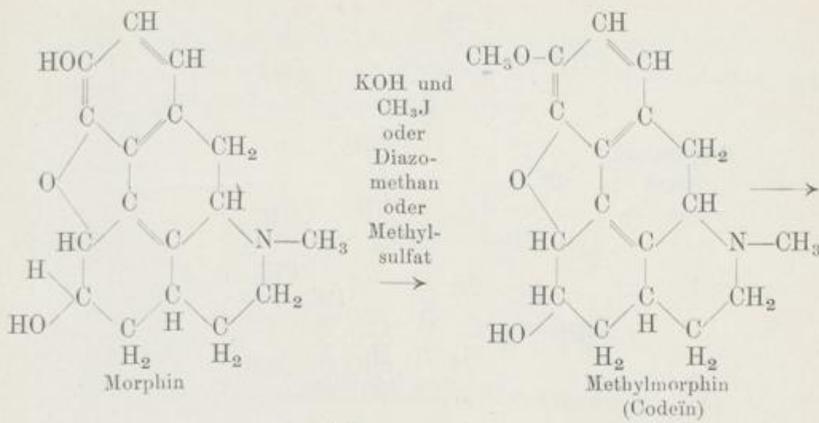
¹⁾ Methylmorphimethin ist in vier Isomeren bekannt: α-Methylmorphimethin entsteht durch Kochen von Codeinjodmethylat mit Natronlauge. Die β-Verbindung entsteht durch Umlagerung der α-Verbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Wasser oder 50%igem Alkohol. γ-Methylmorphimethin bildet sich aus Iso-codeinjodmethylat mit Natronlauge und lagert sich in ähnlicher Weise in die δ-Verbindung um, wie die α- in die β-Verbindung.

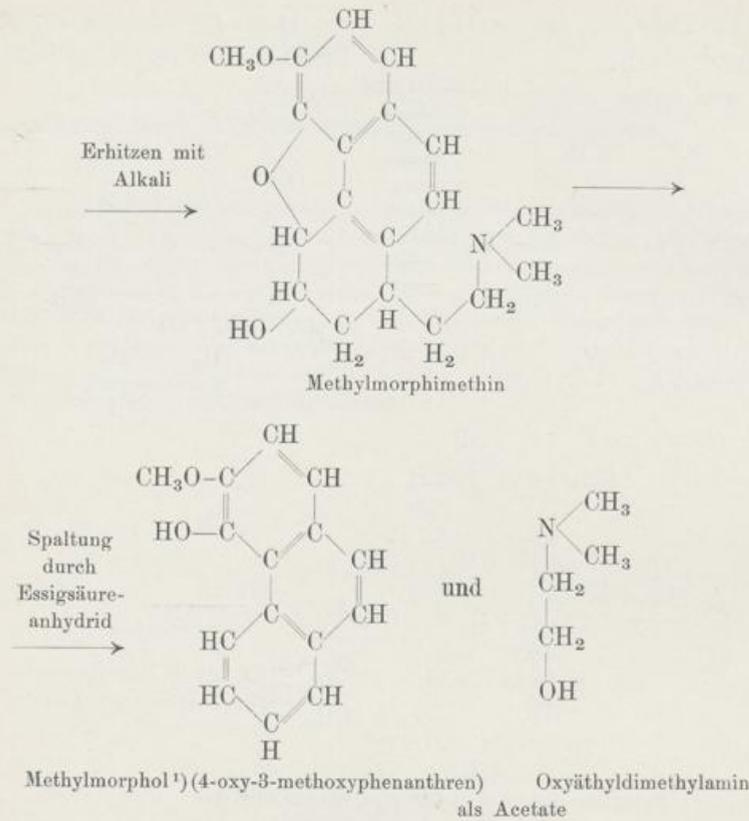
werden kann in die Acetate von Methylmorphol¹⁾ und Oxäthyl-
dimethylamin.

An Hand der vorläufigen Formel des Morphins lassen sich diese
Reaktionen durch folgende Formenbilder veranschaulichen:

¹⁾ Der Methyläther des Methylmorphols, das Dimethylmorphol ist synthetisch
erhalten worden (Pschorr und Sumuleanu **B. 33** (1900) 1811). Durch Kondensa-
tion von vicinalem o-Nitrovanillinmethyläther und phenyllessigsaurem Natrium nach
der Perkin'schen Reaktion entsteht α -Phenyl-2-nitro-3-4-dimethoxyzimmtsäure,
welche über die Aminoverbindung in das Diazoderivat übergeführt wird. Dieses
verliert in schwefelsaurer Lösung Stickstoff und Wasser. Die gebildete 3-4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure zerfällt bei der Destillation in Kohlensäure und
Dimethylmorphol (Dimethoxyphenanthren):

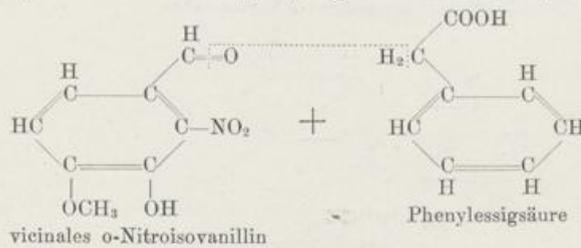




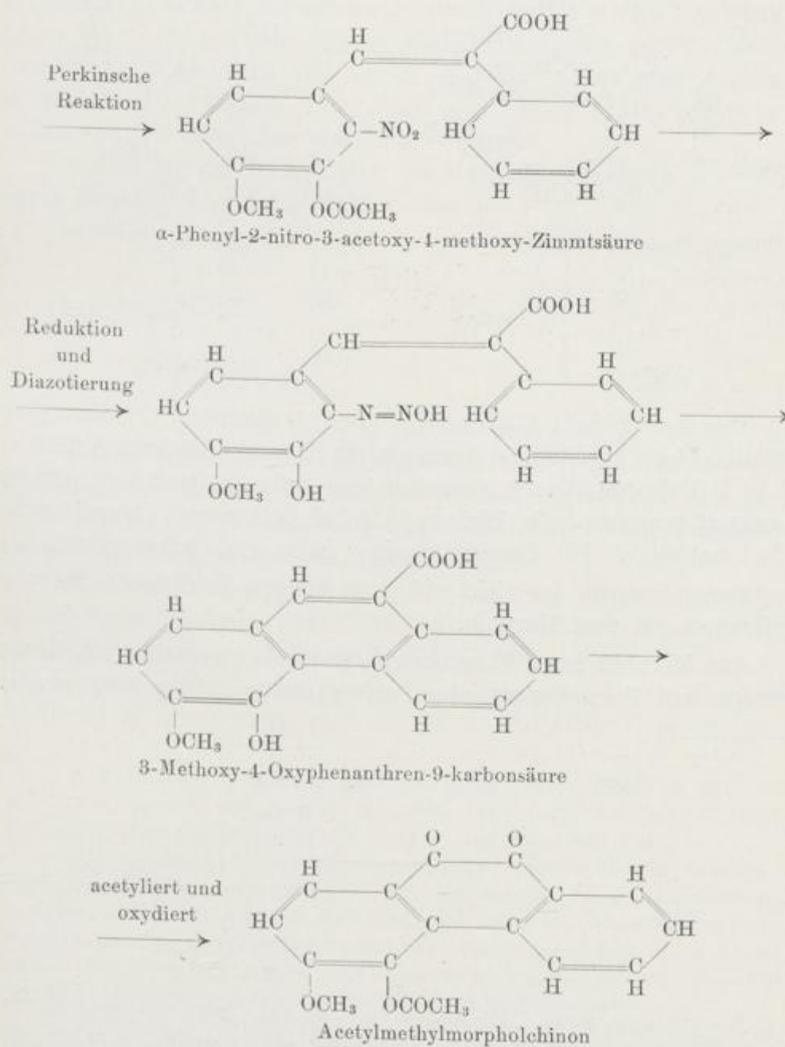


Als tertiäre Base ist Methilmorphimethin befähigt ein Molekül Jodmethyl zu addieren, es entsteht Methilmorphimethinjodmethylat

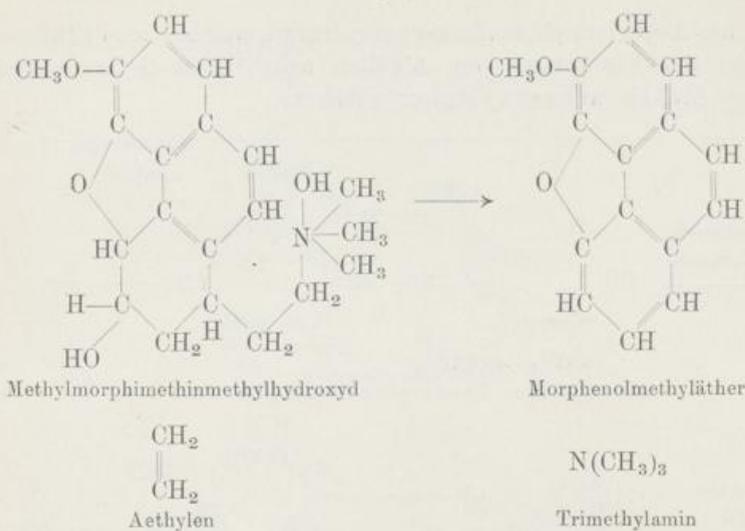
¹⁾ Acetylmethylmorphol läßt sich mit Chromsäure in Eisessiglösung zu Acetylmethylmorpholchinon oxydieren. Dieses Chinon (3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon) ist synthetisch dargestellt worden (Pschorr und Vogtherr, B. 35 (1902) 4412). Die Synthese verläuft analog derjenigen des Dimethylmorphols:



und daraus Methilmorphinmethinmethylhydroxyd, welches beim Erhitzen oder bei der Einwirkung von Alkalien neben Trimethylamin und Aethylen Morphenolmethyläther¹⁾ liefert:



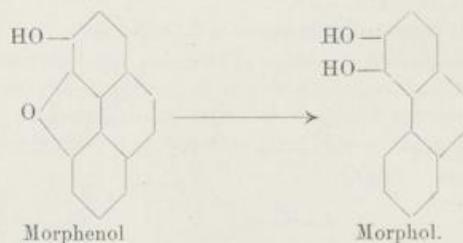
¹⁾ Morphenolmethyläther gibt mit Brom Brommorphenolmethyläther, der durch Jodwasserstoffsäure, indem Brom durch Wasserstoff ersetzt und die Methoxylgruppe verseift wird, in Morphenol übergeht. Durch Einwirkung reduzierender Mittel entsteht aus Morphenol Morphol:



*Pseudomorphin*¹⁾, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$, (Dehydromorphin, Oxydimorphin) kristallisiert aus verdünntem Ammoniak in Krusten oder losen Kristallen, welche 3 Moleküle Wasser enthalten und beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. In Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform ist es fast unlöslich. Die Lösungen seiner Salze sind linksdrehend.

Pseudomorphin ist nicht giftig, in einigen Reaktionen zeigt es Ähnlichkeit mit dem Morphin.

Aus Morphin kann Pseudomorphin durch Oxydation alkalischer Lösungen mit Permanganat oder Ferricyankalium dargestellt werden.

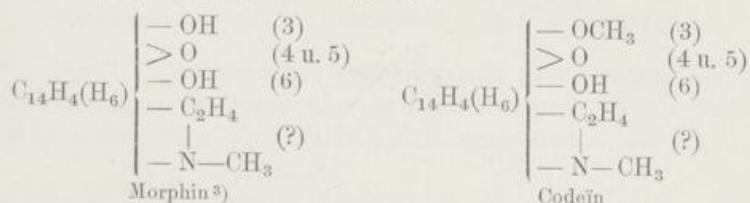


¹⁾ Pelletier, A. 16 (1835) 49. Hesse, A. 141 (1867) 87; Suppl. 8 (1871) 267; A. 176 (1875) 195; A. 222 (1884) 234; A. 234 (1886) 254. Schützenberger, Chem. Centralbl. 1865, 1088. Polstorff, B. 13 (1880) 86. Broockmann und Polstorff, B. 13 (1880) 91. Donath, Journ. f. prakt. Chemie [2] 33 (1886) 559. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Pseudomorphin im Opium nicht präexistiert, sondern sich erst bei der Darstellung des Morphins bildet.

Dabei verlieren zwei Moleküle Morphin je ein Wasserstoffatom und vereinigen sich zu Pseudomorphin.

— *Codeïn*, $C_{18}H_{21}NO_3$ ¹⁾, kristallisiert aus wasserfreiem Äther oder aus Benzol in kleinen, glänzenden, wasserfreien Kristallen vom Schmelzpunkt 155°. Aus Wasser kristallisiert es in oft sehr großen, farblosen rhombischen Oktaedern mit einem Molekül Kristallwasser. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, in Alkalien ist es fast unlöslich. Die Lösungen sind linksdrehend.

Codeïn ist der Methyläther des Morphins und kann aus Morphin durch Methylierung dargestellt werden²⁾:



Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird aus dem Codeïn eine Methylgruppe und ein Molekül Wasser abgespalten und es entsteht Apomorphin. Als Zwischenprodukt bildet sich ein amorphes, chloriertes Produkt, das Chlorocodid⁴⁾.

Mit Methyljodid verbindet sich Codeïn zu Codeïnmethyljodid (Methylmorphinjodmethylat), das mit Natronlauge Methylmorphin (Methocodeïn) (vgl. S. 98) liefert.

Durch Permanganat in Acetonlösung oder durch Chromsäuremischung in der Wärme wird Codeïn zu Codeïnon⁵⁾ oxydiert:

¹⁾ Robiquet, *A.* 5 (1832) 106. Gerhardt, *Rev. scient.* 10, 204.

²⁾ Grimaux, *Compt. rend.* 92 (1881) 1140, 1228; 93 (1881) 67, 217, 591. *Ann. chim. phys.* [5] 26 (1882) 274. Hesse, *A.* 222 (1884) 210.

Die technische Darstellung des Codeïns geschieht durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Morphin mit Kaliumhydrat und Kaliummethylsulfat. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird, nach Zusatz von Wasser, das unveränderte Morphin mit Ammoniak ausgefällt und der Lösung das Codeïn durch Benzol entzogen. Zur Methylierung wird auch Diazomethan bzw. Nitrosomethylurethan, das mit Alkali Diazomethan liefert, sowie Dimethylsulfat verwendet.

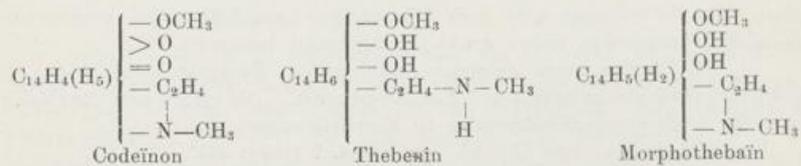
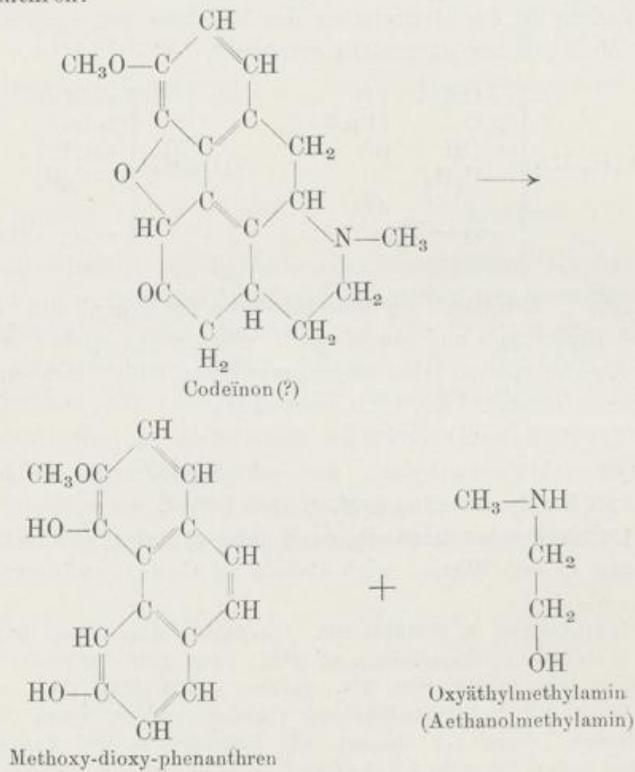
³⁾ Die in Klammern gesetzten additionalen Wasserstoffatome lassen die Hydrierungsstufe der betreffenden Alkaloide erkennen. Die eingeklammerten Zahlen geben die Stellung der Substituenten im Phenanthrenkern an.

⁴⁾ Matthießen und Wright, *A. Suppl.* 7 (1876) 364.

⁵⁾ Durch kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert das Codeïnon Thebenin, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Morphothebaïn:



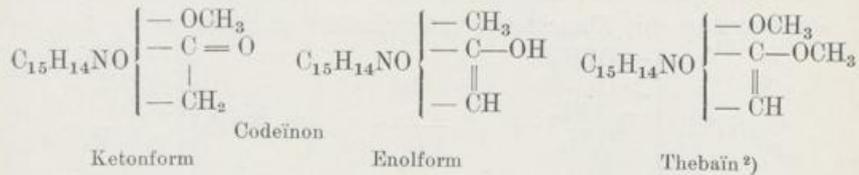
Durch Reduktion wird Codeinon wieder in Codein zurückverwandelt; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird es gespalten in die Acetylverbindungen von Oxyäthylmethylamin und Methoxydioxyphenanthren:



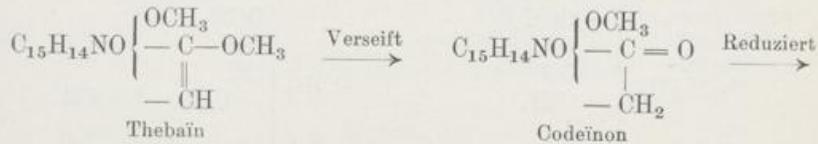
Dem Morphothebain kommt wahrscheinlich eine Konstitution zu, welche derjenigen des Apomorphins ähnlich ist. (Pechorr und Halle, B. 40 (1907) 2004).

Thebain, $C_{19}H_{21}NO_3$ ¹⁾ (Paramorphin), kristallisiert aus Alkohol in dünnen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 193°. In Wasser und Alkalien ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Thebain wird aufgefaßt als Methyläther der Enolform des Codeinons:

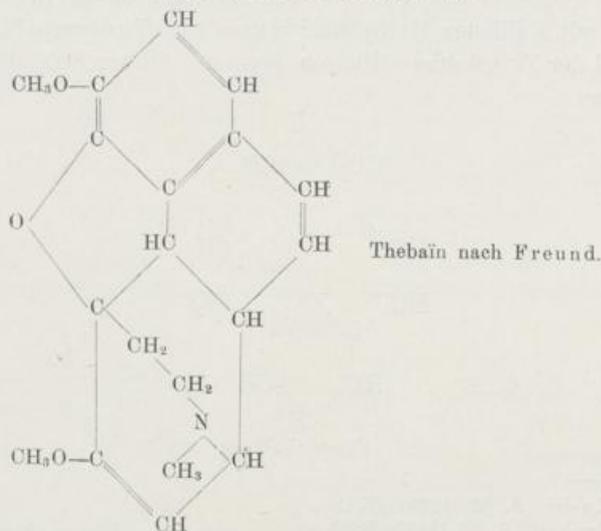


Durch Verseifung³⁾ mit kochenden oder kalten verdünnten Säuren geht Thebain in Codeinon über und da Codeinon bei der Reduktion Codein liefert, kann Thebain in Codein umgewandelt werden:

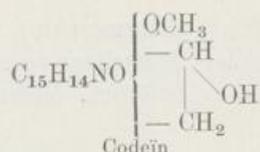


¹⁾ Pelletier und Thibouméry, A. 16 (1835) 38.

²⁾



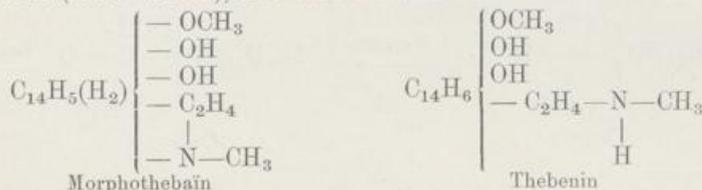
³⁾ Knorr und Hörlein, B. 39 (1906) 1409.



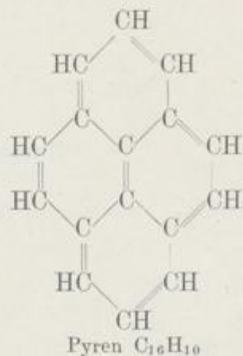
Wird Thebain mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt¹⁾, so entsteht Thebainon, derselbe Körper, der auch bei der Behandlung von Codeinon mit Zinnchlorür und Salzsäure gebildet wird:



Mit konzentrierter Salzsäure gekocht, liefert Thebain Morphothebain (siehe S. 102), mit verdünnter Salzsäure Thebenin:



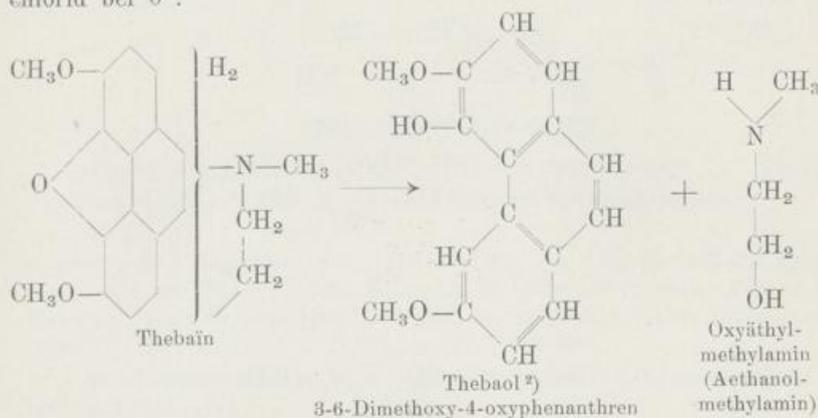
Aus Thebenin entsteht bei der Behandlung mit Jodäthyl und Spaltung mit Kalilauge Methyl-diäthylamin und Thebenol²⁾. Thebenol liefert bei der Zinkstaubdestillation Pyren. Dieser Kohlenwasserstoff der Formel³⁾



¹⁾ Knorr, B. 38 (1905) 3171.
²⁾ Freund, B. 30 (1897) 1360.
³⁾ Bamberger und Philip, A. 240 (1887) 147. Goldschmiedt, A. 351 (1907) 218.

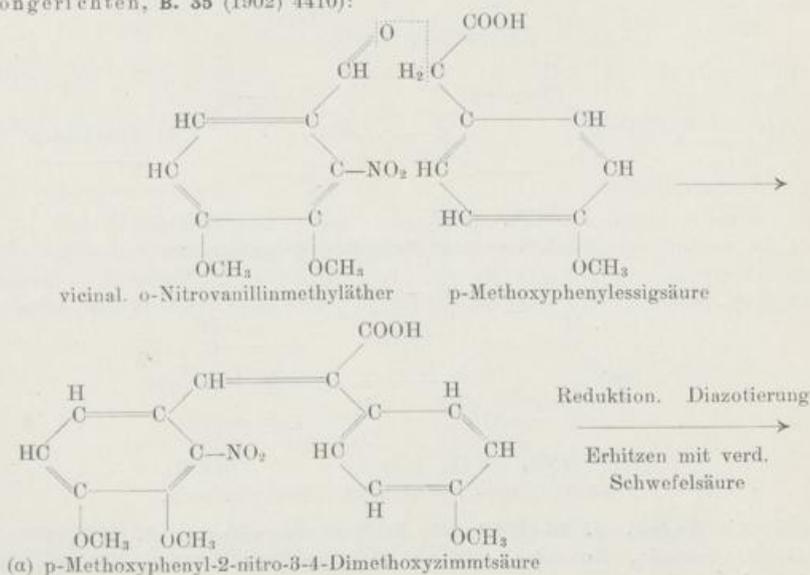
wird auch gebildet bei der Reduktion des Thebenols mit Jodwasserstoff und Phosphor und neben Thebenidin bei der Zinkstaubdestillation des Thebenins.

Durch Essigsäureanhydrid wird Thebain gespalten in Oxyäthylmethylamin und Thebaol, dieselbe Spaltung¹⁾ erfolgt durch Benzoylchlorid bei 0°:



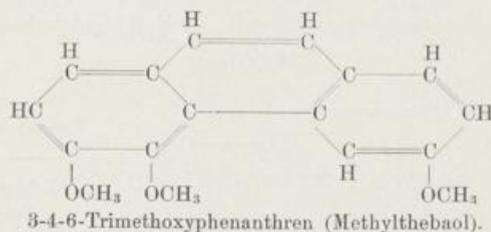
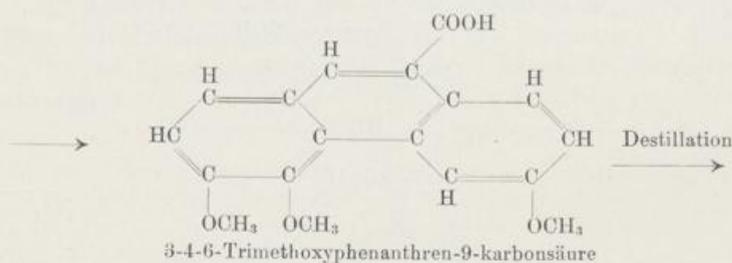
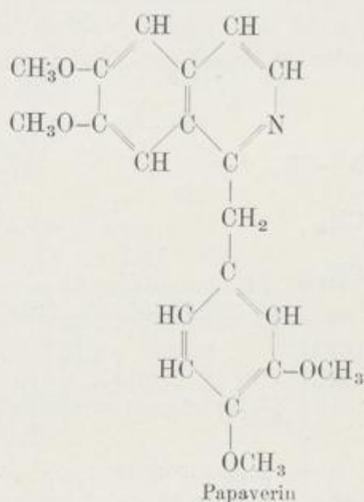
¹⁾ Pschorr und Haas, **B. 39** (1906) 16.

²⁾ Der Methyläther des Thebaols ist nach folgenden Reaktionen synthetisch dargestellt worden (Pschorr, Seydel und Stöhrer, **B. 35** (1902) 4400. Vongerichten, **B. 35** (1902) 4410):



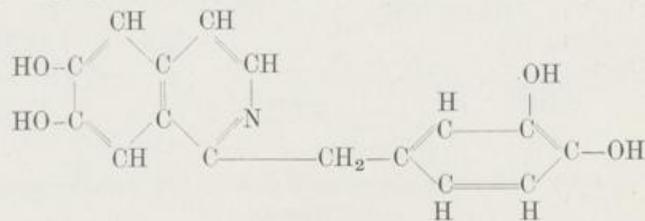
Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$ ¹⁾, kristallisiert in geschmacklosen Prismen vom Schmelzpunkt 147°. Es ist optisch inaktiv, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Wasser, in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

Papaverin besitzt die Struktur eines Tetramethoxybenzyliso-chinolins:



¹⁾ Merck, A. 66 (1848) 125; 73 (1850) 50. Hesse, A. 153 (1870) 75. Goldschmidt, Monatsh. f. Chemie 4 (1883) 704; 6 (1885) 372, 667, 954;

Durch Jodwasserstoffsäure werden aus dem Papaverin 4 Moleküle Jodmethyl abgespalten und es entsteht Papaverolin:

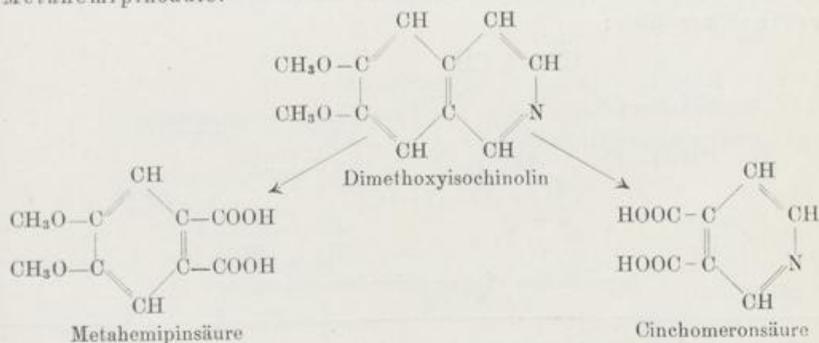


Papaverolin

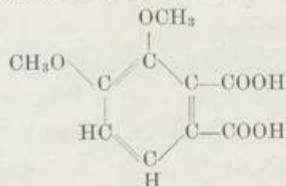
Durch schmelzendes Alkali wird Papaverin zerlegt in Dimethoxyisochinolin¹⁾ und in Dimethylhomobrenzcatechin²⁾:

7 (1886) 485; 8 (1887) 510; 9, 42, 327, 349, 679, 762, 778; 10, 156, 673, 692; 13 (1892) 697; 17 (1896) 491. Koenigs, B. 32 (1899) 3601, 3612. Pictet und Kramers, Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 15 (1903) 121. Hesse, Journ. prakt. Chemie [2] 68 (1903) 190. Decker, A. 362 (1908) 305.

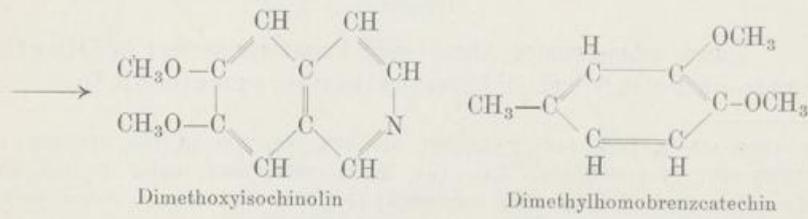
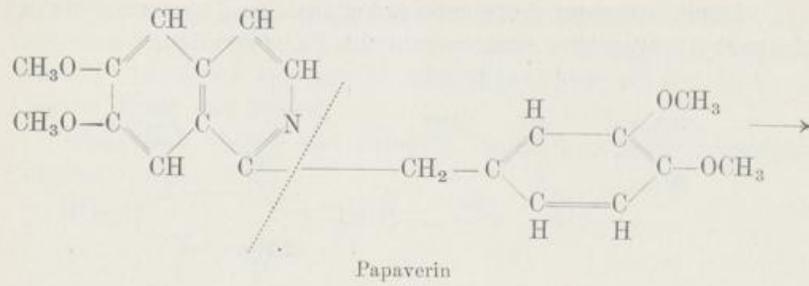
¹⁾ Dimethoxyisochinolin liefert bei der Oxydation Cinchomeronsäure und Metahemipinsäure:



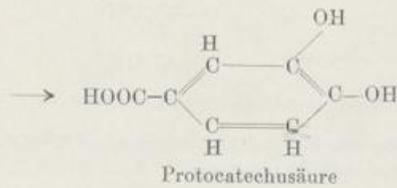
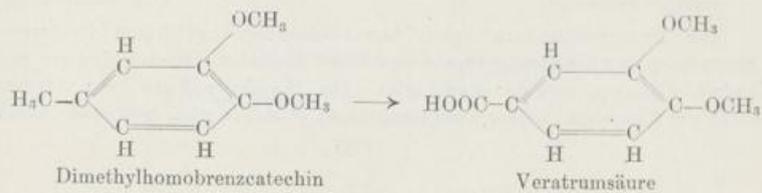
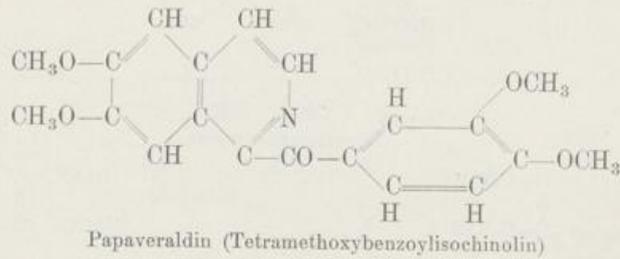
Die Metahemipinsäure liefert beim Schmelzen mit Alkali Brenzcatechin (Orthostellung der Methoxygruppen) und bildet leicht eine Imidverbindung und ein Anhydrid (Orthostellung der Carboxyle). Die Hemipinsäure, ein Oxydationsprodukt des Narcotins, welche diese Reaktionen ebenfalls gibt, besitzt die Struktur:

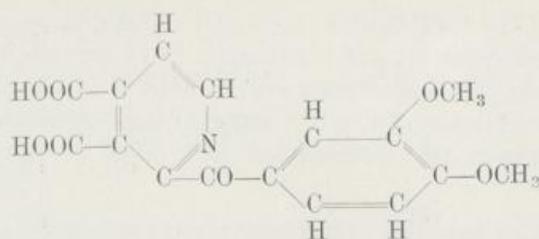


²⁾ Dimethylhomobrenzcatechin geht bei energischer Einwirkung von Aetzkali in Veratrumsäure und Protocatechusäure über:



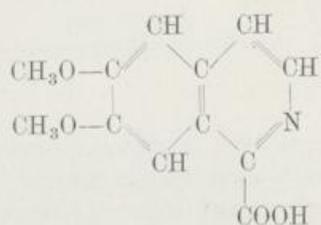
Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung führt Papaverin in Papaveraldin, Oxydation in neutraler Lösung in Papaverinsäure über:



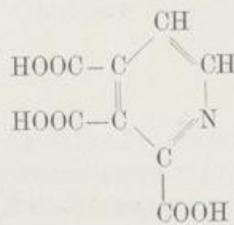


Papaverinsäure (α-Dimethoxybenzoyl-pyridin-β-γ-dikarbonsäure)

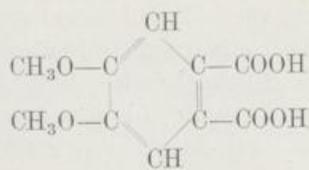
Papaveraldin liefert bei weiterer Oxydation Dimethoxyisochinolin-karbonsäure, α-β-γ-Pyridintrikarbonsäure, Metahemipinsäure und Veratrumsäure:



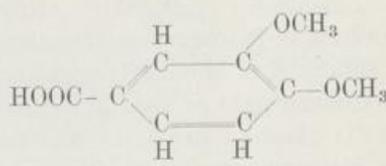
Dimethoxyisochinolin-karbonsäure



α-β-γ-Pyridintrikarbonsäure
(α-Carboeinchomeron-säure)



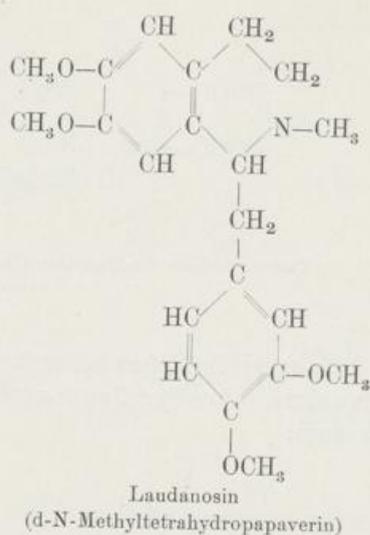
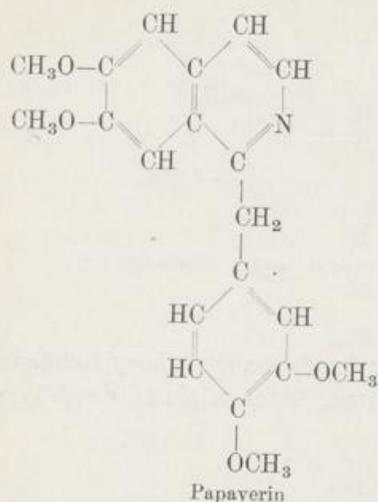
Metahemipinsäure



Veratrumsäure

Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$ ¹⁾, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 89°, die in Alkohol, Äther und Chloroform löslich, in Wasser unlöslich sind. Die Lösungen sind rechtsdrehend. Es besitzt die Struktur eines Methyltetrahydroderivates des Papaverins:

¹⁾ Hesse, A. Suppl. 8 (1872) 318.



Es gelingt ¹⁾ Laudanosin aus Papaverin darzustellen durch Reduktion des Papaverinchlormethylates mit Zinn und Salzsäure. Es entsteht das racemische N-Methyltetrahydropapaverin, das durch Überführung in das chinasaure Salz in die beiden optischen Antipoden gespalten werden kann.

Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$ ²⁾, kristallisiert aus Alkohol oder aus Chloroform in Prismen vom Schmelzpunkt 166°. Es ist optisch inaktiv und enthält drei Methoxygruppen und eine Hydroxylgruppe. Durch Methylierung geht es über in racemisches Laudanosin und besitzt demnach die gleiche Konstitution wie Laudanosin, nur enthält es an Stelle einer Hydroxylgruppe eine Methoxygruppe.

Laudanidin, $C_{20}H_{25}NO_4$ ³⁾, Schmelzpunkt 177°, ist wahrscheinlich die linksdrehende Modifikation des Laudanins.

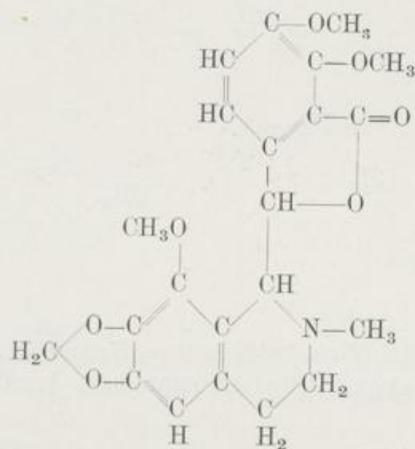
¹⁾ Pictet und Athanasescu, *B.* 33 (1900) 2346.

²⁾ Hesse, *A.* 153 (1870) 53; *Suppl.* 8 (1872) 272; 282 (1894) 214; *Journ. prakt. Chem.* [2] 65 (1901) 42. Goldschmiedt, *Monatsh. f. Ch.* 13 (1892) 691.

³⁾ Hesse, *A.* 282 (1894) 208.

— *Narcotin*, $C_{22}H_{23}NO_7$ ¹⁾ (Opianin), kristallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 176° schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, etwas leichter in Benzol, leicht löslich in heißem Chloroform und Alkohol. Die neutralen Lösungen des Narcotins bzw. seiner Salze sind linksdrehend, die sauren Lösungen rechtsdrehend.

Es ist ein Derivat des Benzylisochinolins und besitzt die Struktur:



Narcotin
(Mekoninhydrocotarnin, Methoxyhydrastin)

Erhitzen mit Salzsäure bewirkt den sukzessiven Ersatz der Methoxylgruppen durch Hydroxyle unter Bildung von:

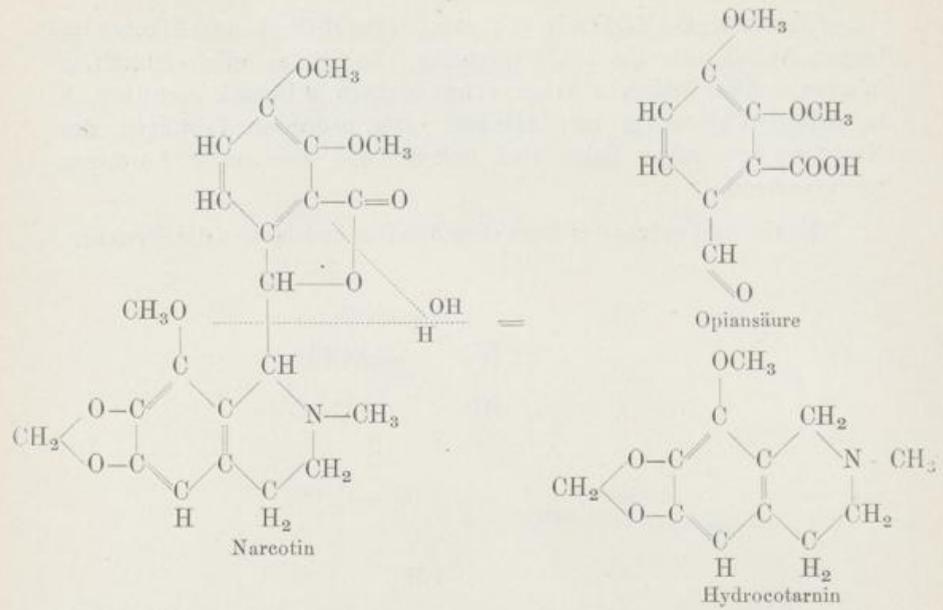
Dimethylnarcotin, $C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)_2OH$,

Methylnarcotin, $C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)(OH)_2$,

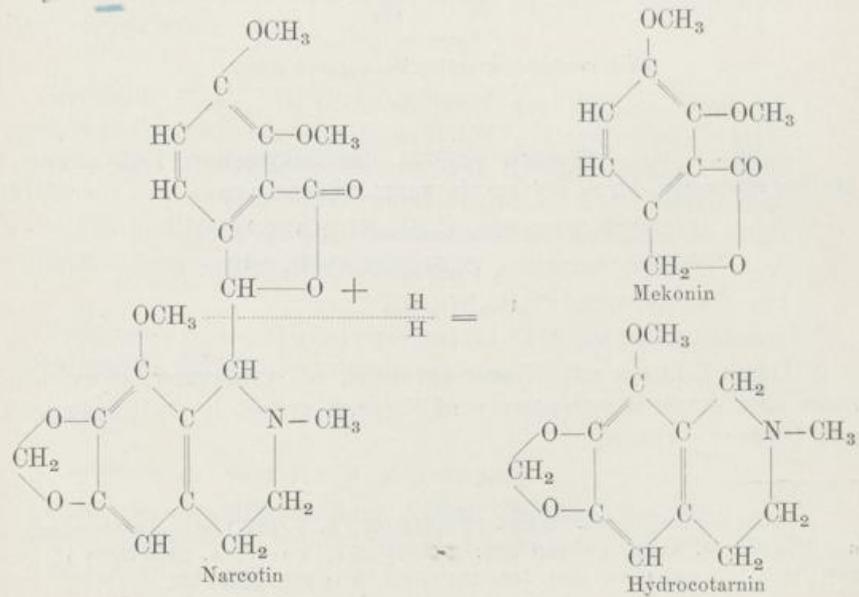
Nornarcotin, $C_{19}H_{14}NO_4(OH)_3$.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 140° , mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Barytwasser wird Narcotin zerlegt in Opiansäure und Hydrocotarnin:

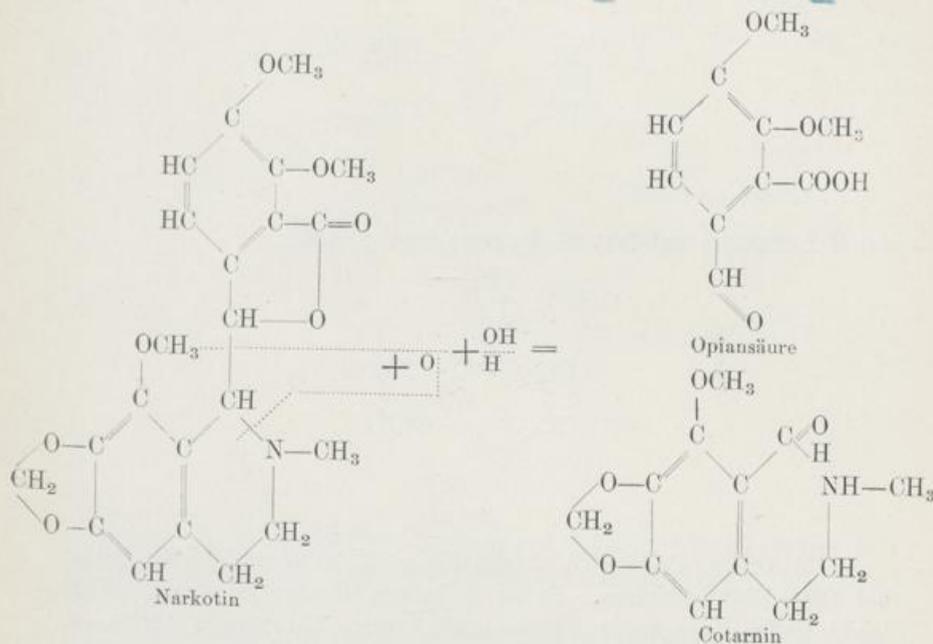
¹⁾ Robiquet, Journ. Pharm. 17 (1817) 67; A. 5 (1817) 83. Matthießen und Foster, A. Suppl. 1 (1862) 330; 2 (1863) 377; Roser, A. 245 (1888) 311; 247 (1888) 167; 249 (1888) 156, 168; 254 (1889) 334; 272 (1892) 221.



Reduktionsmittel (Zink und Salzsäure, Natriumamalgam) bewirken die Spaltung in Mekonin (Reduktionsprodukt der Opiansäure) und Hydrocotarnin:

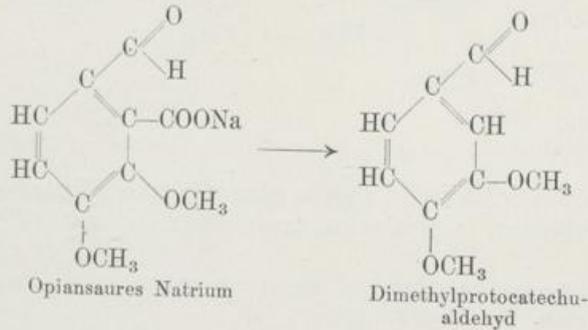


Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Platinchlorid, Eisenchlorid, Bleisuperoxyd) erfolgt die Spaltung in Opiansäure und Cotarnin:



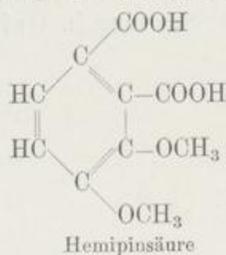
Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$ ¹⁾, kristallisiert in Prismen vom Schmelzpunkt 150°.

Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Dimethylprotocatechualdehyd:

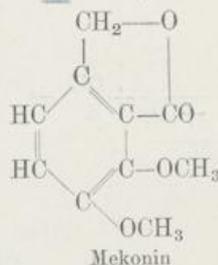


¹⁾ Wöhler und Liebig, *A.* 44 (1842) 126. Beckett und Wright, *B.* 8 (1875) 550. Wagscheider, *Monatshefte f. Ch.* 3 (1882) 348; 4 (1883) 262; *B.* 16 (1883) 1235.

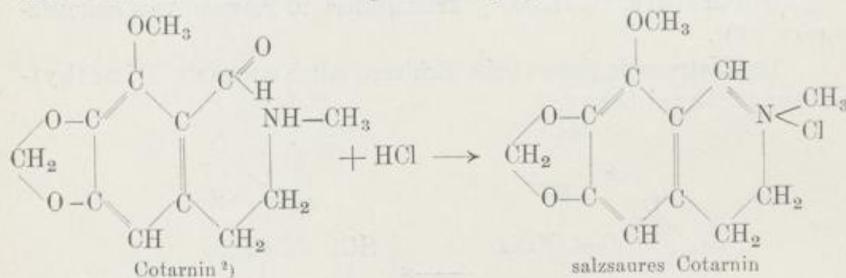
Durch Oxydation wird Opiansäure in Hemipinsäure übergeführt.



durch Reduktion entsteht Mekonin (siehe S. 120):



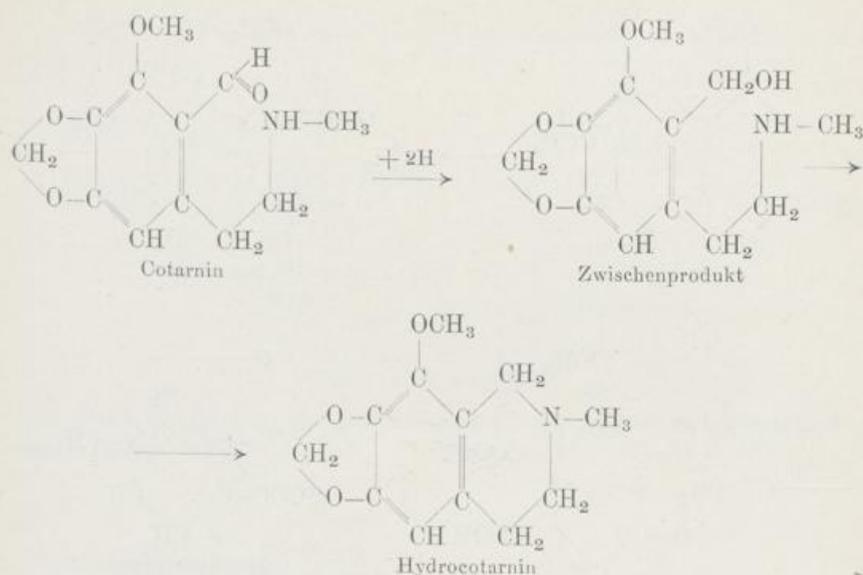
Cotarnin, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ ¹⁾, kristallisiert in farblosen Nadeln, welche bei 132—133° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. Mit Säuren bildet es, unter Wasseraustritt und Ringschließung, gut kristallisierende Salze:



Durch Reduktion geht Cotarnin, ebenfalls unter Wasserabspaltung und Ringschließung, in Hydrocotarnin (Schmelzpunkt 55°) über:

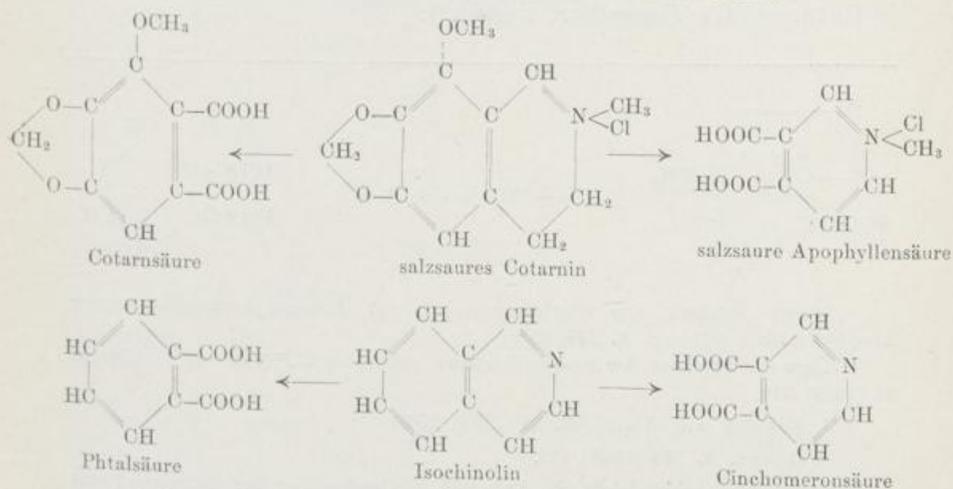
¹⁾ Wöhler, A. 50 (1844) 19. Blyth, A. 50 (1844) 36. Beckett und Wright, J. chem. Soc. 28 (1875) 575.

²⁾ Der Beweis der Stellung der OCH_3 und CH_2 $\begin{array}{l} \text{O-} \\ \text{O-} \end{array}$ Gruppen wird erbracht durch das Verhalten des Cotarninanils bei der Behandlung mit Jodmethyl (Freund und Becker, B. 36 (1903) 1521).

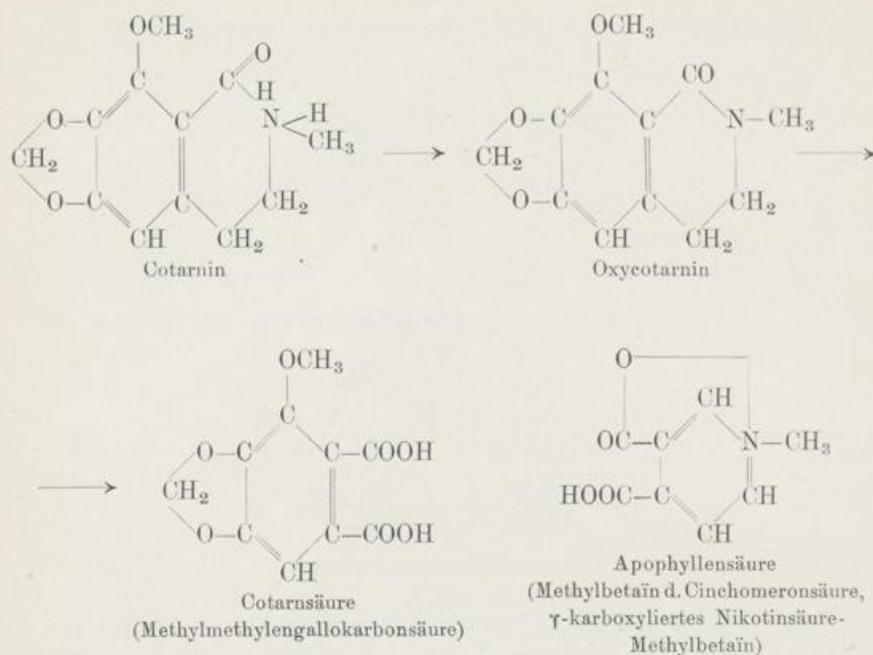


Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Oxycotarnin und Cotarnsäure¹⁾, mit Salpetersäure Apophyllensäure²⁾:

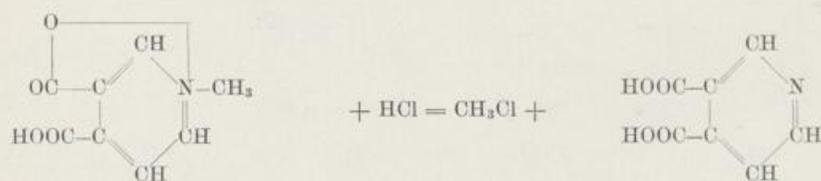
¹⁾ Cotarnsäure und Apophyllensäure stehen zu den Cotarninsalzen in derselben Beziehung wie Phtalsäure und Cinchomeronsäure zu Isochinolin:



²⁾ Apophyllensäure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° in Cinchomeronsäure und Chlormethyl (v. Gerichten, B. 13 (1880) 1635):



Außer durch Oxydation¹⁾ kann Cotarnin auf folgende Weise in Cotarnsäure übergeführt werden²⁾:



Durch Erhitzen von Cinchomeronsäure mit Jodmethyl entsteht wieder Apophyllensäure (Roser, A. 234, 116).

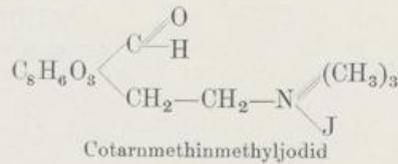
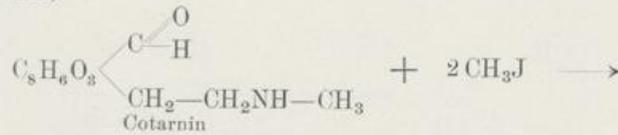
Über die Struktur der Apophyllensäure vgl. Kirpal, Monatsh. f. Chemie 24 (1903) 519.

¹⁾ Freund und Wulff, B. 35 (1902) 1737.

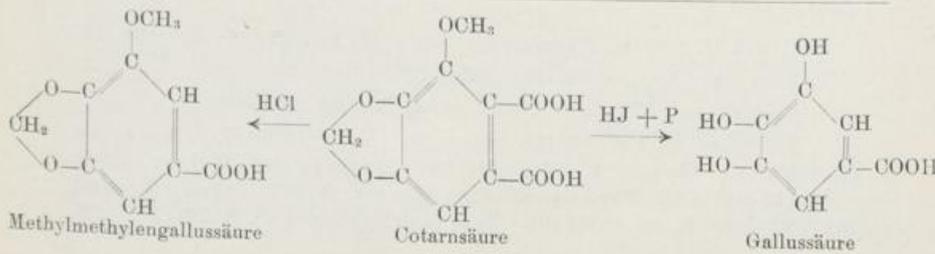
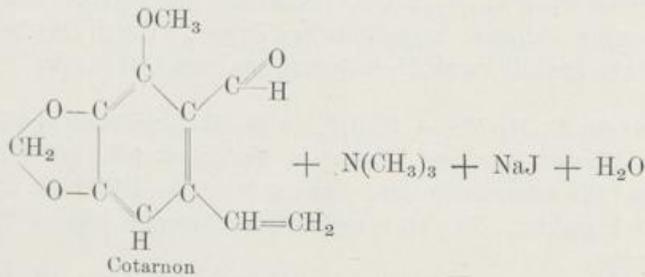
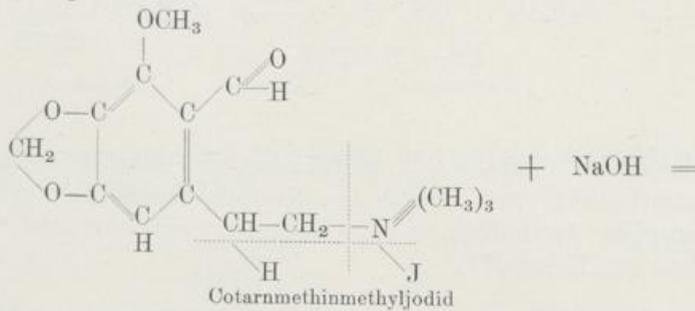
²⁾ Roser, A. 249 (1888) 141.

Cotarnsäure bildet leicht ein Anhydrid (Ortho-Stellung der Karboxyle) und geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° über in Methylmethylen-gallussäure; beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Gallussäure:

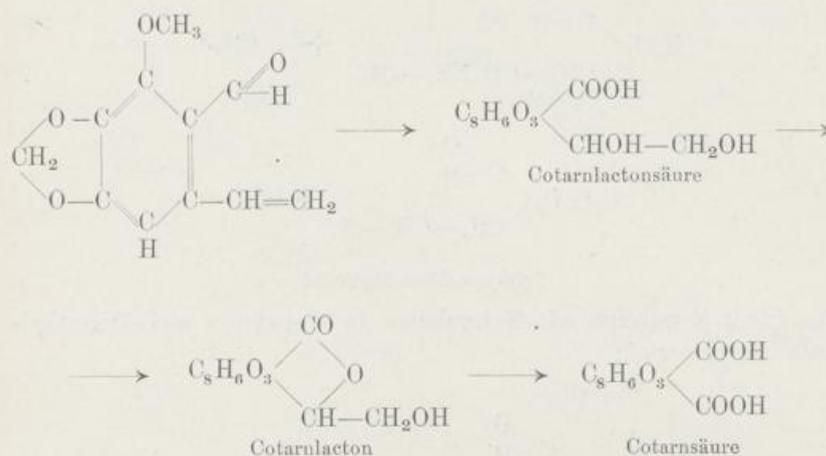
Durch Erwärmen mit Methyljodid entsteht Cotarnmethinmethyljodid,



das durch Erwärmen mit Natronlauge in Cotarnon und Trimethylamin zerlegt wird:



Cotarnon liefert bei der Oxydation mit Permanganat Cotarnlacton und Cotarnsäure:



Gnoskopin, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_7$ ¹⁾, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 228°. Es ist dem Narkotin isomer und entsteht aus demselben durch Erhitzen mit Essigsäure auf 130° und durch Schmelzen mit Harnstoff²⁾.

Oxyarkotin, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_8$ ³⁾, bildet ein, in Alkohol und heißem Wasser wenig lösliches, kristallinisches Pulver. Durch Oxydation mit Eisenchlorid zerfällt es in Hemipinsäure und Cotarnin.

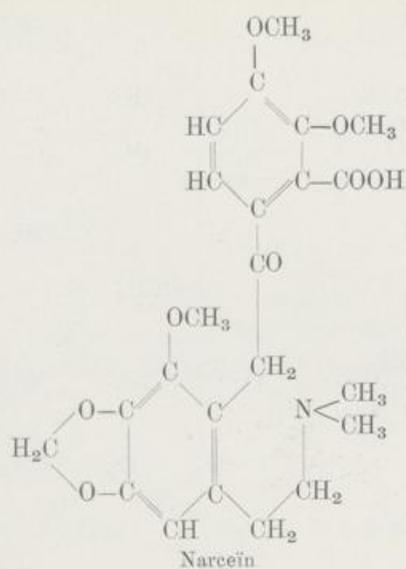
Narceïn, $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾, ist in Alkalien löslich und kristallisiert aus Wasser oder aus Alkohol in Nadeln, welche bei 170—171° schmelzen. Die wasserfreie Base schmilzt bei 140—145°. Die Lösungen sind optisch inaktiv. Man ist berechtigt dem Narceïn folgende Struktur zuzuschreiben:

¹⁾ T. und H. Smith, Pharmaceutic. Journ. [3] 9 (1878) 82; 52 (1893) 794.

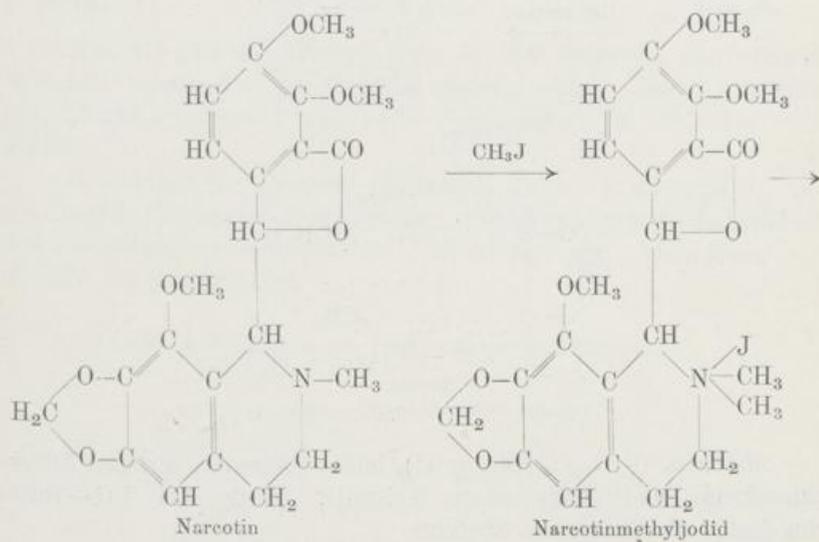
²⁾ Frerichs, Arch. d. Ph. 241 (1903) 267.

³⁾ Beckett und Whright, Journ. chem. Soc. 29 (1876) 461.

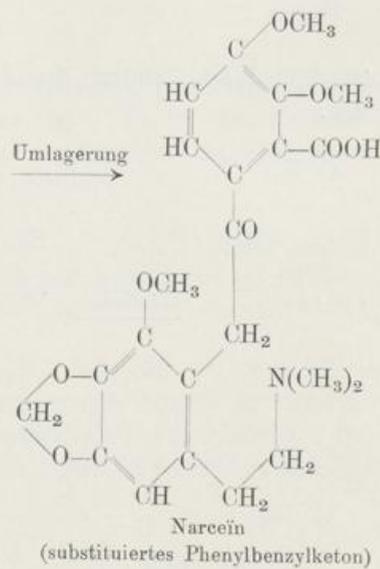
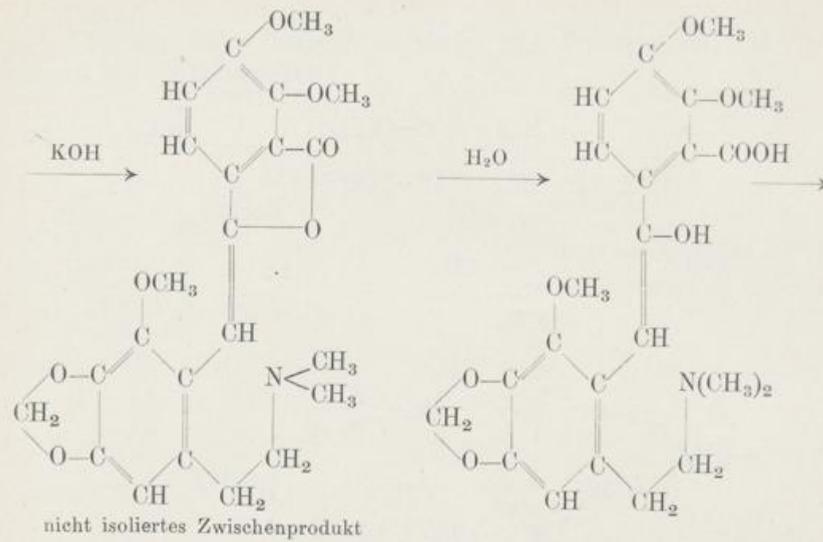
⁴⁾ Pelletier, A. 5 (1832) 163. Couerbe, A. 17 (1836) 171. Anderson, A. 86 (1853) 182. Hesse, A. 129 (1864) 250. Beckett und Wright, Journ. chem. Soc. 28 (1875) 699. Freund und Fränkforter, A. 277 (1893) 20. Freund, A. 286 (1895) 248; B. 40 (1907) 194. Tambach und Jaeger, A. 349 (1906) 185.



Es kann aus Narkotin¹⁾ durch Erhitzen des Jodmethylates mit Alkali dargestellt werden:

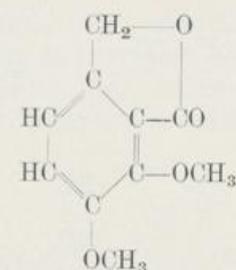


¹⁾ Roser, A. 247 (1888) 167.

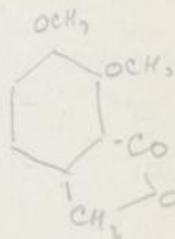


— *Mekonin*, $C_{10}H_{10}O_4$ (Opianyl) ¹⁾, bildet glänzende, farblose, bitter schmeckende und sublimierbare Kristalle, welche bei 101—102° schmelzen. Es besitzt die Struktur

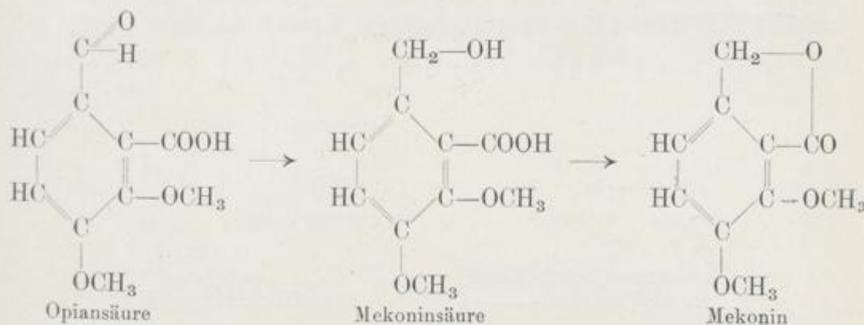
¹⁾ Couerbe, A. 5 (1833) 180. Dublanc, A. 3 (1832) 127. Freund, B. 22 (1889) 456.



Mekonin
(Dimethoxyphthalid)¹⁾



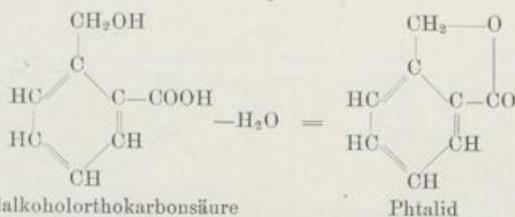
und entsteht durch Reduktion der Opiansäure:



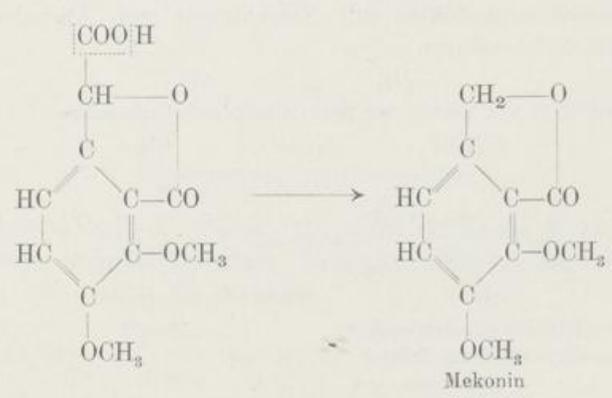
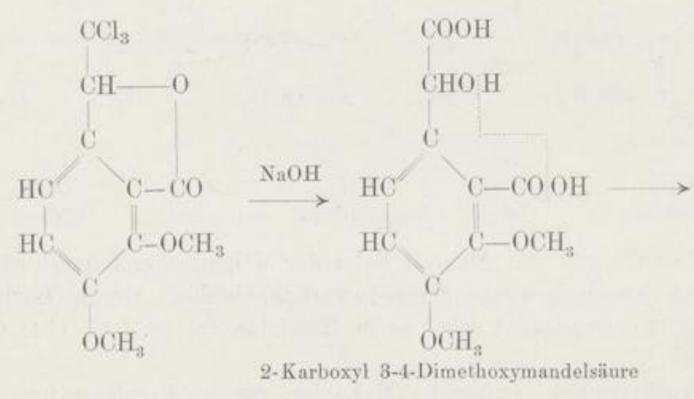
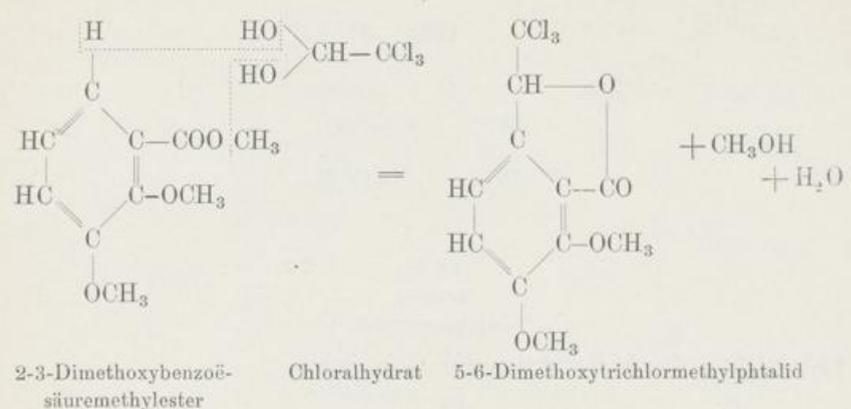
Mekonin gibt mit Alkalien Salze der Mekoninsäure, durch Säuren wird aus denselben wieder Mekonin zurückgebildet. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in Hemipinsäure (S. 107, 114) übergeführt.

Synthetisch²⁾ entsteht Mekonin durch Kondensation von 2-3-Dimethoxybenzoesäuremethylester mit Chloralhydrat, Behandlung des Kondensationsproduktes mit Natronlauge und Abspaltung von Wasser und Kohlensäure:

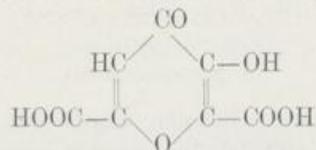
¹⁾ Phthalid ist das Lacton der Benzylalkoholorthokarbonsäure:



²⁾ Fritsch. A. 301 (1898) 359.

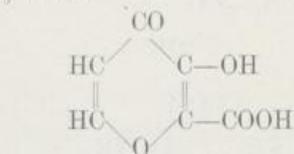


Mekonsäure¹⁾, C₇H₄O₇ + 3H₂O, kristallisiert in farblosen Blättchen, die in kaltem Wasser und in Äther schwer, leichter in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind. Durch Eisenoxydsalze wird die Lösung dunkelrot gefärbt. Mekonsäure besitzt die Struktur:

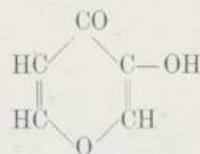


Mekonsäure
(β-Oxyppyron-α-α-dikarbonsäure)
(Oxy-Chelidonsäure)²⁾

Beim Erhitzen spaltet sie nacheinander 2 Moleküle Kohlensäure ab und geht in Komensäure und Pyromekonsäure (Pyrokomensäure) über:



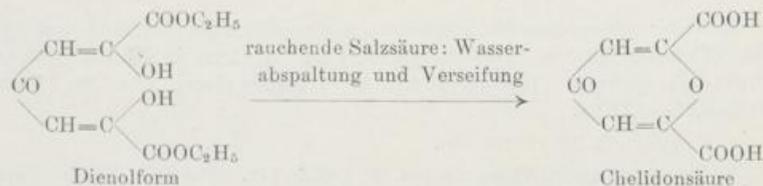
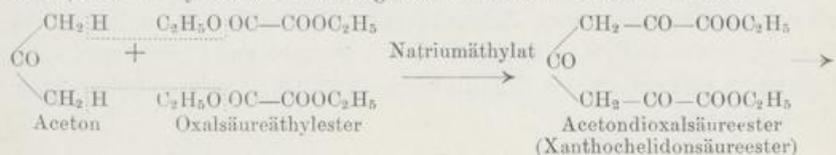
Komensäure
(β-Oxyppyron-α-karbonsäure)



Pyrokomensäure
(β-Oxy-γ-pyron)

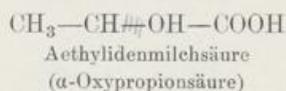
¹⁾ Sertürner, Trommsdorffs Journ. d. Pharm. 13 (1805) 1, 234. Robiquet, A. 5 (1833) 94. Gregory, A. 24 (1837) 43. How, A. 83 (1852) 352. Korff, A. 138 (1866) 195. Ost, Journ. f. prakt. Chem. 19 (1879) 77; 23 (1881) 439; 27 (1883) 257. Reibstein, Journ. f. prakt. Chem. 24 (1881) 276.

²⁾ Chelidonsäure ist in Chelidonium majus und in Veratrum album enthalten, sie kann synthetisch nach folgenden Reaktionen erhalten werden:



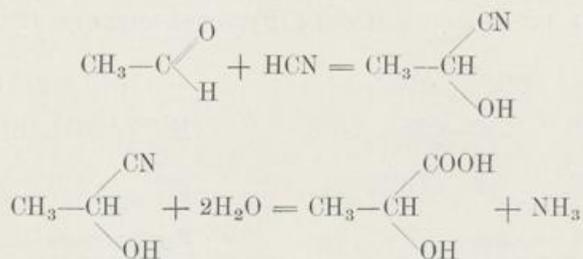
Chelidonsäure liefert bei der trockenen Destillation (unter Zusatz von Kupferpulver) indem sich zwei Moleküle Kohlensäure abspalten γ-Pyron. (Claisen, B. 24 (1891) 111.)

— *Milchsäure*¹⁾, C₃H₅O₃ (r-Aethylidenmilchsäure, Gärungsmilchsäure) bildet zerfließliche, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Kristalle, welche bei 18° schmelzen. Ihre Struktur entspricht dem Formelbild:



r-Milchsäure entsteht bei der, durch den Bacillus acidi lactici hervorgerufenen Gärung (Milchsäuregärung) verschiedener Zuckerarten.

Synthetisch kann sie dargestellt werden aus α-Halogenpropionsäure durch Einwirkung von Silberoxyd oder Alkalien oder durch Einwirkung von Cyanwasserstoff und Salzsäure auf Acetaldehyd:



Rhizoma Hydrastidis.

Hydrastis canadensis L. — Ranunculaceae — Paeonieae.

Bestandteile: Hydrastin, Berberin, Canadin, Meconin²⁾ (S. 120).

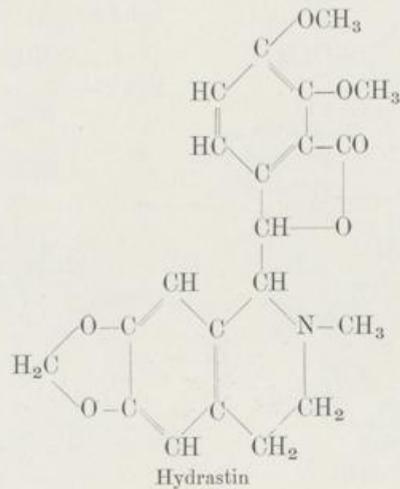
— *Hydrastin*, C₂₁H₂₁NO₆³⁾, kristallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 132°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform. Die Lösung in Chloroform ist linksdrehend, die Lösung in verdünnter Salzsäure rechtsdrehend.

¹⁾ Außer der racemischen Milchsäure sind noch bekannt die Rechtsmilchsäure (Fleischmilchsäure, Paramilchsäure), die Linksmilchsäure und die Aethylenmilchsäure (Hydracrylsäure, β-Oxypropionsäure) von der Formel CH₂OH—CH₂—COOH.

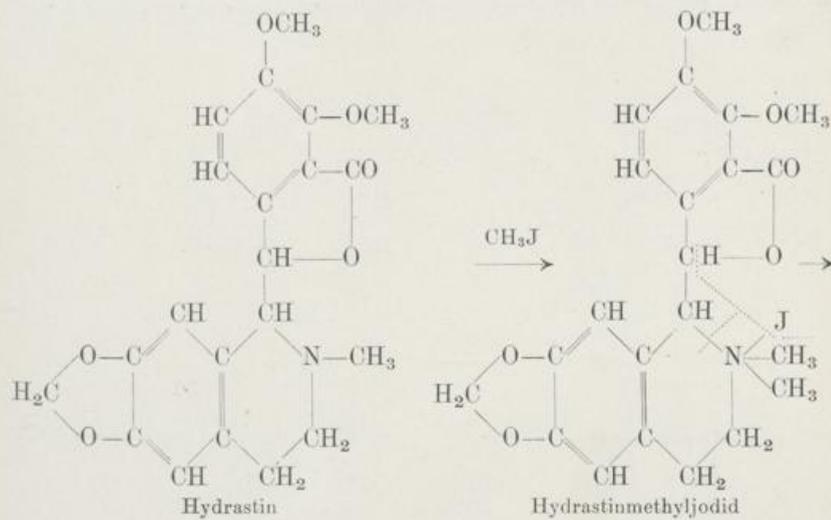
²⁾ Freund, B. 22 (1889) 459.

³⁾ Durand, Amer. Pharm. Journ. 23 (1851) 112. Perrins, Pharm. Journ. Trans. 3 (1862) 546. Mahla, Jahresb. d. Ch. 1863, 455. Power, Jahresb. d. Ch. 1884, 1396. Freund und Will, B. 19 (1886) 2797; 20 (1887) 88. Freund, A. 271 (1892) 313. Schmidt, Arch. d. Pharm. 226 (1888) 363.

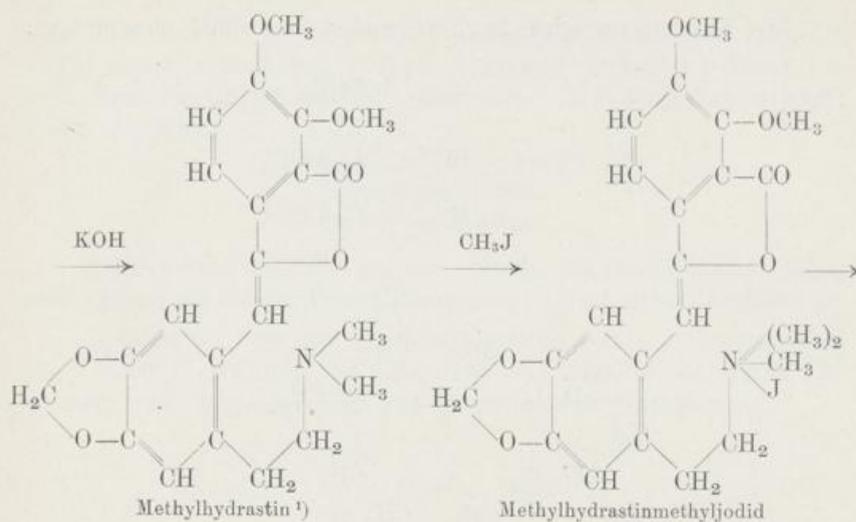
Die Konstitution wird durch folgendes Formelbild ausgedrückt:



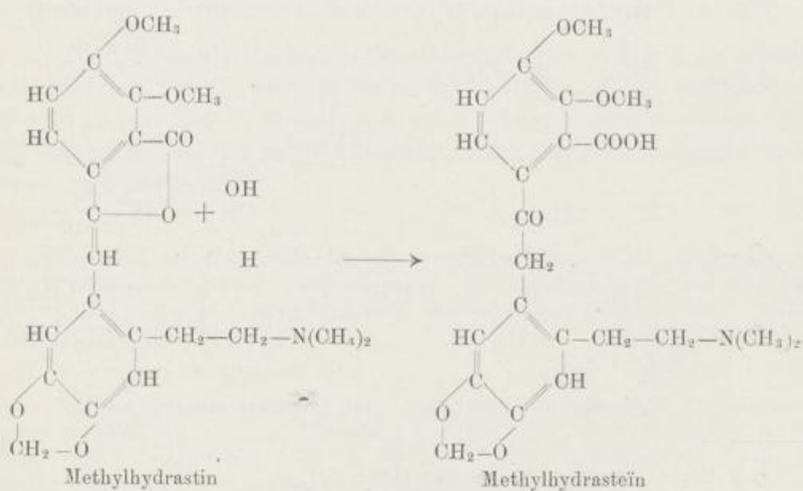
Durch erschöpfende Methylierung läßt sich Hydrastin überführen in Hydrastonsäure, welche bei der Oxydation in Hemipinsäure und Hydrastsäure¹⁾ zerfällt:

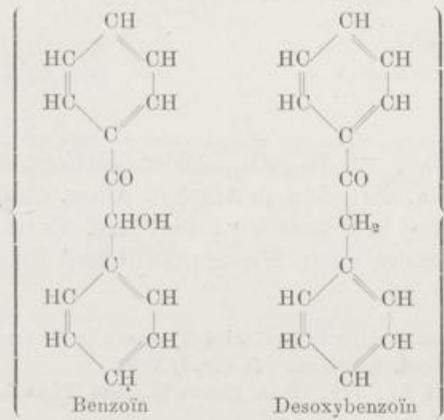
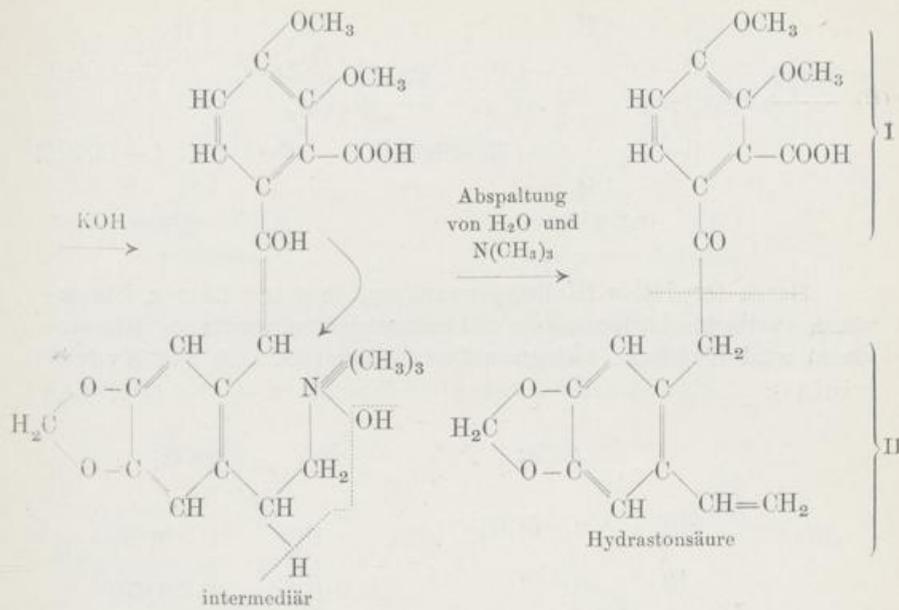


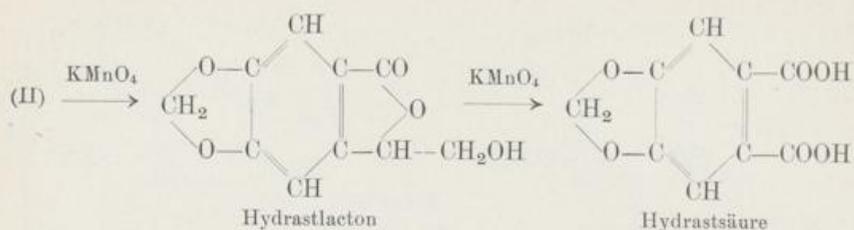
¹⁾ Schmidt, Arch. d. Pharm. 231 (1893) 541.



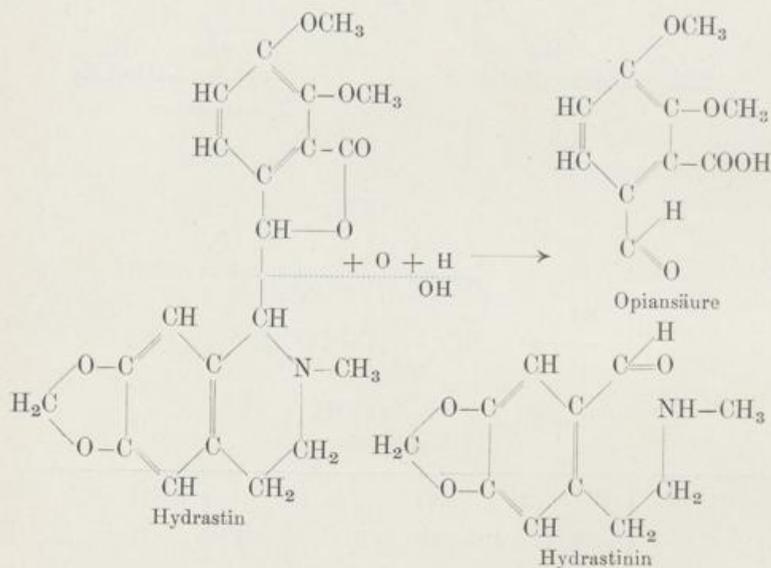
¹⁾ Die Alkylhydrastine gehen beim Kochen mit Alkali, unter Aufspaltung des Lactonringes, über in Hydrasteine (Derivate der Desoxybenzoïnkarbonsäure):







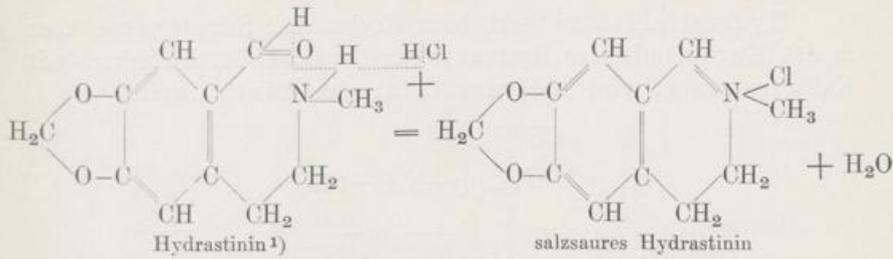
Durch Oxydation (Kaliumpermanganat in saurer Lösung, Chromsäure, Platinchlorid, Braunstein und Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure) wird Hydrastin zerlegt in Opiansäure (S. 113) und Hydrastinin¹⁾:



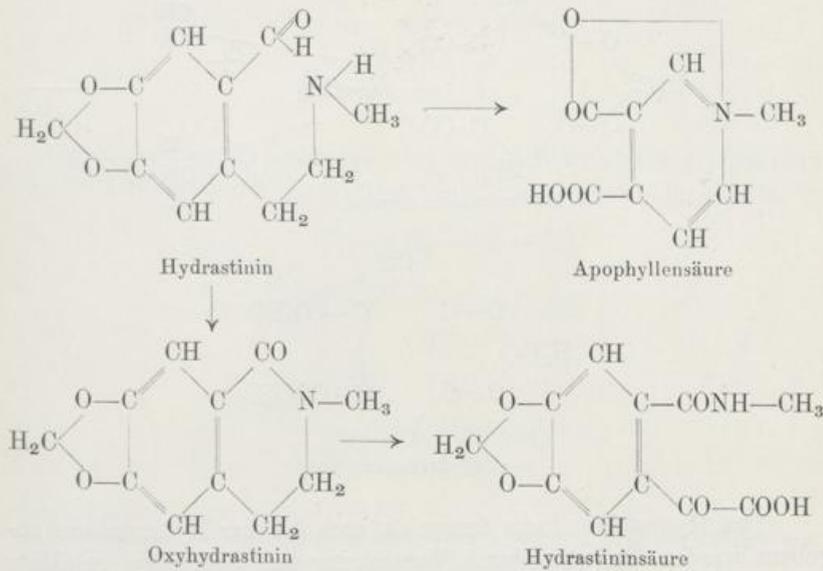
Hydrastinin²⁾, C₁₁H₁₃NO₃, bildet farblose, bei 116—117° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, Ather, Chloroform, schwer in heißem Wasser und in Petroläther löslich sind. Es ist optisch inaktiv. Die Salzbildung erfolgt unter Wasseraustritt und Ringschluß:

¹⁾ Beim Schmelzen mit Harnstoff wird Hydrastin in Hydrastinin und Mekonin zerlegt (Frerichs, Arch. d. Pharm. 241 (1903) 269).

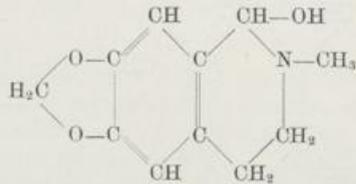
²⁾ Dobbie und Tinkler, Chem. Centralbl. 1904, II, 455, 716.



Durch verdünnte Salpetersäure wird Hydrastinin in Apophyllensäure (siehe S. 115), durch Kaliumpermanganat (in alkal. Lösung) über Oxyhydrastinin in Hydrastininsäure übergeführt²⁾:

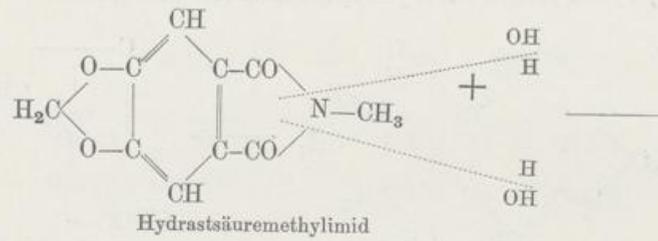
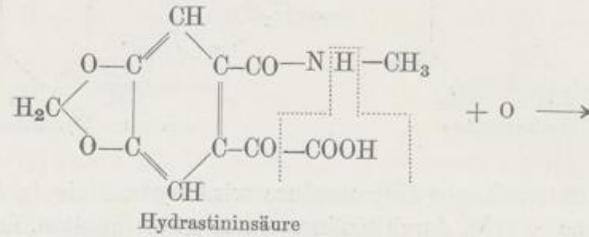


¹⁾ In Chloroform- und Ätherlösung soll dem Hydrastinin nicht die Aldehydaminformel, sondern die tautomere Karbinolformel zukommen:

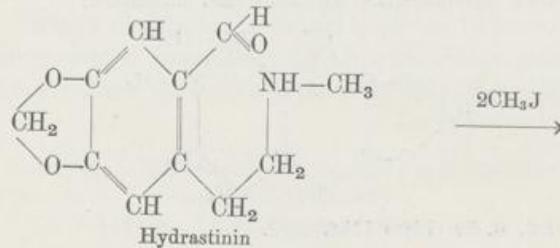


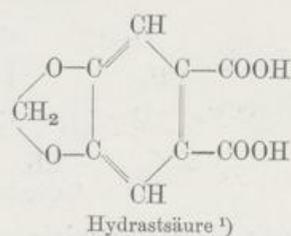
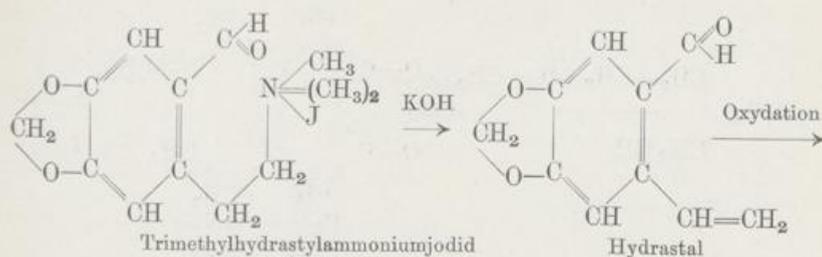
²⁾ Freund, B. 22 (1889) 1158, 2322.
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

Hydrastininsäure geht beim Kochen mit Salpetersäure über in das Methylimid der Hydrastsäure, welches durch Erhitzen mit Kalilauge zerlegt wird in Hydrastsäure und Methylamin:

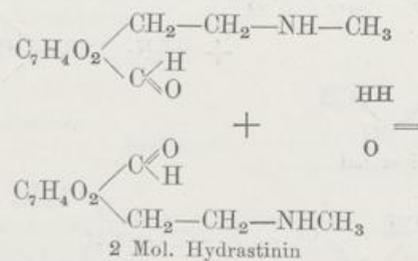


Das Hydrastinin kann ferner dadurch bis zur Hydrastsäure abgebaut werden, daß das, durch Vereinigung mit Jodmethyl gebildete Trimethylhydrastylammoniumjodid durch Alkali in Trimethylamin und Hydrastal zerlegt und das Hydrastal oxydiert wird:

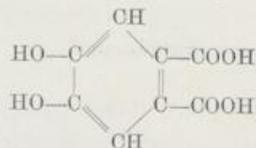




Beim Kochen mit Kalilauge wird aus zwei Molekülen Hydrastinin je ein Molekül Hydrohydrastinin und Oxyhydrastinin gebildet ²⁾:

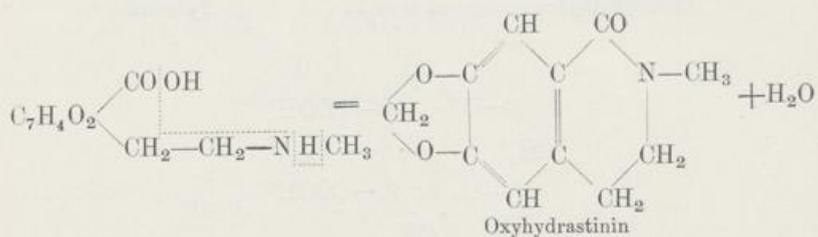
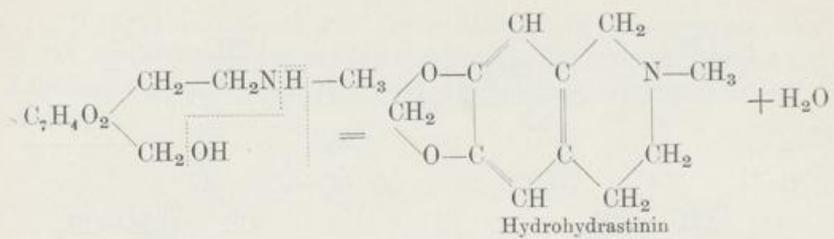


¹⁾ Hydrastsäure liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid und nachherigem Kochen mit Wasser Normetahemipinsäure:

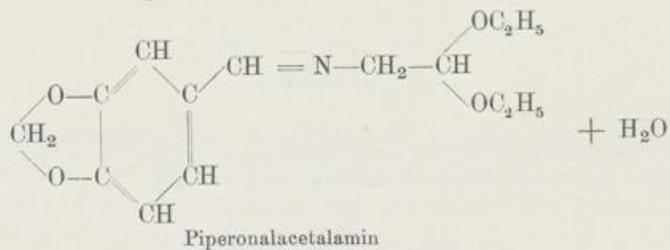
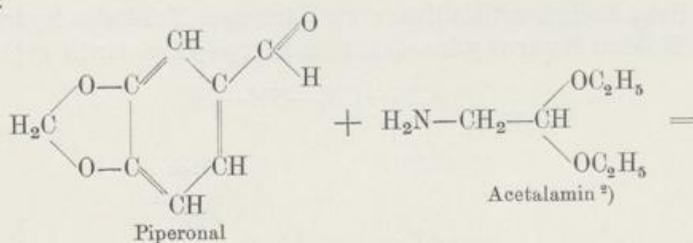


Hydrastsäure bildet leicht ein Anhydrid und ein Imid, beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure und Brenzcatechin, mit rauchender Salpetersäure entsteht der Methylenäther des Dinitrobrenzcatechins.

²⁾ Freund und Will, **B. 20** (1887) 2400. Roser, **A. 249** (1888) 172.
Der Vorgang entspricht der Bildung von Benzoësäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd.

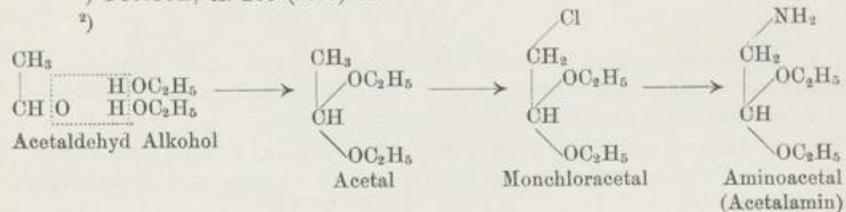


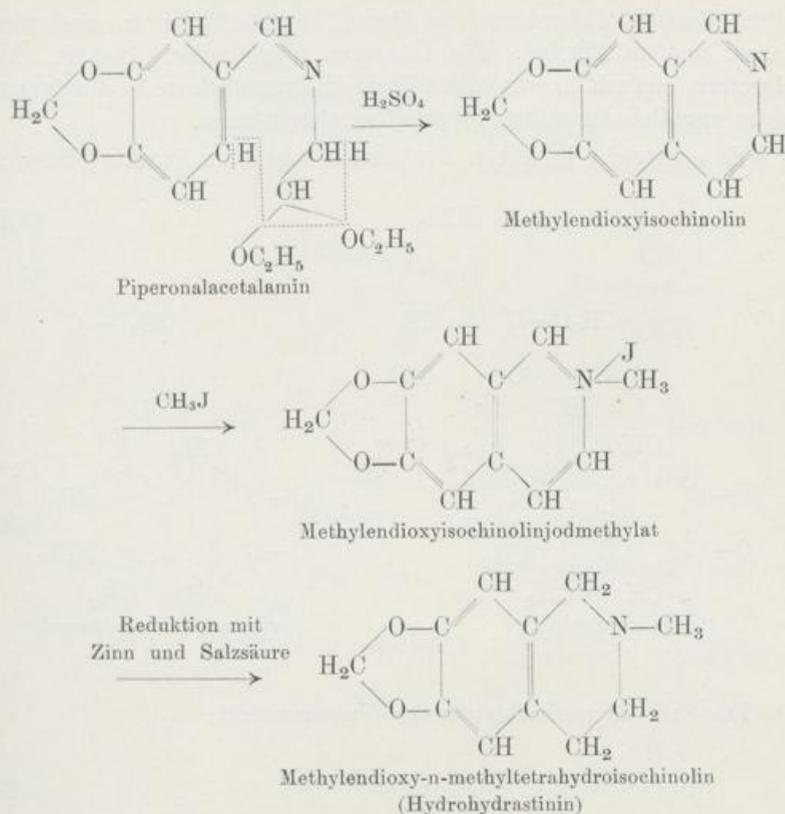
Synthetisch¹⁾ entsteht Hydrohydrastinin nach folgenden Reaktionen:



¹⁾ Fritsch, A. 286 (1895) 18.

²⁾





Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure läßt sich das Hydrohydrastinin in Hydrastinin überführen¹⁾.

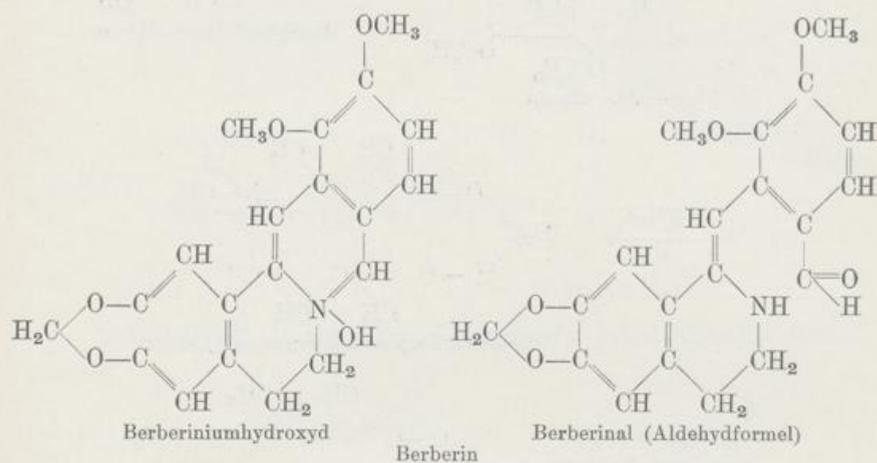
— *Berberin*²⁾, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (Jamaicin, Xanthopicrit), kristallisiert aus Wasser in glänzenden, gelben Nadeln, die 6 Moleküle Kristallwasser enthalten. Bei 100° getrocknet enthält es 2 Moleküle Wasser und schmilzt gegen 140° . Es ist unlöslich in Äther, wenig löslich in

¹⁾ Freund, B. 20 (1887) 2403.

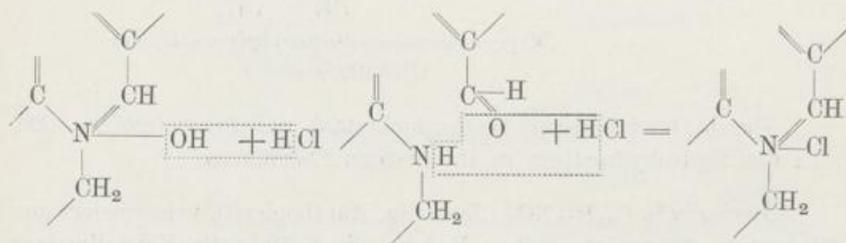
²⁾ Berberin ist in zahlreichen Pflanzen aufgefunden worden. Zuerst (1824) wurde es von Hüttenschmidt aus der Rinde von *Geoffroya jamaicensis* (*Andira inermis*) isoliert. Eine Übersicht über Berberin enthaltende Pflanzen, mit den ältern Literatur-Angaben, findet sich bei Schmidt und Schilbach, Arch. d. Pharm. 225 (1887) 158; vgl. ferner Flückiger, Arch. d. Pharm. 225 (1887) 841. Schmidt, Arch. d. Pharm. 228 (1890) 596. Gordin und Merrell, Arch. d. Pharm. 239 (1901) 626. Gadamer, Chem. Zeitg. 1902, 291; Arch. d. Pharm. 243 (1905) 31.

kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. Die Lösungen sind optisch inaktiv. Mit Chloroform und mit Aceton bildet Berberin kristallisierte Verbindungen, welche zur Reindarstellung benutzt werden können.

Es entspricht in seinen Reaktionen folgenden Strukturbildern:



Die Salzbildung erfolgt unter Wasseraustritt:

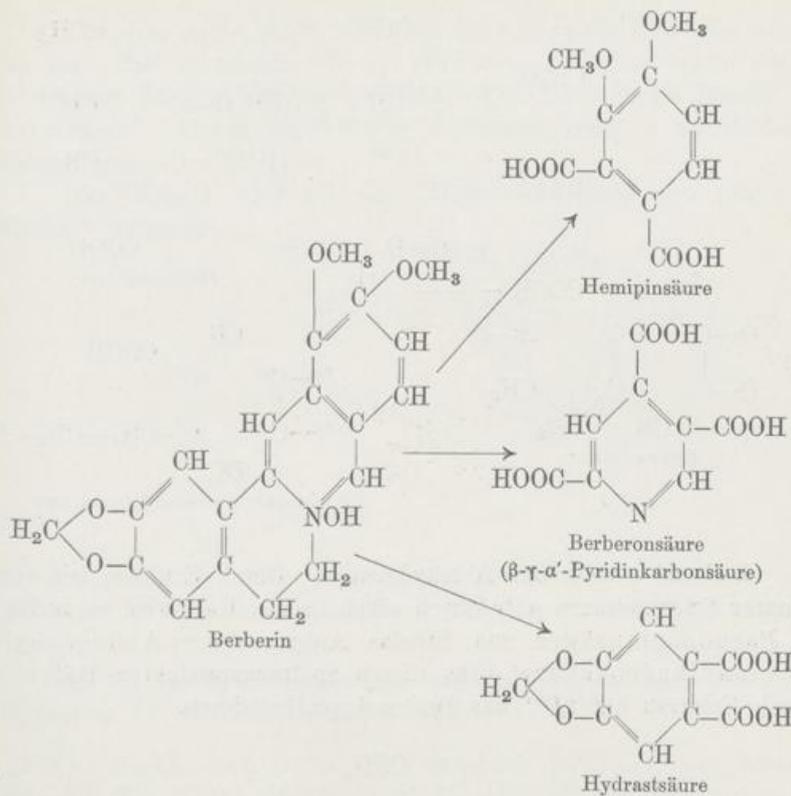


Durch Einwirkung von Alkali wird Berberin in Oxyberberin und in Hydroberberin umgewandelt.

Durch konzentrierte Salpetersäure entsteht Berberonsäure¹⁾, durch alkalische Permanganatlösung Hemipinsäure und Hydrast-säure²⁾:

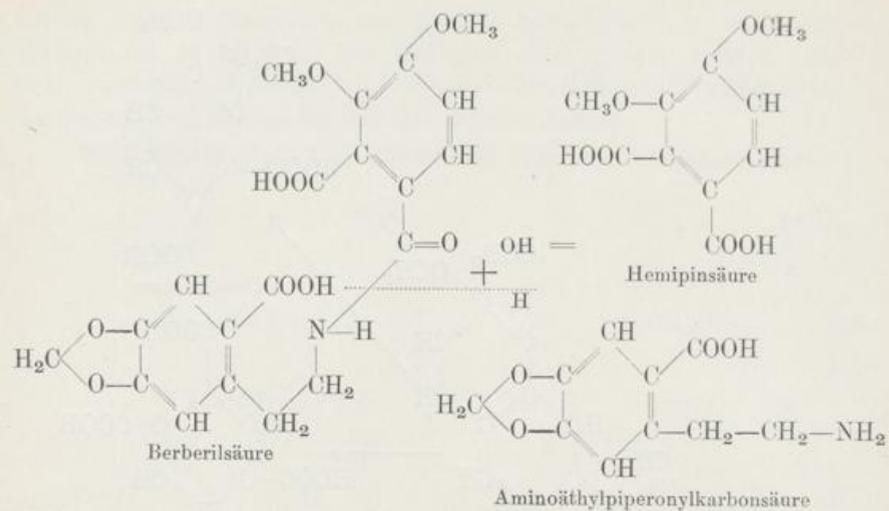
¹⁾ Weidel, B. 12 (1879) 410.

²⁾ Schmidt, B. 16 (1883) 2589, Arch. d. Pharm. 225 (1887) 141; 228 (1890) 596.

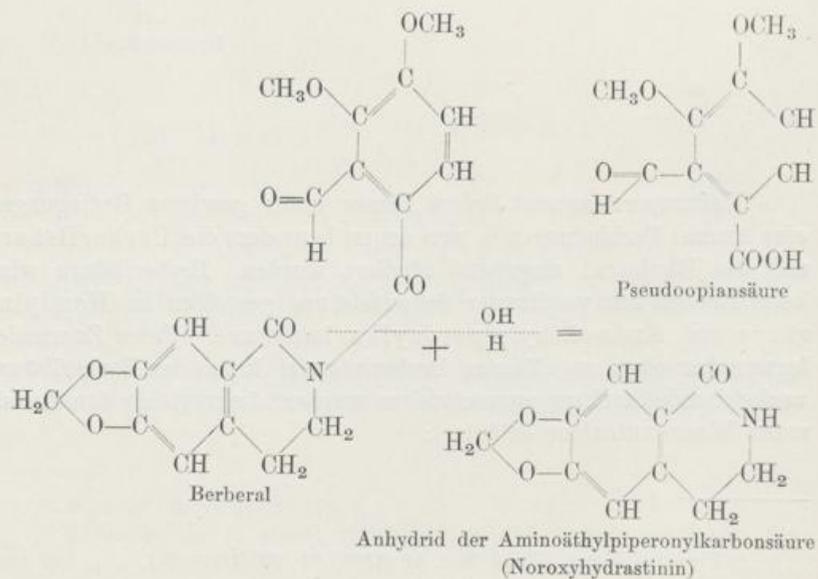


Kaliumpermanganat liefert ferner unter gewissen Bedingungen eine Anzahl Verbindungen¹⁾, von denen besonders die Berberilsäure und das Berberal eingehend studiert wurden. Berberilsäure wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten in Hemipinsäure und Aminoäthylpiperonylkarbonsäure. Unter Zugrundelegung der oben angeführten Berberinformel kann der Berberilsäure nachstehende Struktur zugeschrieben werden, die zugleich den Zerfall unter Wasseraufnahme erläutert:

¹⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 55 (1889) 63; 57 (1890) 991.

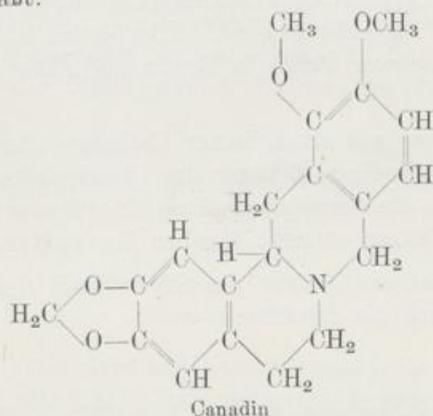


Berberal enthält eine Aldehydgruppe. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch alkoholisches Kali wird es zerlegt in Pseudoopiansäure und in das Anhydrid der Aminoäthylpiperonylkarbonsäure. Aus diesen Spaltungsprodukten läßt sich durch Erhitzen auf 210° das Berberal synthetisieren.



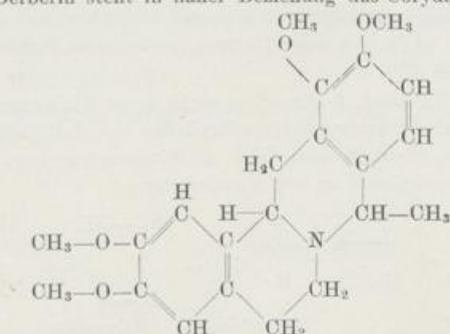
Canadin, $C_{20}H_{21}NO_4$ ¹⁾, bildet nadelförmige, weiße Kristalle, welche bei 132—133° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Durch alkoholische Jodlösung wird es in Berberin übergeführt.

Das Canadin wird als ein Tetrahydroberberin von folgender Struktur aufgefaßt:



Es ist jedoch nicht identisch mit dem Hydroberberin, das durch Reduktion des Berberins erhalten wird.

¹⁾ Schmidt, Arch. d. Pharm. 232 (1894) 136. Gadamer, Arch. d. Pharm. 239 (1901) 648. Haars, Arch. d. Pharm. 243 (1904) 166. Zu dem Canadin und somit auch zum Berberin steht in naher Beziehung das Corydalin (*Corydalis cava*):



Auch die Alkaloide der Colombowurzel Columbamin, Jateorrhizin und Palmatin stehen dem Berberin nahe. Berberin selbst ist in der Colombowurzel nicht aufgefunden worden. Neben den genannten Alkaloiden enthält die Wurzel noch Columbin und Columbusäure. Gadamer, Arch. d. Pharm. 240 (1902) 450; 244 (1906) 255. Feist, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 586. Ulrich, A. 351 (1907) 363. Frey, A. 351 (1907) 372.

Folia Jaborandi.

Pilocarpus pennatifolius *Lemaire*, *P. Jaborandi* *Holmes* u. a. Arten. —
Rutaceae — Cusparieae — Pilocarpinae.

Bestandteile: Pilocarpin¹⁾, Pilocarpidin, Jaborin, ätherisches Öl²⁾.

— *Pilocarpin*, C₁₁H₁₆N₂O₂, kristallisiert in langen, bei 34° schmelzenden Nadeln. Es ist rechtsdrehend, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzin und Äther und unlöslich in Petroläther.

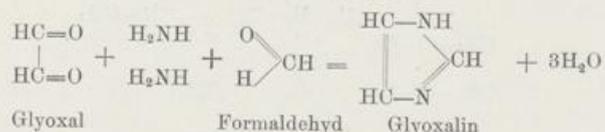
Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder Natriumäthylat, sowie durch halbstündiges Erhitzen des Chlorhydrates auf 210—220° wird Pilocarpin in die stereoisomere Base Isopilocarpin übergeführt. Bei längerem Erhitzen entsteht daneben Metapilocarpin.

Pilocarpin ist ein Derivat des Glyoxalins³⁾ (Imidazol) und besitzt wahrscheinlich die Struktur:

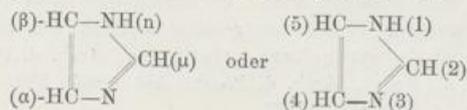
¹⁾ Hardy, Bull. soc. chim. 24, 497; B. 8 (1875) II, 1594. Petit, B. 10 (1877) 896. Harnack und Meyer, A. 204 (1880) 67. Hardy und Calmels, Compt. rend. 102 (1886) 1116, 1251, 1562; 103 (1886) 277; 105 (1887) 68. Jowett, Journ. Chem. Soc. 77 (1900) 494, 851; B. 33 (1900) 2892; Journ. Chem. Soc. 79 (1901) 580, 1331; 83 (1903) 438; Proc. chem. Soc. 16, 123; 17, 56, 199; 19, 54; 21, 172. Pinner und Kohlhammer, B. 33 (1900) 1424, 2357; B. 34 (1901) 727. Pinner und Schwarz, B. 35 (1902) 192, 2441. Pinner, B. 38 (1905) 1510, 2560.

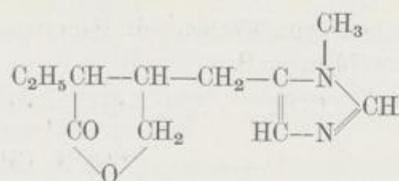
²⁾ Das Öl enthält zur Hauptsache Paraffine (Schimmel & Cie., Ber. 1888, I, 44, 1893, I, 28). Der, als Pilocarpen bezeichnete Bestandteil scheint mit Dipenten identisch zu sein.

³⁾ Glyoxalin (Imidazol, 2-Diazol) entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal (dargestellt durch vorsichtige Oxydation von Aethylalkohol mit Salpetersäure). Ein Teil des Glyoxals wird dabei in Ameisensäure und Formaldehyd gespalten, letzterer beteiligt sich an der Kondensation:



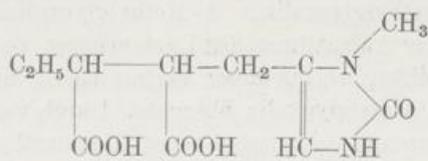
Die Stellung der Substituenten wird in folgender Weise bezeichnet:





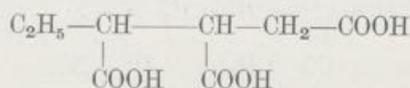
Pilocarpin

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Pilocarpoësäure, indem eine CH-Gruppe des Glyoxalinringes in CO übergeführt und der Lactonring der stickstofffreien Hälfte des Pilocarpinmoleküls oxydiert wird:



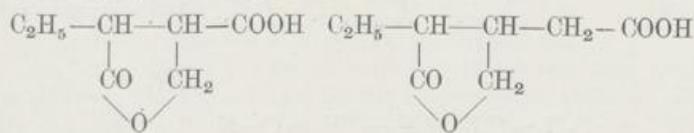
Pilocarpoësäure

Wird diese Verbindung mit Kaliumpermanganat weiter oxydiert, so entsteht Aethyltricarballysäure (Pilomalsäure):



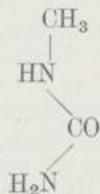
Aethyltricarballysäure

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus Pilocarpin und aus Isopilocarpin (neben Essigsäure und Propionsäure) Pilopsäure (Pilopinsäure), Homopilopsäure und geringe Mengen von Monomethylharnstoff:



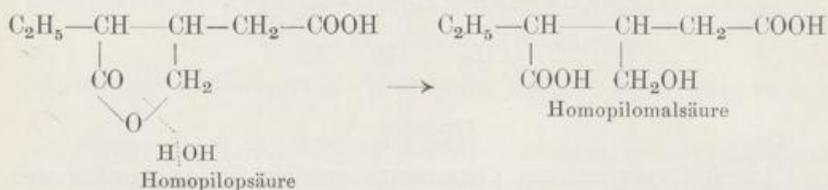
Pilopsäure

Homopilopsäure

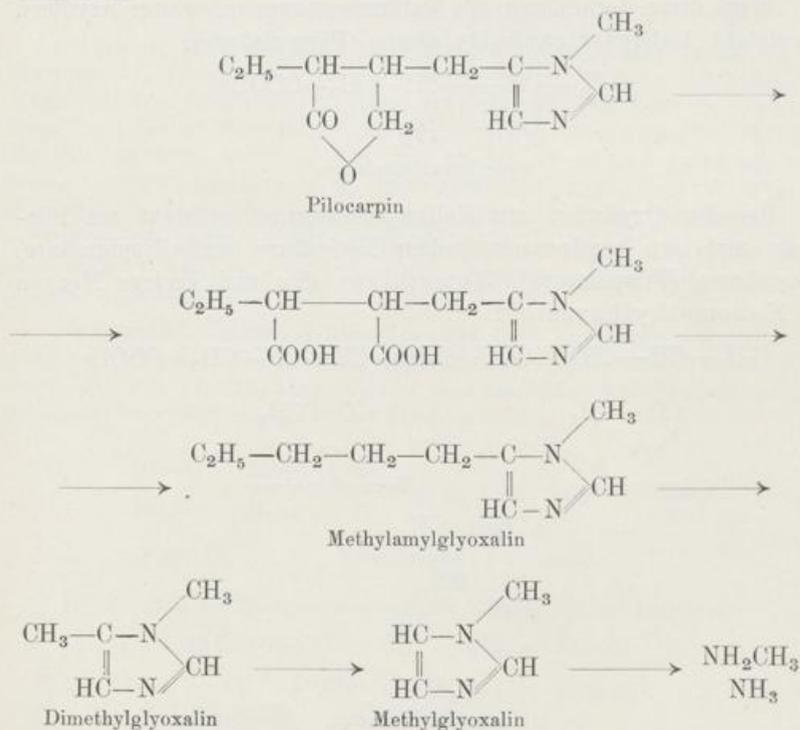


Monomethylharnstoff

Diese Säuren gehen beim Kochen mit Barytwasser in die entsprechenden Oxysäuren über, z. B.:



Die Destillation des Pilocarpins mit Natronkalk führt zu einer Reihe von Glyoxalinbasen wie 1-4-(oder 1-5-)Methylamylglyoxalin, 1-4-(oder 1-5-)Dimethylglyoxalin, 1-Methylglyoxalin. Bei dieser Reaktion wird, unter Aufspaltung des Lactonringes, zuerst eine zwei-basische Säure gebildet, welche unter Verlust von 2 Molekülen CO_2 in 1-4-(oder 1-5-)Methylamylglyoxalin übergeht. Durch weitere Oxydation der Seitenkette entstehen Dimethyl- und Monomethylglyoxalin und schließlich, unter Aufspaltung des Glyoxalinringes, Methylamin und Ammoniak:



Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, ist flüssig und unterscheidet sich vom Pilocarpin dadurch, daß die wäßrige Lösung durch Goldchlorid nicht gefällt wird. Beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge auf 200° wird Dimethylamin abgespalten.

Jaborin, das als ein Bestandteil der Jaborandiblätter angegeben wird, ist wahrscheinlich ein Gemisch von Pilocarpin, Isopilocarpin und Pilocarpidin.

Guarana.

Paullinia Cupana Kunth. — Sapindaceae — Paullinieae.

Bestandteile: Coffein¹⁾, Fett, Gerbstoff²⁾.

Maté.

Ilex paraguariensis St. Hill. — Aquifoliaceae.

Bestandteile³⁾: Coffein⁴⁾, Harz und Fett, Kaffeegerbsäure (S. 26),
Vanillin (s. bei Vanilla⁵⁾).

Semen Colae.

Cola acuminata R. Brown. — Sterculiaceae — Sterculieae.

Bestandteile⁶⁾: Coffein⁷⁾, Theobromin, Fett⁸⁾, Gerbsäure.

¹⁾ Martius, Jahresb. d. Ch. 7 (1828) 219; A. 36 (1840) 93.

²⁾ Der Gerbstoff der Guarana wird als Paullinitanssäure bezeichnet (Greene, Americ. Journ. pharm. (4) 7 (1877) 388).

³⁾ Kunz-Krause, Arch. d. Pharm. 231 (1893) 616. Siedler, B. d. d. ph. Gesellsch. 8 (1898) 328. Dieterich, B. d. d. ph. Gesellsch. 11 (1901) 253.

⁴⁾ Stenhouse, A. 45 (1843) 366; 46 (1843) 227.

⁵⁾ Polenske und Busse, Arbeiten kais. Gesundheitsamt, Bd. XV (1898) 171.

⁶⁾ Heckel und Schlagdenhauffen, Journ. d. Ph. 7 (1883) 556; 8 (1883) 81, 177, 289.

⁷⁾ Attfield, Pharmaceut. Journ. Tr. (2) 6 (1865) 457.

Das Coffein scheint in Form eines leicht spaltbaren Glykosides vorzukommen. Dieses Glykosid, das Kolanin soll bei der Säurehydrolyse Glukose, Coffein-Theobromin und Kolarot ($C_{14}H_{13}(OH)_6$) liefern (Schweitzer, Pharm. Zeitg. Bd. 43 (1898) 380).

In der frischen Kolanuß fand Goris (Chem. Zeitg. 1907, 657; Pharmazeut. Centralhalle 1907, 707) eine phenolartige, den Gerbstoffen nahestehende Verbindung, das Kolatin, $C_8H_8O_4$. Es kristallisiert in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 148° und wird unter gewissen Bedingungen zu einem unlöslichen, roten Pulver (Kolarot) oxydiert. Mit Coffein bildet Kolatin eine lockere Doppelverbindung. (Vgl. Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 18 (1908) 345.)

⁸⁾ Nach Mastbaum, Zeitschr. f. angew. Chem. 21 (1908) 169 enthält die Kolanuß ein fettspaltendes Enzym, die Kolalipase; ein in seiner Wirkung ähnliches Enzym soll auch u. a. im schwarzen Pfeffer enthalten sein.

Semen Cacao.

Theobroma Cacao L. — Sterculiaceae — Büttnerieae.
Bestandteile¹⁾: Theobromin²⁾, Coffein, Fett³⁾ Gerbstoff.

Semen Coffeae.

Coffea arabica L. — Rubiaceae — Coffeoidaeae — Ixoreae.
Bestandteile⁴⁾: Coffein⁵⁾, Fett⁶⁾, Coffalsäure, Chlorogensäure, Rohrzucker⁷⁾.

¹⁾ Zipperer, Untersuchungen über Kakao und dessen Präparate, Hamburg und Leipzig 1887. Dekker, Über einige Bestandteile des Kakao. Inaug.-Dissert. 1902. Schmidt, Arch. d. Pharm. 221 (1883) 545, 675. Hilger, Apoth.-Zeitg. 1892, 469.

²⁾ Das Theobromin ist vielleicht in glykosidischer Form (Kakaonin) vorhanden. Dem Kakaonin wird die Formel $C_{60}H_{80}O_{15}N$ erteilt, bei der hydrolytischen Spaltung soll es Theobromin, Glukose und Kakaorot liefern. Schweitzer, Pharm. Zeitg. 1898, 380.

³⁾ Der verseifbare Teil des Kakao-Fettes besteht aus den Glyceriden der Stearin-, Palmitin-, Laurin- und Arachinsäure. Der unverseifbare Anteil besteht aus einem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$, der jedenfalls mit Amyrilen identisch ist und aus zwei Phytosterinen, von denen das eine mit dem Stigmasterin und das andere mit dem Sitosterin aus den Calabarbohnen wahrscheinlich identisch ist. (Matthes und Rohdich, B. 41 (1908) 19.)

⁴⁾ Beitter, B. d. d. pharm. Gesellsch. 11 (1901) 339.

Die Natur des im Kaffeesamen aufgefundenen Coffearins ist noch nicht aufgeklärt. (Palladino, Chem. Centralbl. 1893, II, 721; 1894, I, 1155; 1895, I, 884. Graf, Chem. Centralbl. 1904, II, 837.)

Unter den Röstungsprodukten ist Pyridin aufgefunden worden (Monari und Scoccianti, Chem. Centralbl. 1895, I, 750). Die beim Rösten entstehende ölige Substanz, welche das Kaffearoma besitzt und als Caffeol (Caffeon) bezeichnet wurde, scheint ein Gemisch verschiedener Substanzen zu sein.

⁵⁾ Nach Untersuchungen von Gorter (A. 358 (1908) 327; A. 359 (1908) 217), die sich auf Liberiakaffee bezogen, ist das Coffein im Kaffee in Form von chlorogensaurem Coffeinkali $[C_{32}H_{38}O_{19}K_2(C_8H_{10}N_4O_2)_2 + 2H_2O]$ enthalten.

Die, früher als Bestandteil des Kaffees aufgeführte Kaffeegerbsäure (s. S. 26) ist nach Gorter ein Gemisch von Chlorogensäure (s. S. 155), Coffalsäure (s. S. 155) und andere Substanzen. Über Kaffeegerbsäure vgl. Warnier, Chem. Centralbl. 1908, II, 426.

⁶⁾ Das fette Öl der Kaffeebohnen besteht aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure und enthält eine geringe Menge unverseifbarer Bestandteile. (Hilger, Chem. Zeitg. 1895, 19, 776, vgl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, Berlin 1908, S. 819.)

⁷⁾ Graf, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1077.

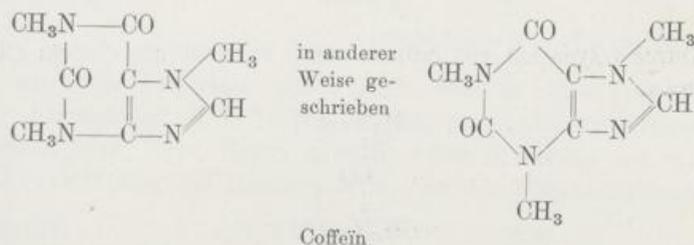
Folia Theae.

Thea sinensis L. — Theaceae.

Bestandteile¹⁾: Coffein, Theobromin, Theophyllin, Xanthin, Adenin, Spuren von ätherischem Öl²⁾, Gerbsäure.

— *Coffein*, $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O^3)$ (Kaffein, Thein, Guaranin, Methyltheobromin, Trimethylxanthin) bildet weiße, lange, biegsame seidenglänzende Nadeln. An der Luft verliert es einen Teil des Kristallwassers, bei 100° wird es wasserfrei. Schmelzpunkt 234—235°. Es sublimiert und destilliert unzersetzt. In heißem Wasser, Chloroform und Benzol ist es leicht, in kaltem Wasser, Alkohol und Äther ist es schwer löslich. Die Lösungen sind optisch inaktiv. Die Salze werden durch Wasser zersetzt.

Coffein besitzt die Struktur eines 1-3-7-Trimethyl-2-6-Dioxypurins:



¹⁾ Von Albanese (Biochem. Centralbl. 1903, Ref. 228; B. 32 (1899) 2280) wurde nachgewiesen, daß alle coffeinhaltigen Drogen (mit Ausnahme des Kakao) 3-Methylxanthin enthalten.

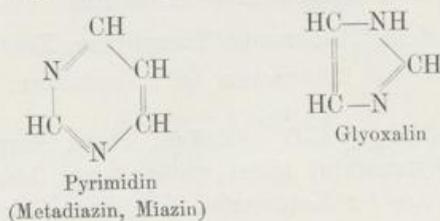
²⁾ Mulder, A. 28 (1838) 314. van Rombergh, Ref. Schimmel & Co. Berichte April 1897, 42; April 1898, 53.

Das Öl besteht hauptsächlich aus Methylsalicylat, einem Alkohol der Formel $C_6H_{12}O$ und dessen Essigester.

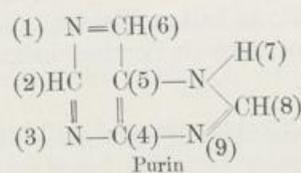
Das Zustandekommen des Aromas von schwarzem Tee glaubt Katayama (Bull. Imp. Centr. Agricult. Experim. Stat. Japan 1907, Bd. I, 149; Chem. Zeitg. Rep. 1908, 135) nach einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit darauf zurückführen zu können, daß ein im Tee enthaltenes Glykosid durch ein Enzym zerlegt wird, wobei durch Aufnahme von Sauerstoff ein aromatischer Körper entstehen soll.

³⁾ Runge, Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik 31 (1820) 308. Stenhouse, A. 89 (1854) 244; 45 (1843) 366; 46 (1843) 227. Oudry, Magazin f. Pharm. 19 (1827) 49. Martius, A. 36 (1840) 93. Attfield, Pharm. Journ. (2) 6 (1865) 457. Schmidt, A. 217 (1883) 306. Über die Purin-Alkaloide vgl. E. Fischer, Untersuchungen in der Purin-Gruppe (1882—1906). Berlin 1907.

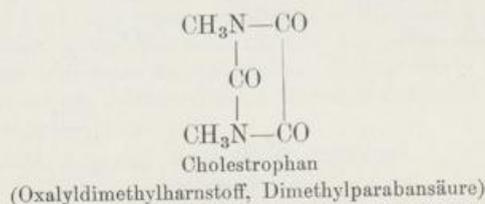
Es liegt ihm ein Ringsystem zugrunde, welches sich aus einem Pyrimidinring und einem Glyoxalinring zusammensetzt:



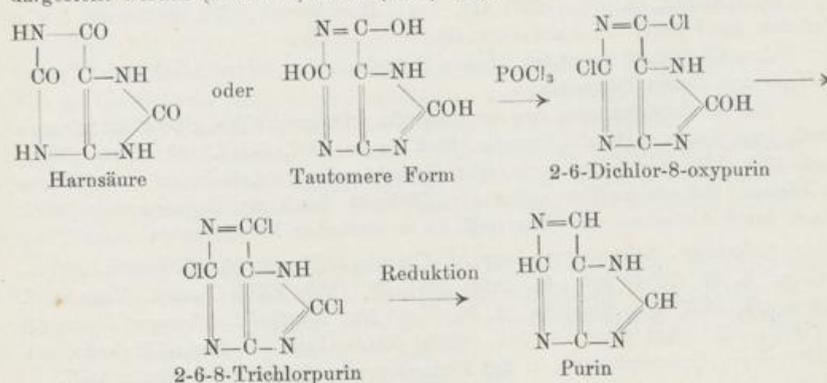
Diese Kombination wird als Purin¹⁾ bezeichnet:



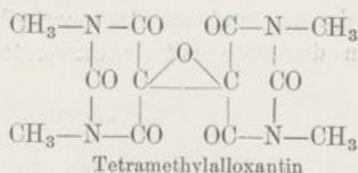
Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus Coffein Cholestrophan,



¹⁾ Purin kann aus Harnsäure (siehe S. 146) nach folgenden Reaktionen dargestellt werden (Fischer, B. 32 (1899) 445):

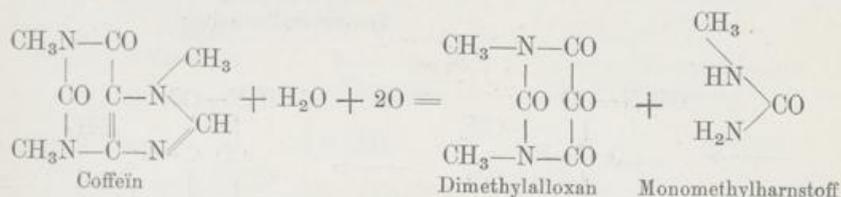


bei der Behandlung mit Chlorwasser wird Tetramethylalloxantin (Amalinsäure)¹⁾ gebildet, dem möglicherweise die Struktur

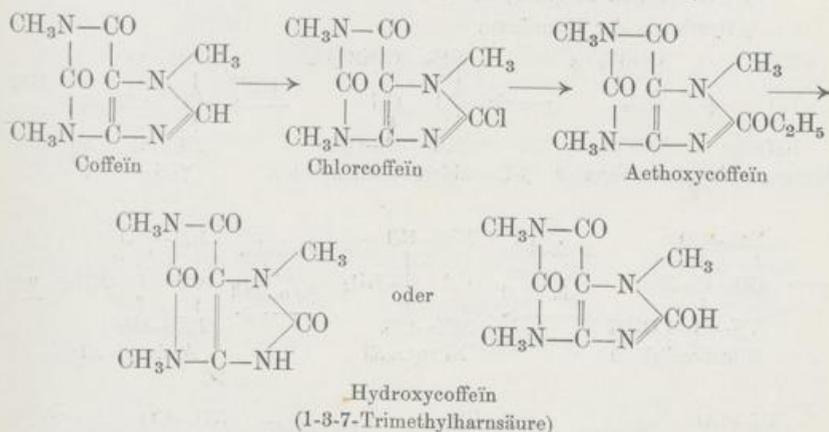


zukommt.

Durch Salzsäure und chlorsaures Kali wird Coffein zerlegt in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff²⁾:



Mit Chlor behandelt, geht Coffein über in Chlorcoffein, das durch Einwirkung von Natriumäthylat in Aethoxycoffein umgewandelt wird. Aus diesem entsteht durch Erwärmen mit Salzsäure Hydroxycoffein, das identisch ist mit der 1-3-7-Trimethylharnsäure:

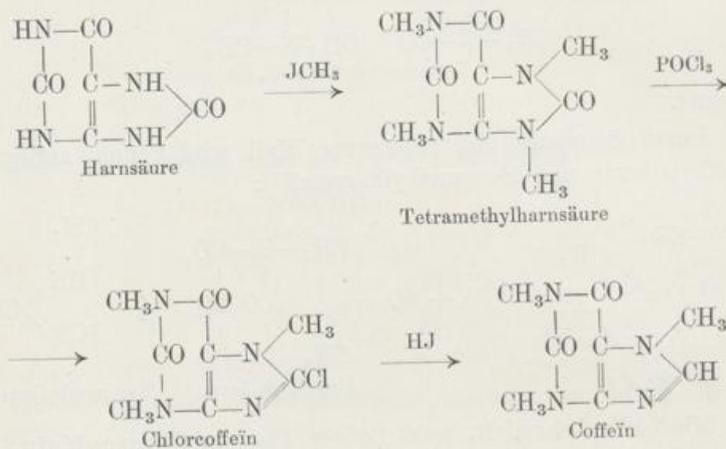


¹⁾ Auf der Bildung der Amalinsäure und der purpurroten Färbung, welche dieselbe bei der Berührung mit wenig Ammoniak gibt, beruht eine, zur Erkennung des Coffeins verwendete Reaktion.

²⁾ Fischer, B. 14 (1881) 637, 1905; A. 215 (1882) 253.

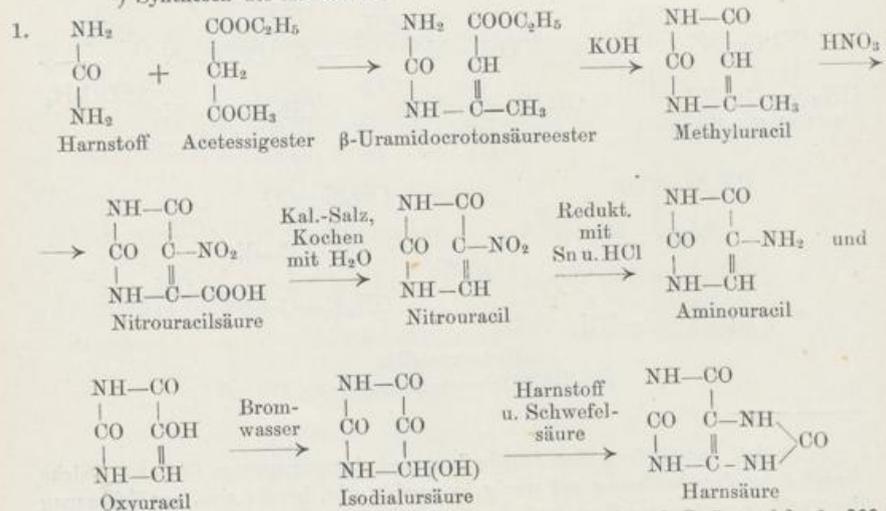
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

Synthetisch¹⁾ kann Coffein aus Harnsäure²⁾ dargestellt werden durch Methylierung derselben mit Jodmethyl in wäßrig-alkalischer Lösung, Überführung der entstandenen Tetramethylharnsäure in Chlorcoffein und Reduktion desselben mit Jodwasserstoffsäure zu Coffein:



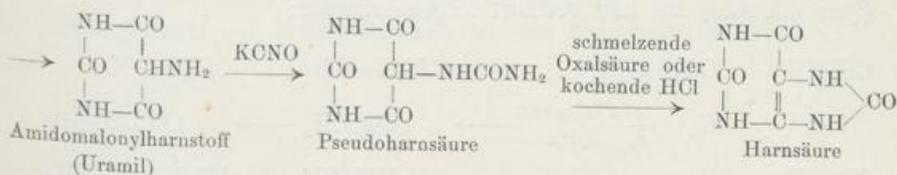
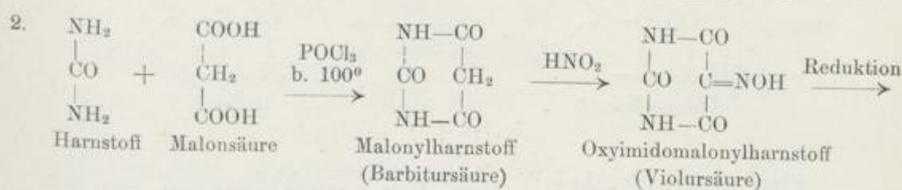
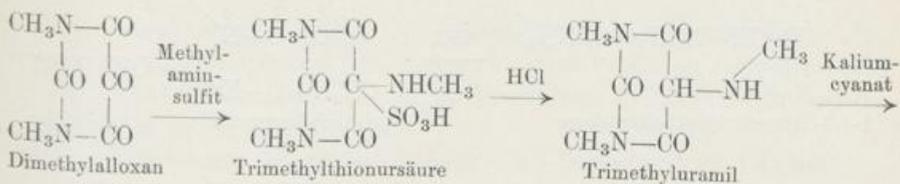
¹⁾ Fischer, B. 30 (1897) 3010.

²⁾ Synthesen der Harnsäure:

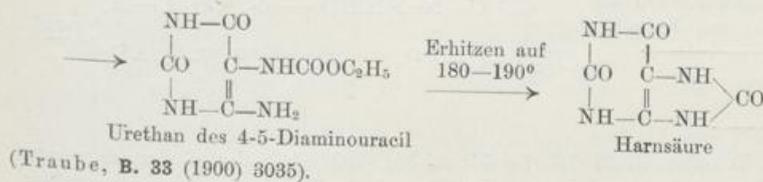
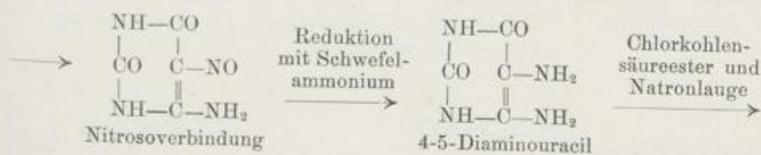
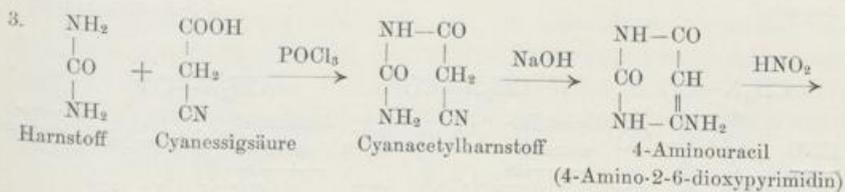


(Behrend und Roosen, A. 251 (1889) 235. Behrend und Grünwald, A. 309 (1899) 254.)

Coffein entsteht ferner nach folgenden Reaktionen¹⁾:

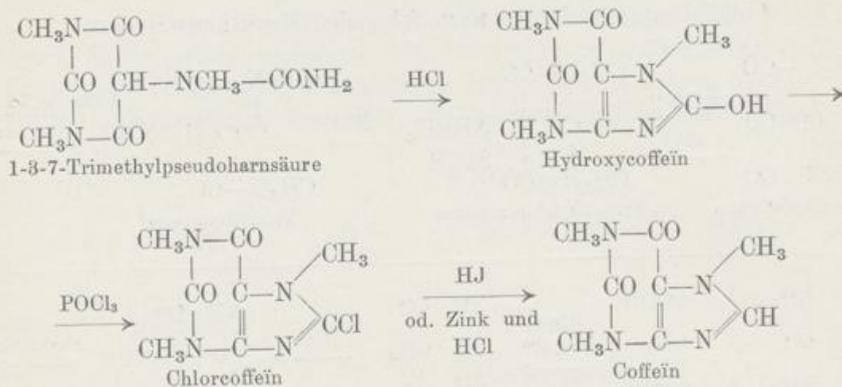


(Fischer und Ach, B. 28 (1895) 2473.)

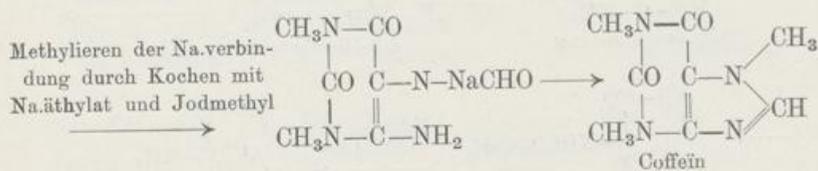
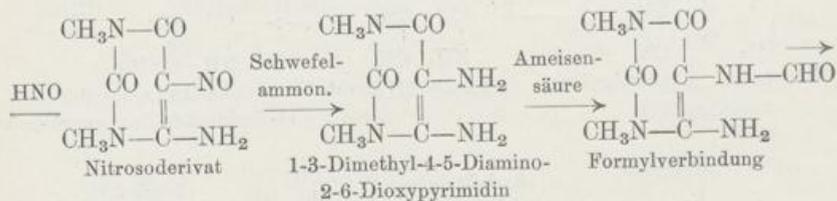
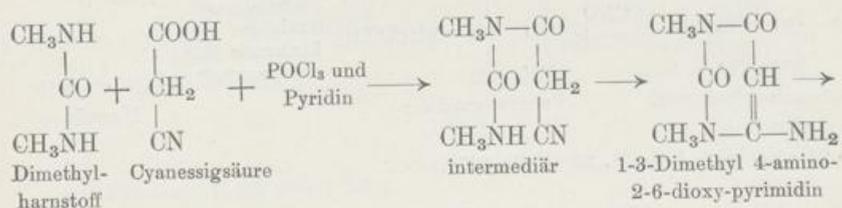


(Traube, B. 33 (1900) 3035.)

¹⁾ Fischer, B. 30 (1897) 564.



Eine andere Synthese¹⁾ geht vom Dimethylharnstoff und der Cyanessigsäure aus und verläuft folgendermaßen:

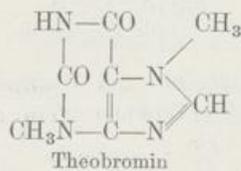


¹⁾ Traube, B. 33 (1900) 3035; A. 331 (1904) 64. Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 14 (1904) 5, vgl. auch Baum, Zur Kenntnis der Traubeschen Pyrimidinsynthese, B. 41 (1908) 432.

Coffein kann außerdem dargestellt werden durch Methylieren von Theobromin¹⁾, Theophyllin²⁾ und Xanthin³⁾.

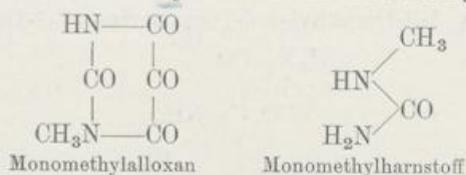
Theobromin, C₇H₈N₄O₂⁴⁾, kristallisiert ohne Kristallwasser in weißen, mikroskopischen Nadeln, welche, ohne vorher zu schmelzen, bei 290—295° sublimieren. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr wenig löslich, in Äther fast unlöslich.

Theobromin ist ein 3-7-Dimethyl-2-6-Dioxypurin (3-7-Dimethylxanthin)

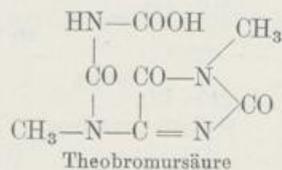


und geht durch Methylieren in Coffein über.

Es wird durch chlorsaures Kali und Salzsäure oder durch feuchtes Chlor gespalten in Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff⁵⁾:



Durch Einwirkung von Chlor auf, in Chloroform suspendiertes, Theobromin entsteht nicht ein, dem Chlorcoffein entsprechendes Derivat, sondern ein chlorreiches Produkt, welches durch Wasser in Theobromursäure umgewandelt wird⁶⁾. Die Struktur dieser Säure entspricht möglicherweise dem Schema:



¹⁾ Strecker, A. 118 (1861) 151. Schmidt und Preßler, A. 217 (1883) 294.

²⁾ Kossel, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 13 (1888) 305.

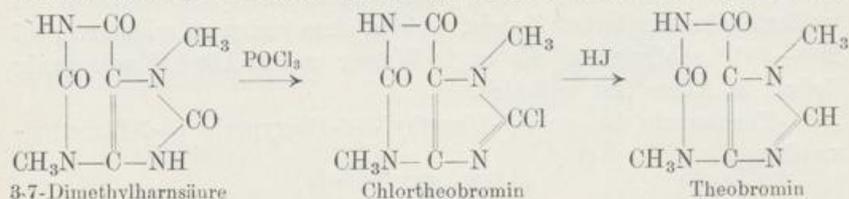
³⁾ Fischer, B. 31 (1898) 2563.

⁴⁾ Woskresensky, A. 41 (1842) 125. Glasson, A. 61 (1847) 335. Rochleder, A. 71 (1849) 9; 79 (1851) 124.

⁵⁾ Fischer, B. 15 (1882) 32, 453; B. 32 (1899) 435; A. 215 (1882) 303. Maly und Andreasch, Monatsh. f. Chem. 3 (1882) 107.

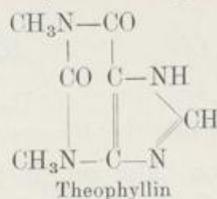
⁶⁾ Fischer und Frank, B. 30 (1897) 2604.

Synthetisch wird Theobromin gewonnen durch Behandlung der 3-7-Dimethylharnsäure¹⁾ mit Phosphoroxchlorid und Überführung des entstandenen Chlortheobromins in Theobromin mittels Jodwasserstoff:

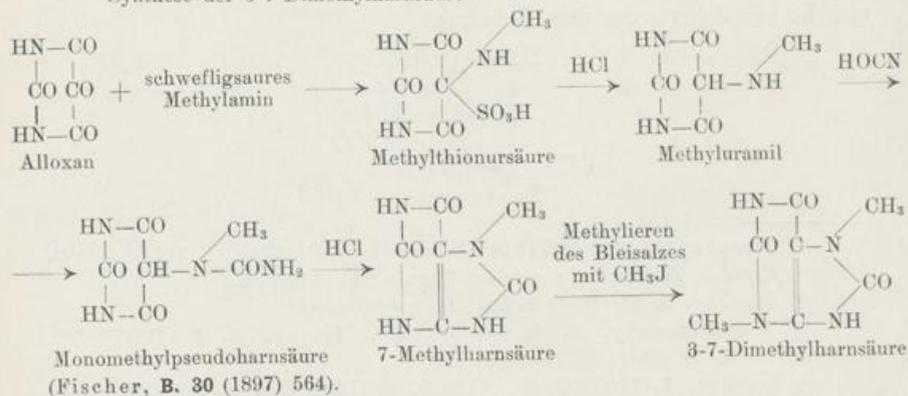


Aus Monomethylharnstoff und Cyanessigsäure wird Theobromin in ähnlicher Weise gebildet²⁾ wie Coffein aus Dimethylharnstoff und Cyanessigsäure (vgl. S. 148).

Theophyllin, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ ³⁾, ist mit dem Theobromin isomer. Es kristallisiert in Tafeln vom Schmelzpunkt 264°, ist leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in Alkohol. Seine Struktur entspricht derjenigen eines 1-3-Dimethyl-2-6-Dioxypurins (1-3-Dimethylxanthin)



¹⁾ Fischer, B. 30 (1897) 1839. Fischer und Ach, B. 31 (1898) 1980.
Synthese der 3-7-Dimethylharnsäure:

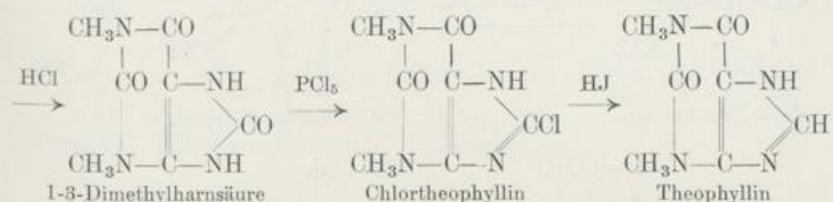
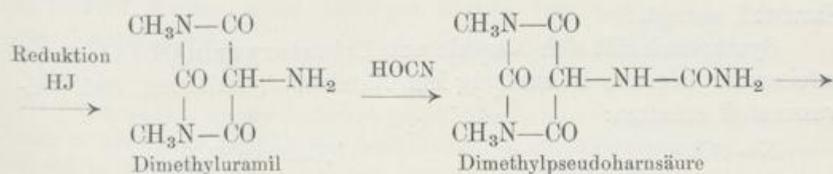
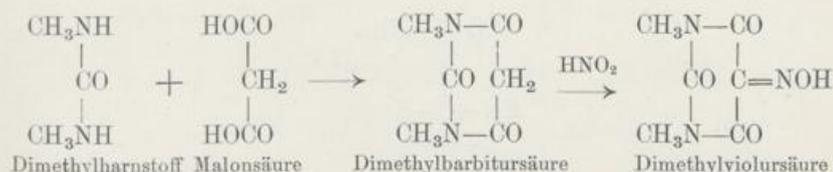


²⁾ Traube, A. 331 (1904) 64.

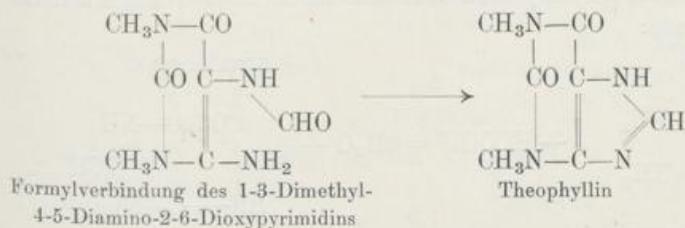
³⁾ Kossel, B. 21 (1888) 2164. Zeitschr. f. physiolog. Chemie 13 298.

da es durch feuchtes Chlor in Dimethylalloxan und Harnstoff zerfällt. Durch Methylieren geht es in Coffein über.

Die synthetische¹⁾ Darstellung des Theophyllins verläuft in folgenden Reaktionen:

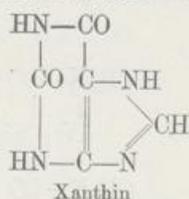


Die Synthese aus Dimethylharnstoff und Cyanessigsäure fällt mit derjenigen des Coffeins zusammen (s. S. 148), nur unterbleibt die Methylierung der Formylverbindung. Durch Erhitzen der Formylverbindung auf ihren bei 250° liegenden Schmelzpunkt spaltet sie Wasser ab und liefert Theophyllin:



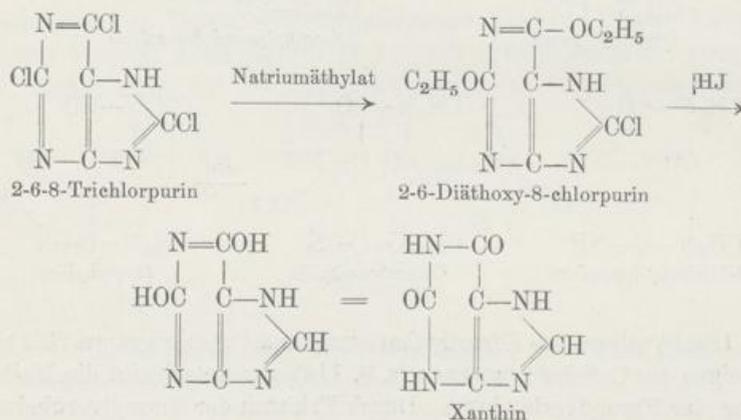
¹⁾ Fischer und Ach, B. 28 (1895) 3135. Synthetisches Theophyllin findet sich als Theocin im Handel.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$ ¹⁾, bildet ein weißes, in kaltem Wasser, Alkohol und Äther fast unlösliches Pulver. Seine Struktur als 2-6-Dioxypurin entspricht der Formel:

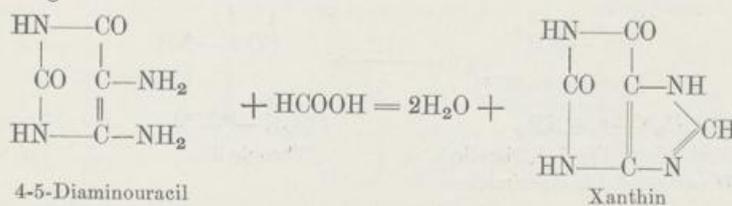


Durch Salzsäure und chloresäures Kali wird es in Alloxan und Harnstoff zerlegt.

Synthetisch läßt sich Xanthin aus Trichlorpurin (S. 144) durch aufeinander folgende Behandlung mit Natriumäthylat und Jodwasserstoff erhalten:

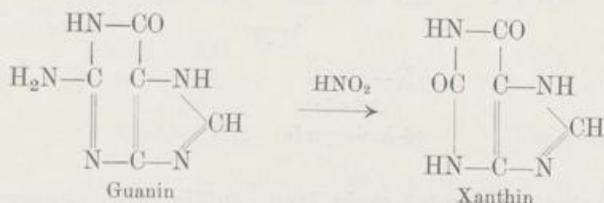


Aus dem, aus Harnstoff und Cyanessigsäure dargestellten 4-5-Diaminouracil (S. 147) wird Xanthin durch Kochen mit Ameisensäure gewonnen:



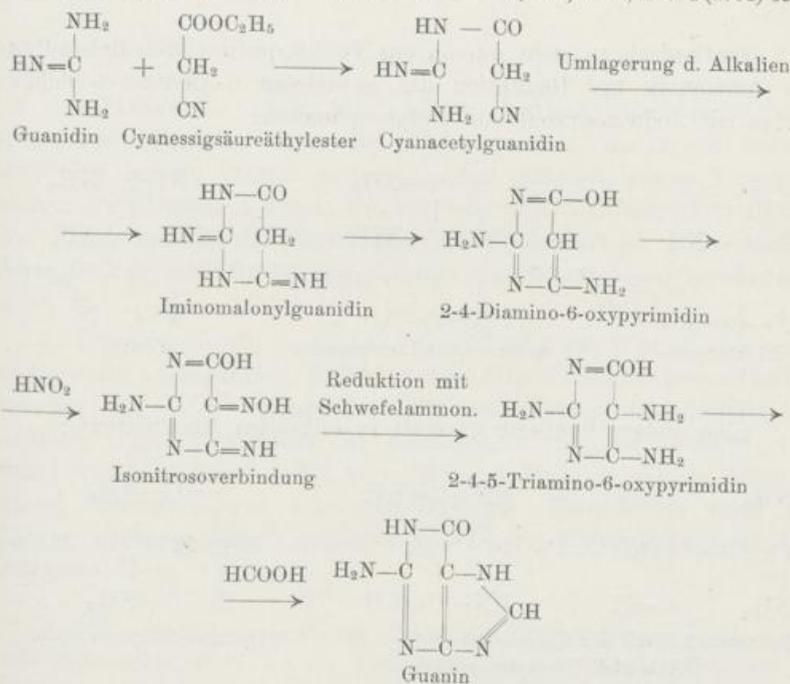
¹⁾ Baginsky, Zeitschr. physiolog. Chemie 8 (1884) 395. Kossel, Zeitschr. physiolog. Chemie 13 (1888) 298.

Xanthin entsteht ferner aus Guanin¹⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure²⁾:



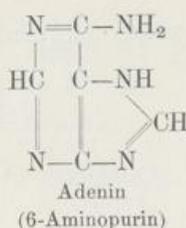
Adenin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ ³⁾, kristallisiert in langen, sublimierbaren, in heißem Wasser leicht löslichen Nadeln. Es besitzt die Struktur des 6-Aminopurins:

¹⁾ Guanin, ein Bestandteil tierischer Gewebe und Exkremente (Guano) ist auch in den Samen verschiedener Leguminosen, in den Kürbissamen, in gekeimter Gerste, in der Zuckerrübe aufgefunden worden. Es ist aus Guanidin und Cyanessigsäureäthylester synthetisch darstellbar. (Traube, B. 33 (1900) 1371; A. 331 (1904) 65.):

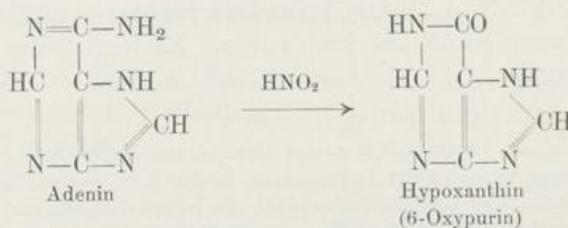


²⁾ Fischer, B. 32 (1899) 468.

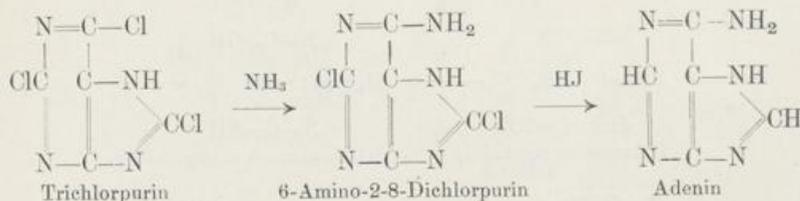
³⁾ Kossel, B. 18 (1885) 1928.



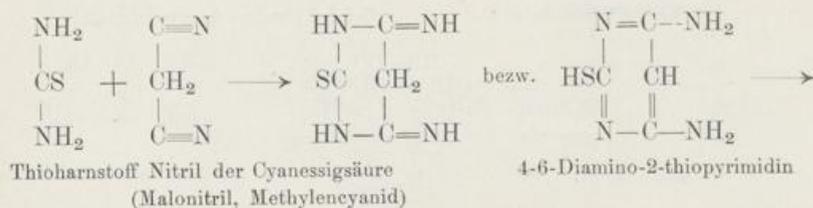
Durch salpetrige Säure wird es in Hypoxanthin (Sarkin) übergeführt:



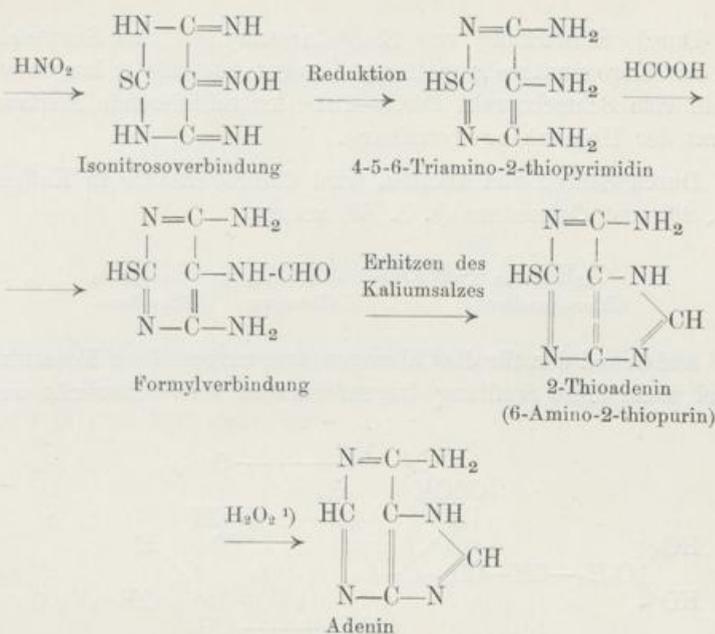
Synthetisch entsteht Adenin aus Trichlorpurin durch Behandlung mit Ammoniak und Reduktion des gebildeten 6-Amino-2-8-Dichlorpurins mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium:



Eine andere Synthese verläuft in folgenden Reaktionen¹⁾:



¹⁾ Traube, A. 331 (1904) 69.



*Coffalsäure*²⁾, C₃₄H₅₄O₁₅, bildet farblose, rhombische, süß schmeckende Prismen, welche bei 255° schmelzen. Sie ist sehr schwer löslich in heißem Wasser und 96 % igem Alkohol, etwas besser in heißem, verdünntem Alkohol; sie löst sich nicht in Essigäther, Benzol und Xylol, in heißem Methylalkohol und Aceton ist sie etwas löslich. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien spaltet Coffalsäure Isovaleriansäure ab.

— *Chlorogensäure*³⁾, C₃₂H₃₈O₁₉, kristallisiert aus Wasser in weißen, zu Büscheln angeordneten Nadeln, welche kein Kristallwasser enthalten und bei 206—207° schmelzen. Sie besitzt einen adstringierenden, schwach sauren Geschmack, ist linksdrehend ([α]_D = -33,1°), löst sich leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Wasser, nicht in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid färbt die Lösung grasgrün, durch Sodalösung geht die Färbung in blau und rotviolett über.

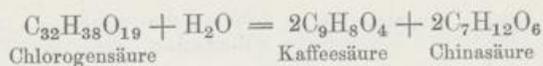
¹⁾ Wird an Stelle von Wasserstoffsperoxyd Salpetersäure verwendet, so entsteht Hypoxanthin, da die bei der Reaktion entstehende salpetrige Säure auf die Aminogruppe einwirkt.

²⁾ Gortler, A. 359 (1908) 237.

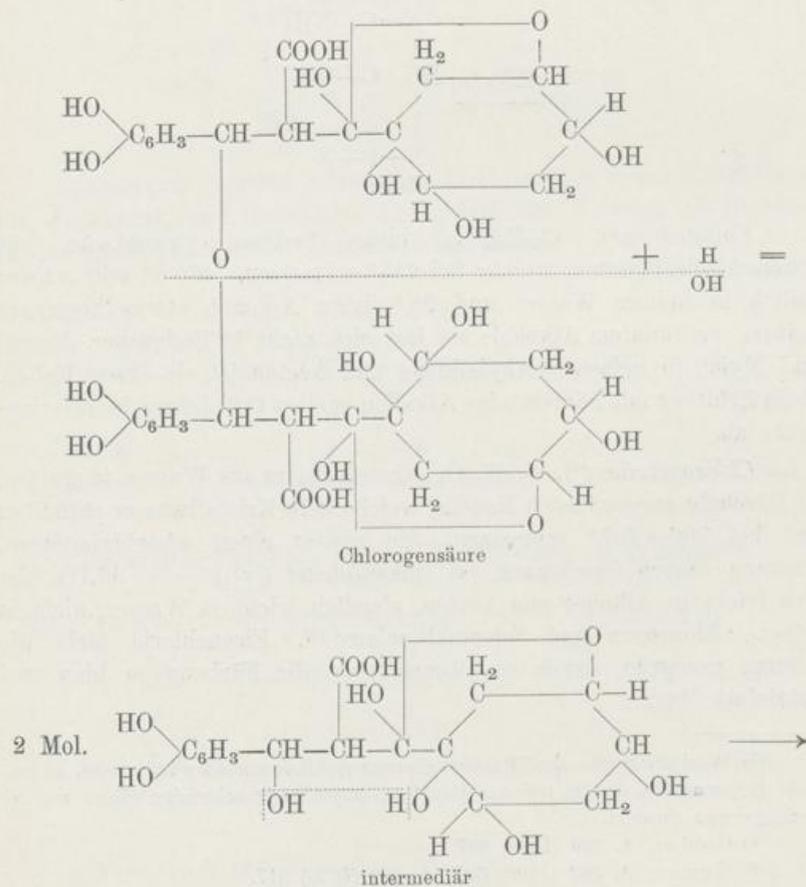
³⁾ Gortler, A. 358 (1908) 327; A. 359 (1908) 217.

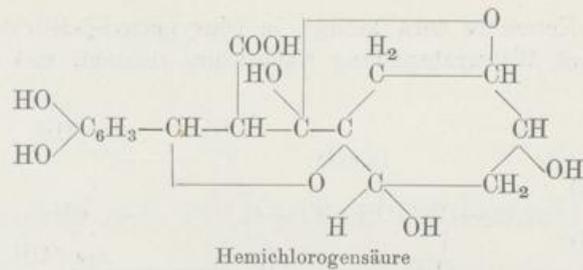
Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wird die Chlorogensäure gespalten und es entsteht das, in langen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 180,5—181° kristallisierende Pentaacetyl-derivat der Hemichlorogensäure.

Durch Säuren und Alkalien wird Chlorogensäure in Kaffeesäure (s. S. 26) und Chinasäure (s. S. 88) zerlegt:

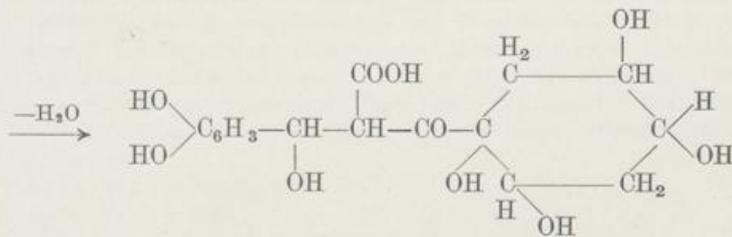
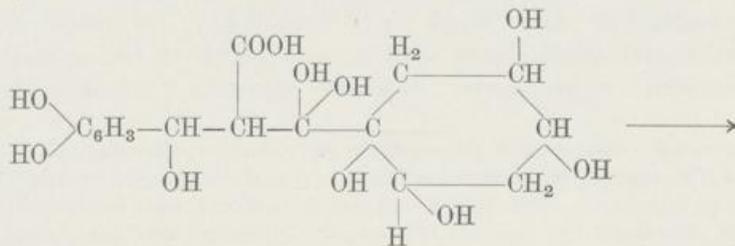
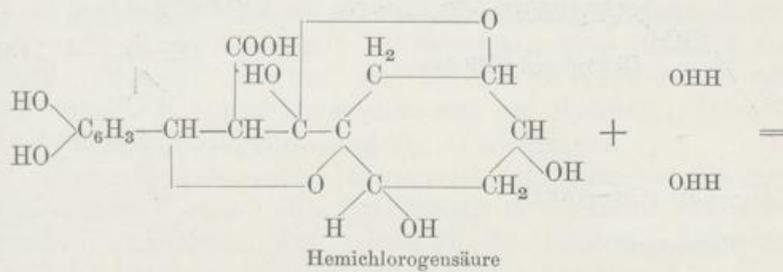


Auf Grund der, für die Chlorogensäure aufgestellten Konstitutionsformel kann diese Spaltung folgendermaßen veranschaulicht werden:

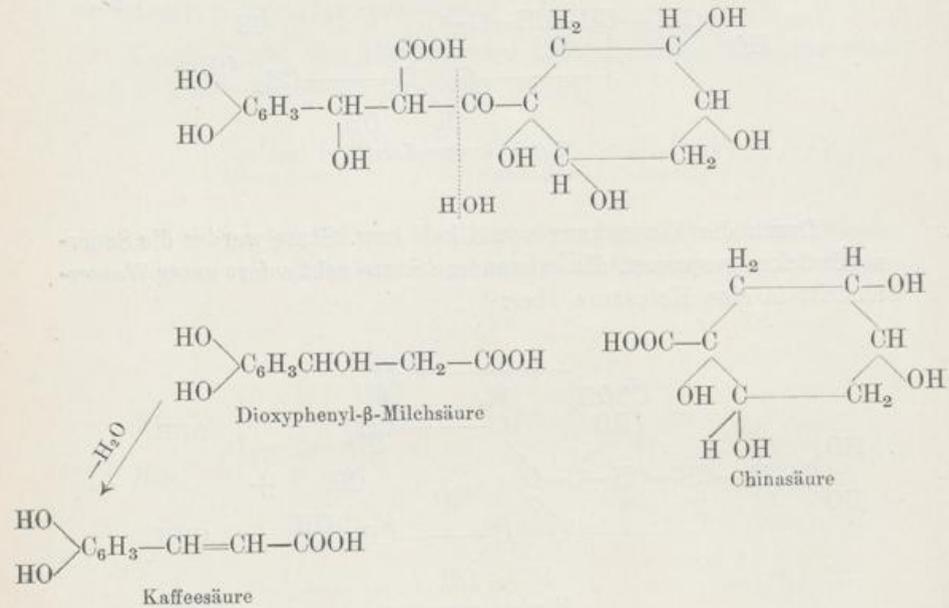




Durch die Einwirkung von Alkali bzw. Säure werden die Sauerstoffbrücken gesprengt, die entstandene Säure geht sofort unter Wasseraustritt in eine Ketosäure über:



Diese Ketosäure wird zerlegt in Dioxyphenyl-β-Milchsäure, aus welcher durch Wasserabspaltung Kaffeesäure entsteht, und in Chinasäure:



Drogen mit riechenden Bestandteilen.

Bei den, durch den Geruchssinn wahrnehmbaren Substanzen ist zu unterscheiden zwischen riechenden Stoffen und Riechstoffen¹⁾. Als Riechstoffe werden diejenigen riechenden Substanzen bezeichnet, welche vermöge ihres Geruches einer Anwendung im Haushalte des Menschen fähig sind²⁾.

Das Zustandekommen des Geruches steht im Zusammenhang mit der Konstitution des Moleküles. Ohne die alleinige Ursache zu sein, sind gewisse Atomgruppen mit der Entstehung eines Geruches verknüpft. Derartige Gruppen, die als „Aromatophore“³⁾ oder „Osmophore“⁴⁾ bezeichnet wurden, sind die Hydroxyl-, Aldehyd-, Keton-, Ester-, Nitril-, Nitro- und die Azimidogruppe.

Riechende Stoffe sind im Pflanzenreiche weit verbreitet. Pflanzenfamilien, deren Vertreter sich durch Gehalt an riechenden Substanzen besonders auszeichnen, sind namentlich die Coniferae, Lauraceae, Cruciferae, Rutaceae, Myrtaceae, Umbelliferae, Labiatae.

Die Mehrzahl der riechenden Stoffe und Riechstoffe bilden Bestandteile der, als „ätherische Öle“ bezeichneten, in Pflanzen vorkommenden und durch gemeinschaftliche physikalische Eigenschaften gekennzeichneten Gemenge chemisch verschiedener Substanzen.

¹⁾ Literatur: Bornemann, Die flüchtigen Öle, Weimar 1891. Mierzinski, Die Riechstoffe, Leipzig 1894. Heusler, Die Terpene, Braunschweig 1896. Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatica, Leipzig 1899. Gildemeister und Hoffmann, Die aetherischen Oele, Berlin 1899. Cohn, Die Riechstoffe, Braunschweig 1904. Semmler, Die aetherischen Oele, 4 Bände, Leipzig 1906—1907. Simon, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe, Halle a. S. 1908. Knoll, Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung, Halle a. S. 1908. Bartelt, Die Terpene und Campherarten, Heidelberg 1908. Charabot, Dupont und Pillet, Les huiles essentielles et leurs principaux constituants, Paris 1899. Charabot, Les parfums artificiels, Paris 1899. Schimmel & Cie., Miltitz b. Leipzig, Geschäftsberichte. Roure-Bertrand, fils, Grasse, Wissenschaftl. und industrielle Berichte.

²⁾ Cohn, Die Riechstoffe, S. I.

³⁾ Klimont, l. c. 238.

⁴⁾ Rupe und Majewski, B. 33 (1900) 3401.

Riechende Stoffe können in der Pflanze auch in Form von geruchlosen oder nur wenig riechenden Verbindungen (Glykoside), aus denen sie durch Hydrolyse oder durch Einwirkung von Fermenten frei gemacht werden, enthalten sein¹⁾.

Die Träger des Geruches in den ätherischen Ölen sind Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Ketone, Phenole, Phenoläther, Lactone und Oxyde, ferner Sulfide, Nitrile, Isosulfocyan säureester und gewisse heterocyclische Verbindungen. Sehr verbreitet in den ätherischen Ölen, aber als Riechstoffe nicht in Betracht fallend, sind Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$. Eine Anzahl derselben (Myrcen, Ocimen usw.) sind aliphatischer Natur und werden als acyclische oder olefinische Terpene oder als Terpenogene bezeichnet, die größere Zahl gehört zu den alicyclischen Verbindungen und wird unter dem Namen Terpene zusammengefaßt²⁾. Nach der Additionsfähigkeit zerfallen sie in zwei Reihen. Die eine Reihe enthält zwei Äthylenbindungen und ist monocyclisch, die andere Reihe enthält nur eine Doppelbindung und ist bicyclisch. Sie werden bezeichnet als:

Monocyclische Terpene, Monocyclene (Terpan- oder Menthangruppe):

 Limonen (Dipenten), Sylvestren (Carvestren), Terpinolen, Terpinen, Phellandren u. a. umfassend.

Bicyclische Terpene, Dicyclene (Camphangruppe):

 Pinen, Bornylen, Camphen, Fenchen u. a. umfassend.

Von großer Bedeutung als Riechstoffe sind eine Reihe sauerstoffhaltiger, den Terpenen nahestehender Verbindungen, wie

 Olefinische Terpenalkohole (Citronellol, Geraniol, Linalool),

 Olefinische Terpenaldehyde (Citronellal, Citral),

 Alkohole der Terpan- oder Menthangruppe (Menthol, Terpin, Terpeneol),

 Ketone der Terpan- oder Menthangruppe (Menthon, Tanaceton, Pulegon, Carvon),

 Alkohole der Camphangruppe (Borneol),

 Ketone der Camphangruppe (Kampfer, Fenchon).

¹⁾ Über die Verteilung und Wanderung der Riechstoffe in der Pflanze s. Charabot und Laloue, Compt. rend. **144** (1907) 435, 808. Ber. von Roure-Bertrand, fils Okt. 1906. Jahrb. d. Pharm. **42** (1907) 246.

²⁾ Erweitert man den Begriff „Terpene“, indem man darunter die Gruppe von Kohlenwasserstoffen der empirischen Zusammensetzung C_5H_8 versteht, so werden unterschieden: Hemiterpene, C_5H_8 , eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$, Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, Polyterpene (C_5H_8)_x.

Im übrigen gehören die Riechstoffe der ätherischen Öle sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe an. Von heterocyklischen Verbindungen sind namentlich Indol und Skatol durch intensiven Geruch ausgezeichnet.

Die Gewinnung der ätherischen Öle geschieht durch Destillation mit Wasserdampf, durch Extraktion und in einigen Fällen durch Auspressen. Die, zur Isolierung der einzelnen Riechstoffe aus ätherischen Ölen oder aus Drogen, angewendeten Arbeitsverfahren wechseln nach der Natur der zu isolierenden Substanzen.

Zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Riechstoffe muß häufig die Methode den einzelnen Substanzen angepaßt werden. Im allgemeinen bedient man sich folgender Verfahren:

Alkohole werden durch Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat oder mit einem Gemisch von Essigsäure-Anhydrid und Pyridin verestert. Aus der, durch Verseifung der gebildeten Ester, ermittelten Verseifungszahl ergibt sich der Gehalt an ursprünglich vorhandenen Alkoholen. (Bestimmung des Menthols in *Oleum Menthae*, des Santalols in *Oleum Santali*.)

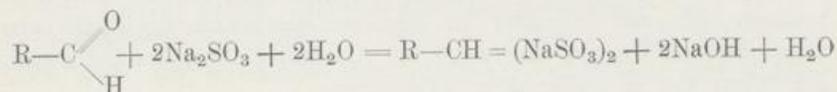
Der Gehalt an Estern wird durch Verseifung mit alkoholischer $n/2$ Kalilauge und Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Kalilauge mit $n/2$ Schwefelsäure bestimmt (*Linalylacetat* in *Oleum Bergamottae* und *Oleum Lavandulae*, *Methylsalicylat* in *Oleum Gaultheriae*).

Zur Bestimmung von Aldehyden benützt man die Fähigkeit derselben, sich mit Natriumbisulfit zu verbinden. Aus Gemengen können Aldehyde mittels der Natriumbisulfitdoppelverbindung isoliert und, durch Zerlegung der isolierten Doppelverbindungen, Ausschütteln mit Äther usw. bestimmt werden. Auch die in Wasser leicht löslichen, aus der Reaktion eines Moleküles Aldehyd mit zwei Molekülen Bisulfit entstandenen sulfoaldehydschwefligsauren Natriumsalze lassen sich zur Bestimmung von Aldehyden verwenden. Aus der Menge der nicht in die wasserlösliche Bisulfitverbindung übergegangenen Bestandteile kann die Quantität der aldehydischen Bestandteile abgeleitet werden. (Bestimmung von Zimmtaldehyd in *Oleum Cinnamomi*¹⁾.)

¹⁾ Zur Bestimmung bedient man sich nach Schimmel & Cie. (Ber. 1890, II, 12) des „Cassia-Kölbehens“: d. i. ein Kölbchen von ungefähr 100 cm³ Inhalt, das einen ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite besitzt, der in $\frac{1}{10}$ cm³ geteilt ist; der Nullpunkt der Skala befindet sich etwas oberhalb der Stelle, wo sich der Kolben in den Hals verjüngt. Um die Zimmtaldehydbestimmung aus-

Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

Nach einer andern Methode¹⁾ wird das, bei der Einwirkung von neutralem Natriumsulfit auf Aldehyde freiwerdende Natriumhydroxyd titrimetrisch bestimmt und hieraus der Gehalt an Aldehyd berechnet. Die dabei stattfindende Umsetzung soll nach folgender Formel verlaufen:



In manchen Fällen kann die quantitative Ermittlung von Aldehyden und auch von Ketonen mit Phenylhydrazin geschehen. Man läßt auf das aldehyd- oder ketonhaltige Öl eine bestimmte, überschüssige Menge Phenylhydrazin einwirken, trennt das entstandene Hydrazon ab und oxydiert das unveränderte Phenylhydrazin durch siedende Fehlingsche Lösung. Aus der Menge des entwickelten Stickstoffes läßt sich die Menge der Aldehyde und Ketone ableiten²⁾. Das überschüssige Phenylhydrazin kann auch mit Jod in Reaktion gebracht und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert werden³⁾.

zuführen wird das Kölbchen mit 10 cm³ Zimmtöl beschickt und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf fügt man unter fortwährendem Umschütteln käufliche, ca. 30 %ige Natriumbisulfitlösung in der Weise zu, daß man mit dem weiteren Zusatz jedesmal so lange wartet, bis die anfänglich feste Masse wieder flüssig geworden ist. Ist der vorübergehend gebildete Kristallbrei vollständig gelöst und kein Geruch nach Zimmtaldehyd mehr wahrnehmbar, so läßt man erkalten, fügt Natriumbisulfitlösung zu, bis sich die Berührungsschicht zwischen Öl und Bisulfitlösung genau auf dem Nullpunkt der Skala befindet. Die Menge des nicht gelösten Öles von 10 abgezogen ergibt den Gehalt an Zimmtaldehyd in 10 cm³ Öl.

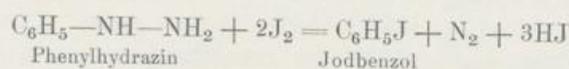
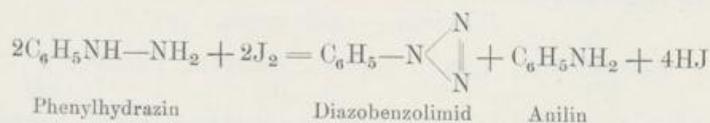
¹⁾ Sadtler, *Americ. Journ. Pharm.* **76** (1904) 84. Schimmel & Cie., Ber. **1904**, I, 42, II, 123; **1905**, I, 104, II, 26; **1906**, I, 126.

Die Methode soll nicht in allen Fällen brauchbare Resultate liefern. Über ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Aldehyde mit neutralem Natriumsulfit s. Burgess, *The Analyst* **29** (1904) 78. Schimmel & Cie., Ber. **1904**, II, 124; **1905**, I, 104.

²⁾ Benedikt und Strache, *Monatsh. f. Chem.* **14** (1893) 270. Das Verfahren soll brauchbare Resultate bei der Bestimmung von Benzaldehyd, Cuminaldehyd, Methylonylketon liefern.

³⁾ Rother, *Inaug.-Dissert.* Dresden 1907. Schimmel & Cie., Ber. **1907**, II, 121.

Je nach dem Verhältnis von Phenylhydrazin und Jod verläuft die Reaktion nach folgenden Gleichungen ¹⁾:



Ketone können in gewissen Fällen durch Hydroxylamin in Oxime übergeführt und durch Wägung der Oxime oder durch Titration des nicht verbrauchten Hydroxylamins bestimmt werden ²⁾. (Bestimmung von Carvon in Oleum Carvi.)

Die Bestimmung von Phenolen gründet sich auf die Wasserlöslichkeit der Phenolate. Durch Schütteln mit 5% iger Natronlauge werden die Phenole in wäßrige Lösung gebracht; aus der Menge der nicht löslichen Anteile kann der Gehalt an Phenolen berechnet werden. (Bestimmung der Phenole in Oleum Thymi, des Eugenols in Oleum Caryophylli.) Gewisse Phenole lassen sich auch in Form ihrer Benzoësäureester, in die sie durch Behandlung mit Natronlauge und Benzoylchlorid übergeführt werden, bestimmen ³⁾. (Eugenol in Oleum Caryophylli.) Einzelne Phenole können aus alkalischer Lösung als Jodverbindungen ausgeschieden werden. Aus der zur Fällung verbrauchten Jodmenge, die durch Rücktitration des überschüssigen Jodes ermittelt wird, berechnet sich der Phenolgehalt ⁴⁾. (Bestimmung von Thymol.)

Riechstoffe, welche den Charakter von Methylestern oder Methyläthern besitzen (Estragol, Eugenol, Apiol usw.) können dadurch bestimmt werden, daß aus ihnen durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe als Jodmethyl abgespalten und dieses mit Silbernitrat umgesetzt wird. Aus der Menge Jodsilber läßt sich der Methylgehalt und daraus die Menge der vorhandenen Ester oder Äther berechnen.

¹⁾ Fischer, A. 190 (1878) 145. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 36 (1887) 115.

²⁾ Kremers und Schreiner, Pharm. Review. 14 (1896) 76.

³⁾ Thoms, Ber. d. d. pharm. Gesellsch. 1 (1891) 278. Archiv d. Pharm. 241 (1903) 592.

⁴⁾ Messinger u. Vortmann, B. 23 (1890) 2753.

Oleum Terebinthinae.

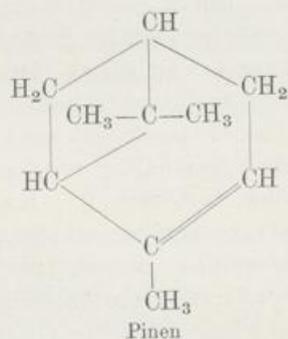
Pinus Pinaster Solander (*Pinus maritima Poiret*) Coniferae. —
Pinaceae — Abietineae.

Bestandteile: Pinen¹⁾, Nopinen, Kampfen, Fenchon²⁾.

— *Pinen*³⁾, $C_{10}H_{16}$ (α -Pinen), ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei $155,5-156^{\circ}$ (760 mm) siedet. Das spezifische Gewicht beträgt $d_{20} = 0,859$, das Brechungsvermögen $n_D = 1,4654$.

Pinen kommt in beiden optisch aktiven Modifikationen und racemisch vor. Als Grenzwerte für die Drehung sind gefunden worden $[\alpha]_D = +45,04^{\circ}$ und $[\alpha]_D = -43,36^{\circ}$ ⁴⁾.

Die Struktur des Pinen wird durch die Formel



ausgedrückt⁵⁾.

¹⁾ Das von *Pinus Pinaster* stammende, französische Terpentinöl enthält l-Pinen. Das amerikanische Terpentinöl (von *Pinus palustris* Miller, *Pinus Taeda* L., *Pinus echinata* Miller u. a.) enthält d-Pinen, doch sind auch Öle mit l-Pinen beobachtet worden.

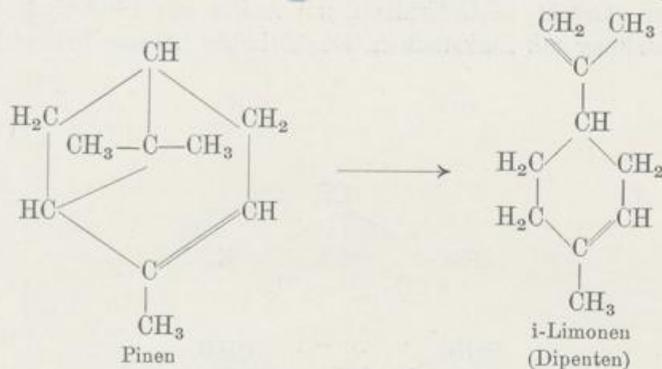
²⁾ Der Nachweis für die Anwesenheit von Kampfen und Fenchon ist indirekt erbracht worden. (Armstrong und Tilden, **B.** 12 (1879) 1753. Power und Kleber, *Pharm. Rundschau* (New-York) 12 (1894) 16. Boucharlat und Lafont, *Compt. rend.* 113 (1891) 551; 125 (1897) 111. Schimmel & Cie., *Ber.* 1897, II, 68.

³⁾ Literaturzusammenstellung siehe Semmler, *Die ätherischen Öle*, II, 151.

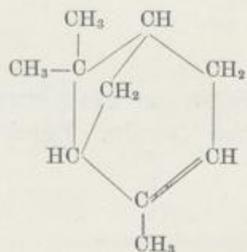
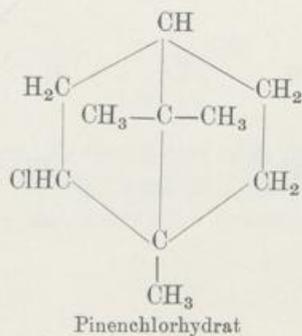
⁴⁾ Flawitzky, *Journ. f. prakt. Chemie* [2], 45 (1892) 115; **B.** 12 (1879) 2357.

⁵⁾ Die von Wagner, **B.** 27 (1894) 1651; 29 (1896) 883, 886) aufgestellte Formel wird auch in folgender Weise geschrieben:

Durch Erhitzen auf 250—275° lagert es sich, unter Aufspaltung des Viererringes um in *i*-Limonen (Dipenten) (s. b. Ol. Bergamott.):



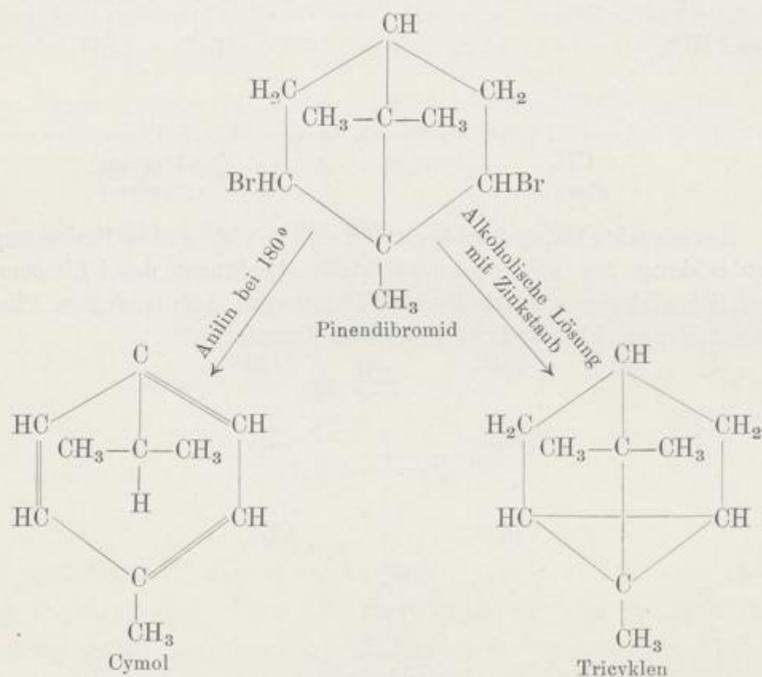
Auch feuchte Halogenwasserstoffsäuren bewirken diese Umlagerung unter Bildung von Dihalogenwasserstoffverbindungen des *i*-Limonens. Durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf trockenes Pinen entsteht Pinenchlorhydrat¹⁾ (künstl. Kampfer):



Das Pinen gehört zu den bicyclischen Terpenen, es leitet sich von einem Bicycloheptan ab und wird, da es aus einer Kombination eines Viererringes mit einem Sechsering besteht zu den Terpenen des Tetroceansystems gerechnet.

¹⁾ Dabei geht das Tetroceansystem in das Pentoceansystem über.

Durch Brom oder besser durch unterbromige Säure¹⁾ wird Pinen in Pinendibromid (Schmelzpunkt 169—170°) übergeführt. Aus demselben entsteht beim Erhitzen mit Anilin auf 180° Cymol, bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Trieyklen²⁾:

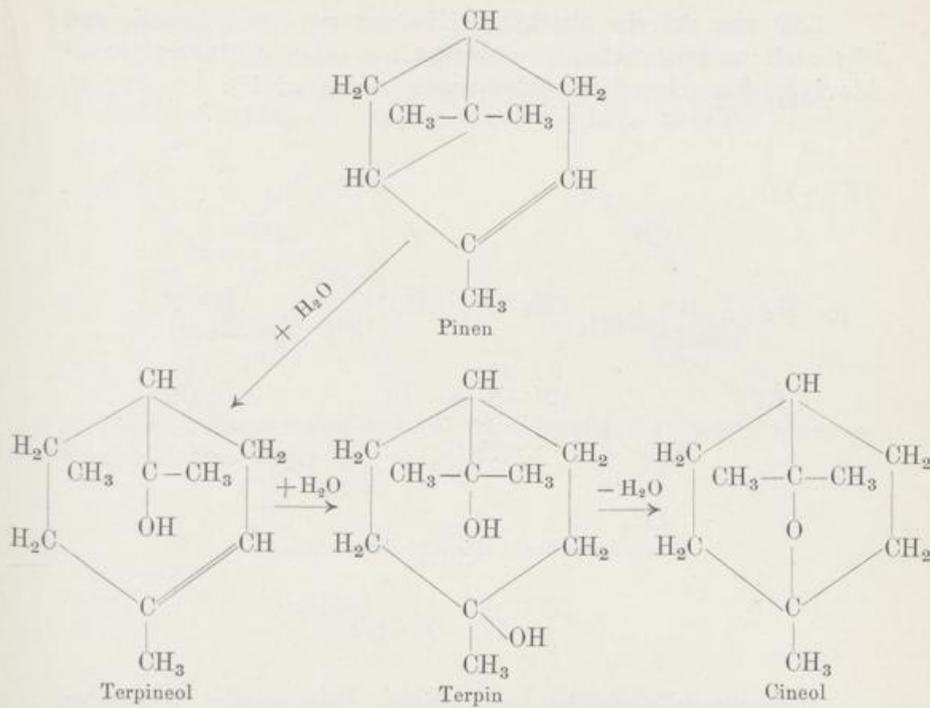


Verdünnte Säuren wirken auf Pinen wasseranlagernd ein unter Bildung von Terpineol und Terpin. Durch Wasserabspaltung geht Terpin über in Cineol³⁾:

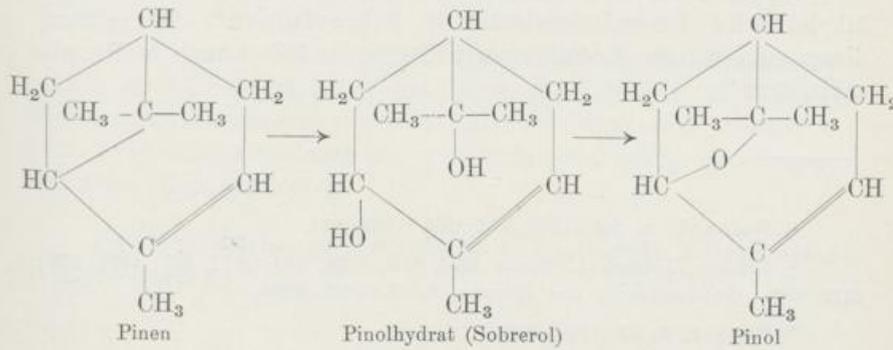
¹⁾ Wallach, A. 264 (1891) I. Wagner und Ginzberg, B. 29 (1896) 886.

²⁾ Godlewski und Wagner, Chem. Centralbl. 1897, I, 1055.

³⁾ Wallach A. 239 (1887) 20.

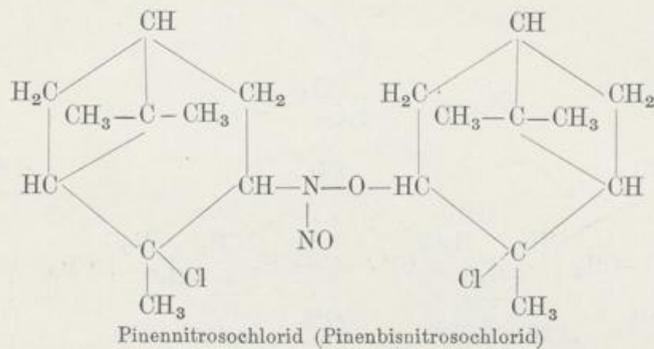


Durch Sauerstoff, in Gegenwart von Wasser entsteht Pinolhydrat (Sobrerol), das sich auch in alten Terpentinölen findet und das durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in das Anhydrid, das Pinol übergeht¹⁾:



¹⁾ Sobrero, A. 80 (1851) 108. Wallach und Otto, A. 253 (1889) 249. Wallach, A. 259 (1890) 313.

Läßt man auf eine abgekühlte Mischung von Pinen, Eisessig und Äthylnitrit rauchende Salzsäure einwirken¹⁾, so entsteht Pinennitrosochlorid²⁾, dem folgende Struktur zugeschrieben wird³⁾:



Pinennitrosochlorid ist ein weißes, zitronenartig riechendes, kristallinisches Pulver, das sich ziemlich leicht in Chloroform löst und durch Methylalkohol aus dieser Lösung wieder ausgeschieden wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 115°.

Durch Behandlung mit alkoholischem Kali oder mit Natriumäthylat wird Pinennitrosochlorid in Nitrosopinen⁴⁾ übergeführt, dieses geht bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub in Pinyllamin über⁵⁾:

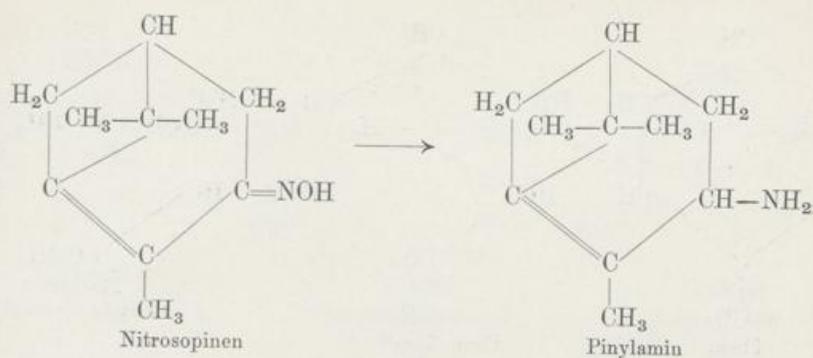
¹⁾ Wallach, A. 245 (1888) 251; 253 (1889) 251.

²⁾ Tilden, Jahresb. d. Chemie 1874, 214; 1875, 390; 1877, 427; 1878, 979; 1879, 396. Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 2223.

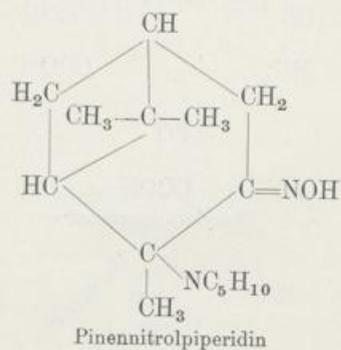
³⁾ Baeyer, B. 28 (1895) 648.

⁴⁾ Tilden, Jahresb. d. Chem. 1875, 390. Wallach und Lorentz, A, 268 (1892) 198.

⁵⁾ Wallach, A. 258 (1890) 346; A. 268 (1892) 197.



Wird Pinennitrosochlorid mit überschüssigem Piperidin erwärmt, so entsteht Pinennitrolpiperidin¹⁾

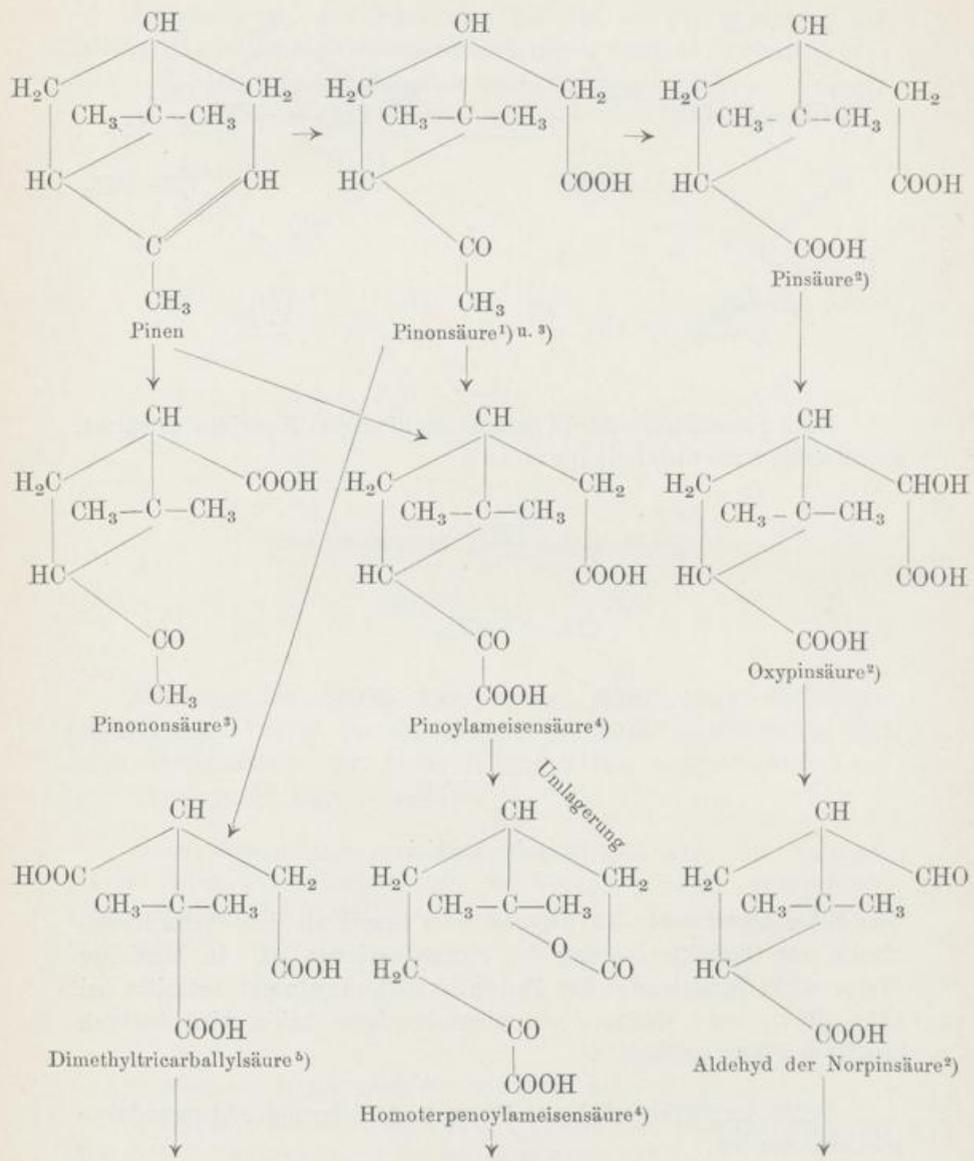


vom Schmelzpunkt 118—119°, das noch besser als das Pinennitrosochlorid zur Charakterisierung des Pinens geeignet ist. In ähnlicher Weise wirkt Benzylamin; das Pinennitrolbenzylamin schmilzt bei 122—123°. Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin wird dagegen inaktives Pinen gebildet²⁾.

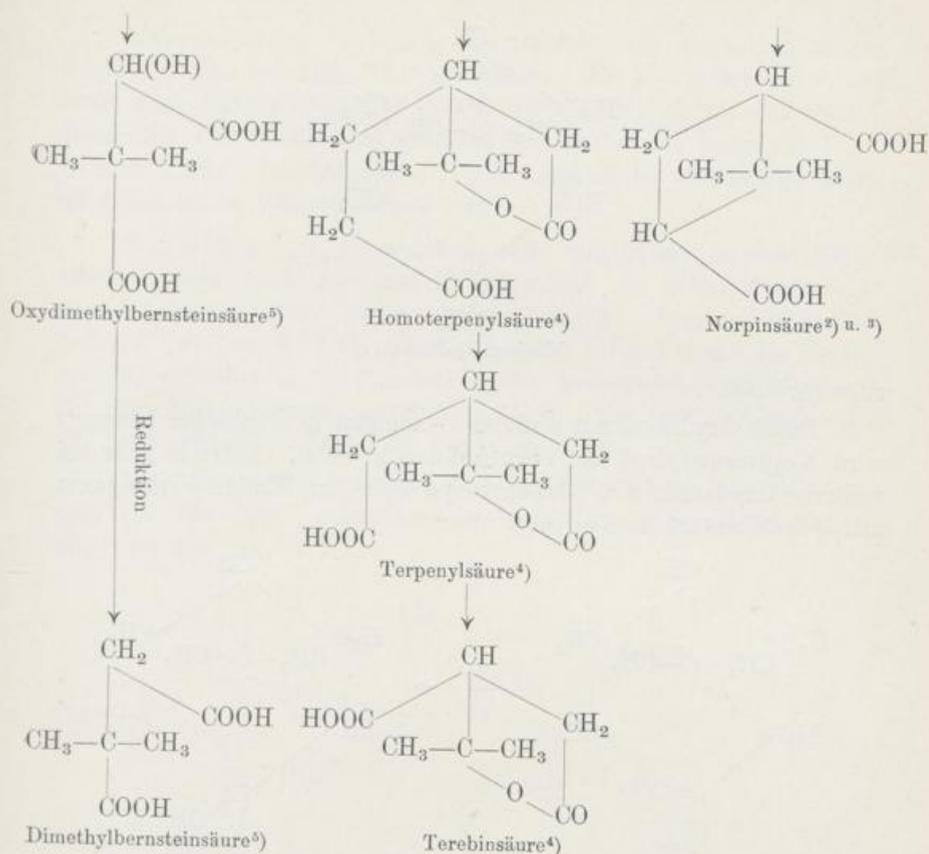
Durch Oxydation sind aus Pinen u. a. folgende Abbauprodukte erhalten worden:

¹⁾ Wallach, A. 245 (1888) 251; 252 (1889) 130. Wallach und Frühstück, A. 268 (1892) 216.

²⁾ Wallach, A. 252 (1889) 132; 258 (1890) 343.



¹⁾ Tiemann und Semmler, *B.* 28 (1895) 1344; 29 (1896) 532. v. Baeyer, *B.* 29 (1896) 22, 1911. Wagner und Ertschikowski, *B.* 29 (1896) 883.
²⁾ v. Baeyer, *B.* 29 (1896) 25, 328, 1908, 2787.
³⁾ Wagner, *B.* 29 (1896) 881.



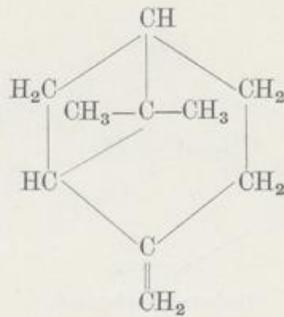
Nopin, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (β -Pinen), ist bis jetzt noch nicht rein isoliert worden, seine Anwesenheit im Terpentinöl⁶⁾ ergibt sich aus den Oxydationsprodukten, welche aus Terpentinöl bzw. Pinen erhalten werden⁷⁾. Dem *Nopin* wird die Formel

⁴⁾ v. Baeyer, **B. 29** (1896) 1911, 2789.

⁵⁾ Tiemann und Semmler, **B. 28** (1895) 1349. v. Baeyer, **B. 29** (1896) 2792.

⁶⁾ Französisches Terpentinöl enthält nur wenig Prozente *Nopin*, größere Mengen scheinen im amerikanischen Terpentinöl vorzukommen. Es findet sich in den, bei 160–168° siedenden Anteilen. Synthetisches *Nopin* (aus *Nopinon*) siedet bei 163° (Wallach, **A. 363** (1908) 1).

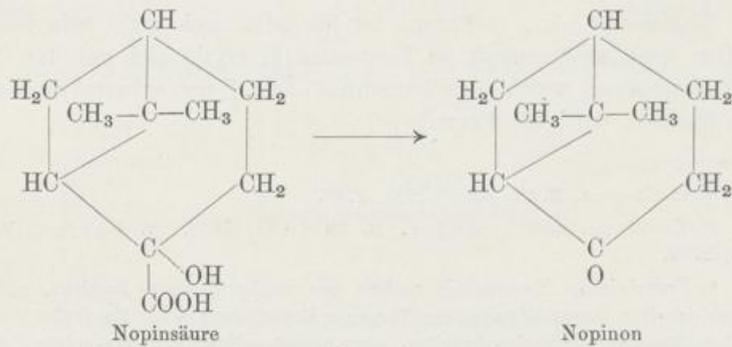
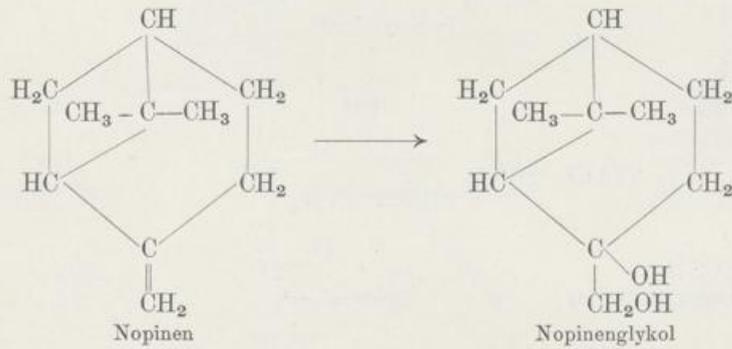
⁷⁾ v. Baeyer und Villiger, **B. 29** (1896) 22, 25, 1923.



Nopinene (β-Pinen)

zugeschrieben.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung¹⁾ wird Nopinenglykol und Nopinsäure gebildet. Letztere geht bei weiterer Oxydation mit Bleisuperoxyd oder mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in Nopinon über:

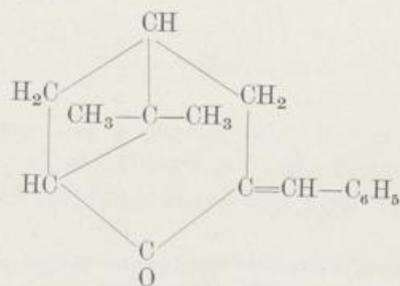


¹⁾ Wallach und Blumann, A. 356 (1907) 227.

Nopinsäure¹⁾, C₁₀H₁₆O₃, kristallisiert aus Benzol in langen Nadeln, welche bei 126—127° schmelzen. Sie ist optisch aktiv und dreht nach links ([α]_D = -15,60°), gleichgültig ob sie aus rechtsdrehendem amerikanischem oder aus linksdrehendem Terpentinöl gewonnen wurde. Das Natriumsalz bildet glänzende, rechteckige Blättchen und ist in Wasser schwer löslich.

Nopinon¹⁾, C₉H₁₄O, siedet bei 209° und erstarrt in einer Kältemischung sehr leicht zu einer Kristallmasse, die etwas oberhalb 0° wieder schmilzt. Der Geruch ist kampferartig. Nopinon ist rechtsdrehend ([α]_D = +18,48); in alkoholischer Lösung nimmt die Rechtsdrehung erheblich zu, in ätherischer oder in Benzol-Lösung nimmt sie ab. Mit Hydroxylamin entsteht ein öliges Oxim, mit Semicarbazid²⁾ ein Semicarbazon, welches bei 188,5° schmilzt.

Mit Benzaldehyd verbindet sich Nopinon zu einer kristallisierenden, bei 106—107° schmelzenden Verbindung, dem Benzyliden-nopinon von der Formel:

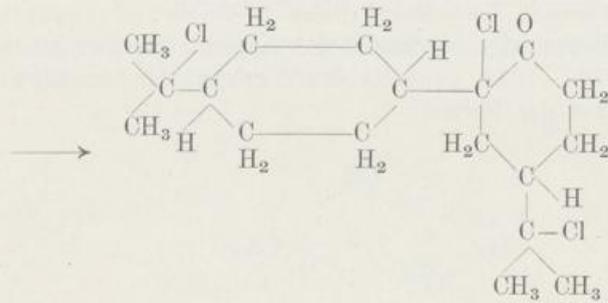
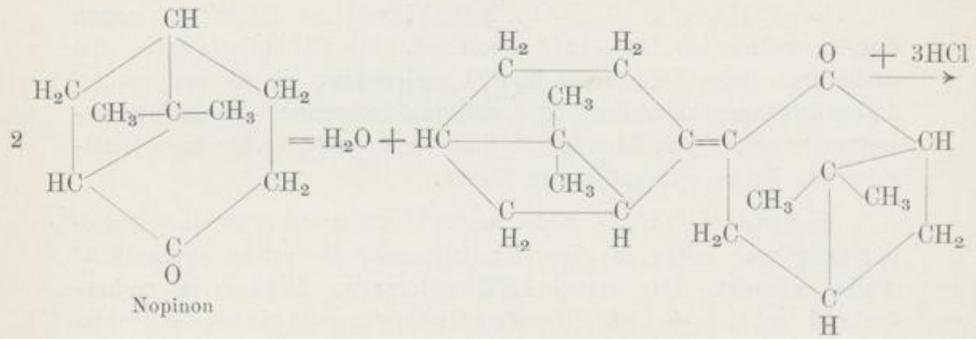


Benzylidennopinon

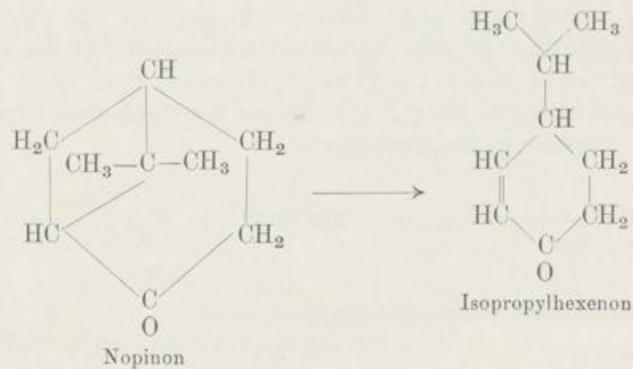
Wird eine alkoholische Lösung von Nopinon mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so tritt Selbstkondensation ein und das gebildete Trichlorid, welches bei 148° unter Gasentwicklung sich zersetzt, scheidet sich kristallinisch ab. Die Bildung des Kondensationsproduktes läßt sich folgendermaßen formulieren:

¹⁾ Wallach und Schäfer, A. 313 (1900) 363. Wallach und Blumann, A. 356 (1907) 227.

²⁾ Semicarbazid (Carbaminsäurehydrazid) = $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} - \text{NH}_2 \end{array}$

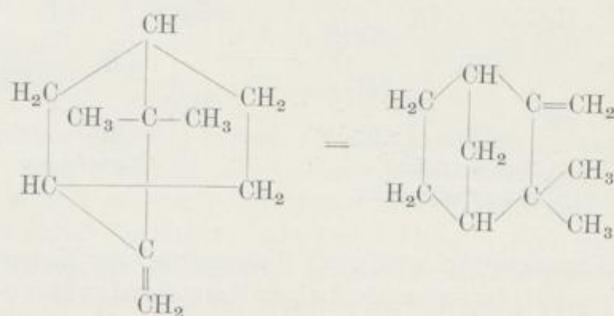


Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lagert sich Nopinon um in Isopropylhexenon:



— *Kampfen*¹⁾, C₁₀H₁₆, schwankt in seinen Eigenschaften je nach dem Ausgangsmaterial, aus dem es gewonnen wird²⁾. Es stellt eine weiße, krümelig-kristallinische Masse dar, welche bei 51—52° schmilzt und deren Siedepunkt bei 158,5 bis 159,5° liegt. Es ist in beiden optisch aktiven Modifikationen bekannt, im französischen und amerikanischen Terpentingöl ist es als l-Kampfen enthalten.

Die Konstitution des Kampfens ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Dem jetzigen Stande der Kenntnisse entsprechend wird ihm die Formel



Kampfen

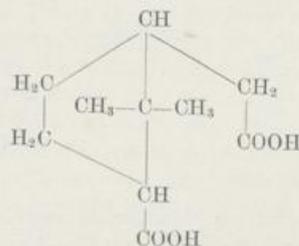
zugeschrieben.

Kampfen liefert mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren Additionsprodukte, durch Oxydation mit Permanganat entsteht Kampfenglykol, Kampfenylsäure und Kampfenilol³⁾:

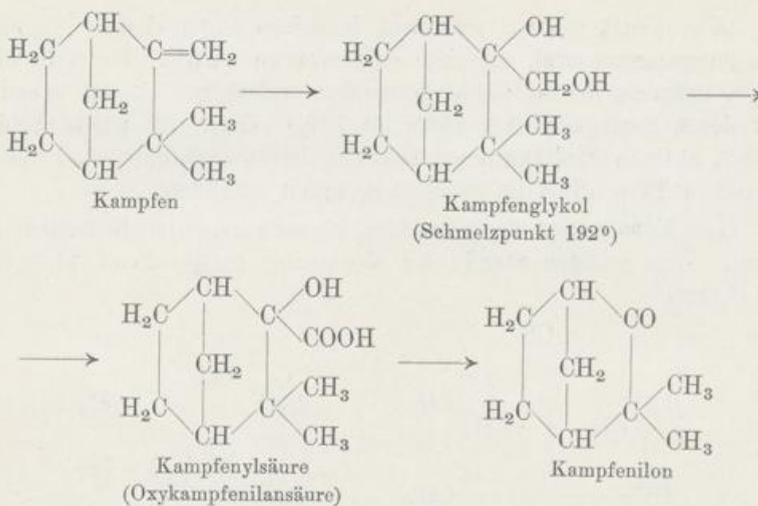
¹⁾ Literatur siehe Semmler, Die ätherischen Öle, Leipzig 1906, II, 39.

²⁾ Die Kampfene, welche aus Terpentingöl stammen, werden Terekampfene genannt, diejenigen, welche vom Borneol ausgehend dargestellt worden sind, heißen Bornekampfene. Bornekampfen schmilzt bei 53,5—54° und siedet bei 159—160°. Über isomere Kampfene vgl. Wallach und Gutmann, A. 357 (1907) 79.

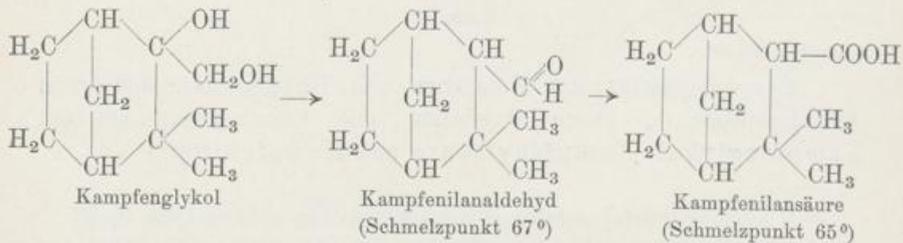
³⁾ Dabei entsteht auch Kampfenkampsäure, C₁₀H₁₆O₄ (Schmelzpunkt 135—136°), der von Wagner (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 28 (1896) 64; 31 (1899) 680) die Struktur



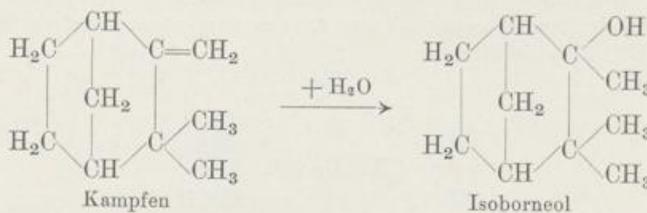
zugeschrieben wird.



Aus Kampfenglykol wird durch Wasserabspaltung Kampfenilanaldehyd gebildet, der sich an der Luft zu Kampfenilansäure oxydiert:

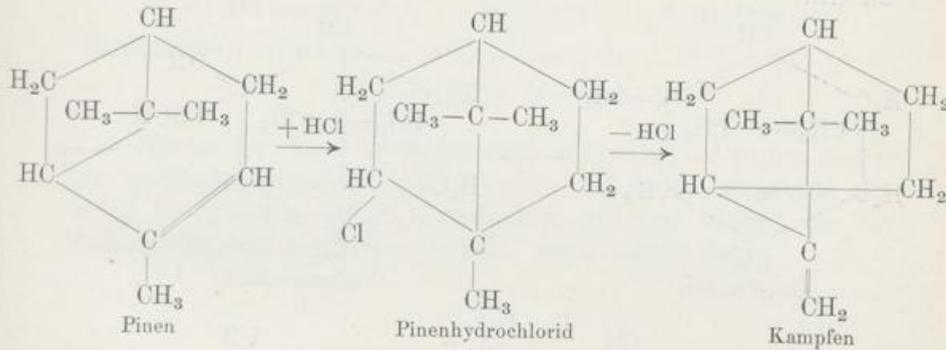


Durch Wasseranlagerung mittels Eisessig und Schwefelsäure wird Kampfen in Isoborneol übergeführt¹⁾:

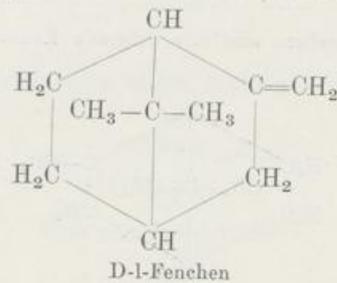


¹⁾ Diese Reaktion wird zur Charakterisierung des Kampfens in kampfenhaltigen Fraktionen benutzt. (Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. 49 (1894) 1. 6.)

Künstlich kann Kampfen aus Pinen nach folgenden Reaktionen dargestellt werden:



— *Fenchon*¹⁾, C₁₀H₁₆, konnte aus Naturprodukten noch nicht isoliert werden. Der Nachweis seiner Anwesenheit in ätherischen Ölen ist indirekt erbracht worden²⁾. Künstlich entsteht Fenchon aus den Fenchylchloriden durch Einwirkung von Anilin, Chinolin oder alkoholischem Kali. Fenchon ist ein flüssiges, im Geruche an Kampfen erinnerndes Terpen, das in verschiedenen isomeren Formen und in rechtsdrehenden, linksdrehenden und inaktiven Modifikationen erhalten worden ist³⁾. Für das D-1-Fenchon⁴⁾ ist die Konstitutionsformel



aufgestellt worden.

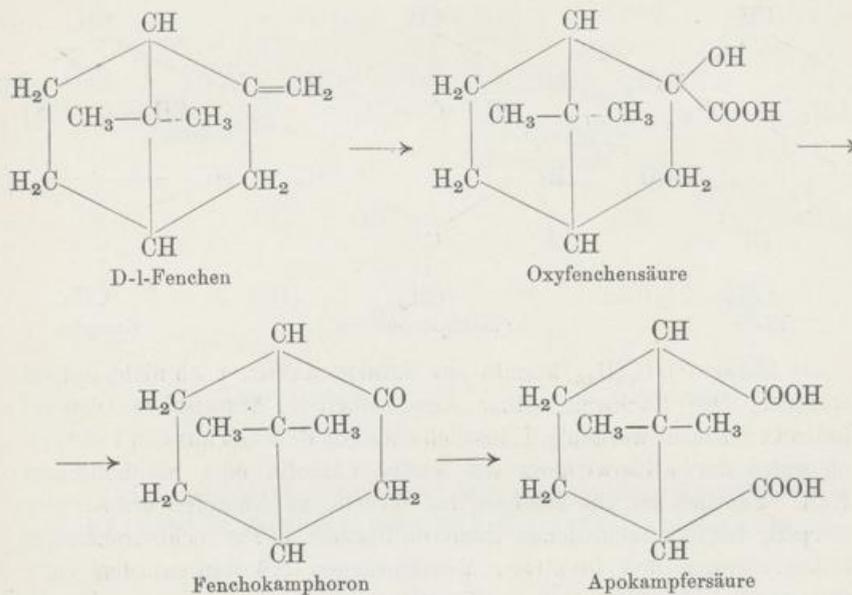
¹⁾ Wallach, A. 263 (1891) 129; A. 269 (1892) 326, 358, 369; A. 272 (1892) 102; A. 275 (1893) 157; A. 284 (1895) 324; A. 300 (1898) 294; A. 302 (1898) 371; A. 315 (1901) 273; A. 353 (1907) 209; A. 363 (1908) 1. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61 (1900) 293. Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62 (1900) 1; 68 (1903) 105.

²⁾ Bouchardat und Lafont, Compt. rend. 113 (1891) 553; 125 (1897) 112. Bouchardat und Tardy, Compt. rend. 120 (1895) 1418.

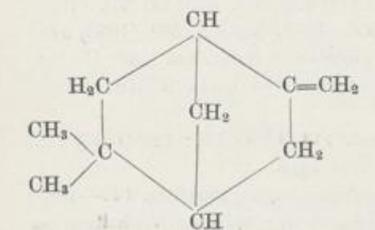
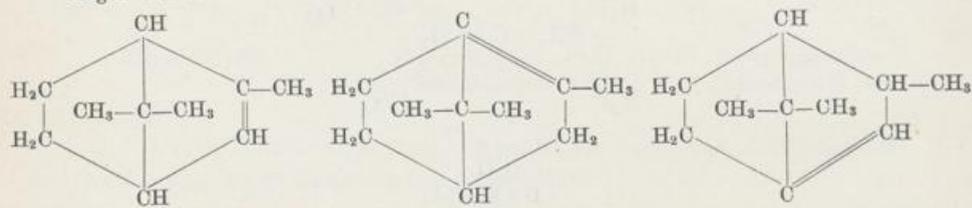
³⁾ Die Siedepunkte der verschiedenen Fenchene liegen zwischen 142—156°.

⁴⁾ Die großen Buchstaben D bzw. L bezeichnen das optische Verhalten des zur Darstellung verwandten Ausgangsmaterials.

Die Oxydation dieses Fenchens¹⁾ verläuft nach folgenden Formelbildern:



¹⁾ Für andere Fenchene sind u. a. folgende Konstitutionen in Betracht gezogen worden:



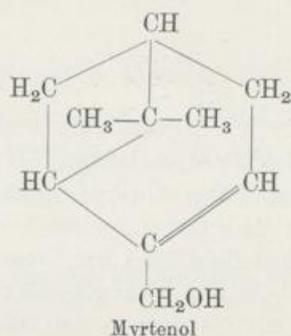
Semmler, Chem. Zeitg. 1905, 1313.

Oleum Myrti.

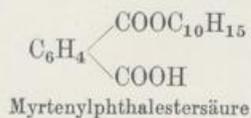
Myrtus communis L. — Myrtaceae — Myrtoideae.

Bestandteile¹⁾: Pinen (s. S. 164), Dipenten (s. S. 199), Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Myrtenol.

Myrtenol, C₁₀H₁₆O, siedet bei 222—224° (Sdp.₉ = 101,5°), besitzt das spezifische Gewicht von 0,9763 (20°) und ist rechtsdrehend. Es ist ein bicyklischer, einfach ungesättigter, primärer Alkohol, der das Kohlenstoffskelett des Pinens enthält. Seine Formel ist:



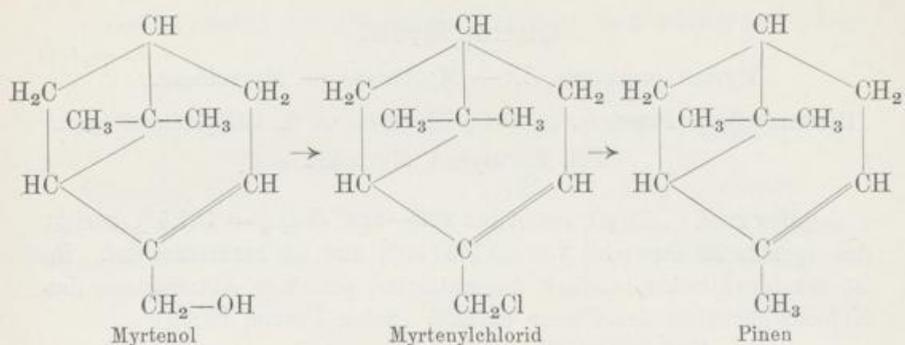
Mit Phthalsäureanhydrid bildet Myrtenol eine Phthalestersäure,



welche in harten Kristallen vom Schmelzpunkt 114—115° kristallisiert. Mit Phosphorpentachlorid entsteht Myrtenylchlorid, C₁₀H₁₅Cl, aus dem durch Einwirkung von Äthylalkohol und Natrium rechtsdrehendes Pinen erhalten werden kann:

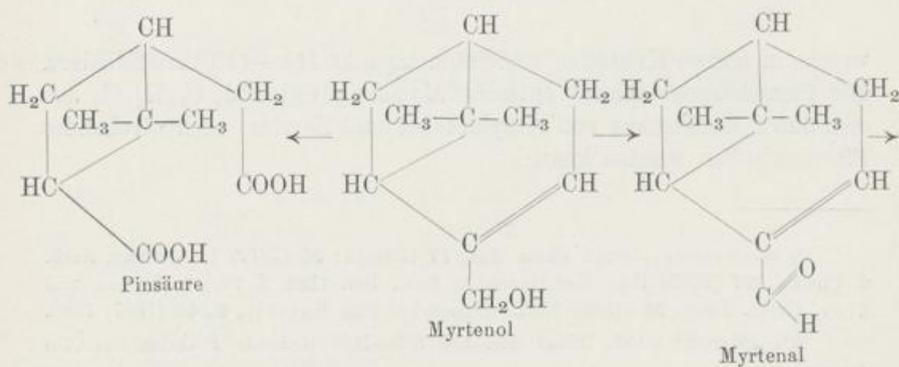
¹⁾ Gladstone, Journ. chem. Soc. 17 (1864) 1; 25 (1872) 1. Jahns, Arch. d. Pharm. 227 (1889) 174. Schimmel & Cie., Ber. 1889, I, 28. v. Soden und Elze, Chem. Zeitg. 29 (1905) 1031. Semmler und Bartelt, B. 40 (1907) 1363.

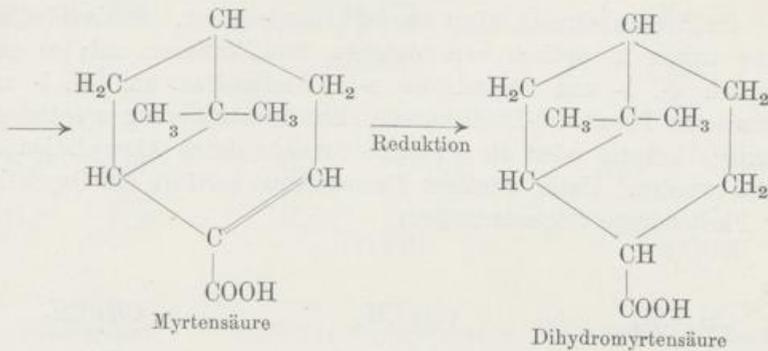
Als „Myrtol“ wurde früher die, bei 160—180° siedende Fraktion des Öles verwendet.



Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird Myrtenol in den entsprechenden Aldehyd, das Myrtenal (Sdp.₁₀ = 87—90°, d₂₀ = 0,9876), übergeführt. Das Oxim dieses Aldehydes schmilzt bei 71—72° und geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Nitril (Myrtensäurenitril) über. Dieses Nitril liefert bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Myrtensäure, C₁₀H₁₄O₂ (Schmelzpunkt 54°). Bei der Reduktion der Myrtensäure mit Natrium in amyalkoholischer Lösung entsteht Dihydromyrtensäure C₁₀H₁₆O₂.

Durch Kaliumpermanganat wird Myrtenol zu optisch aktiver Pinsäure, C₉H₁₄O₄, oxydiert:



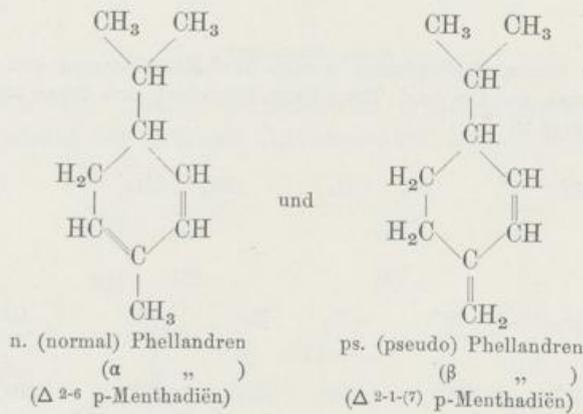


Fructus Phellandrii.

Oenanthe Phellandrium *Lamarck.* — Umbelliferae — Apioideae —
 Ammineae — Seselinae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält: Phellandren, Phellandral,
 Androl¹⁾], fettes Öl.

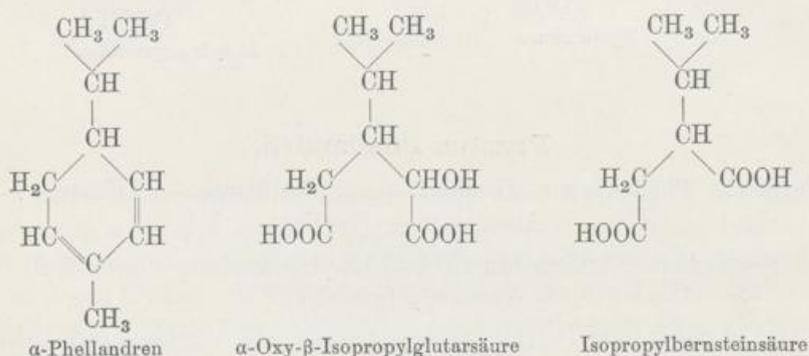
— *Phellandren*²⁾, C₁₀H₁₆, ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen
 der Formel:



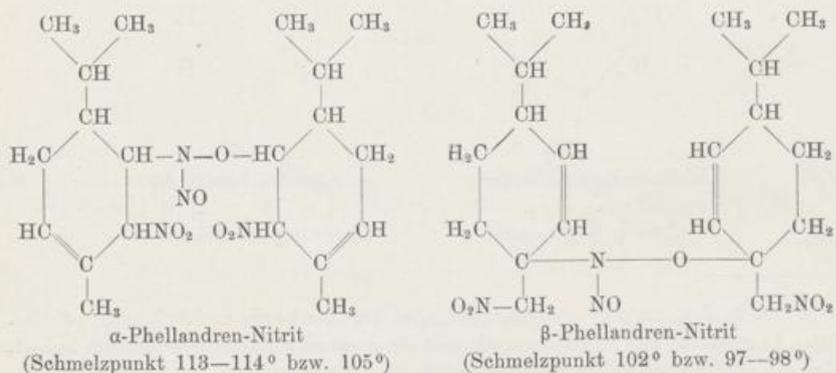
¹⁾ In den, um 230° siedenden Anteilen des Öles wurde von Schimmel & Cie.
 (Ber. II 1904 94) mit Phthalsäureanhydrid ein rosenartig riechender Alkohol isoliert,
 der ein Diphenylurethan vom Schmelzpkt. 87–90° liefert.

²⁾ Pesci, Jahresb. 1883 1424; 1884 547; 1885 698. Mit der Untersuchung
 des Phellandrens haben sich u. A. namentlich Wallach, Semmler, Schreiner
 befaßt. Lit. siehe bei Semmler, Die ätherischen Öle, II 434.

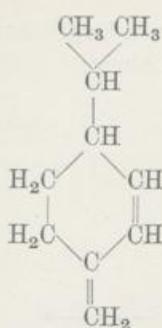
Im Phellandrium-Öl wiegt das β -Phellandren vor. Beide Phellandrene treten in optisch verschiedenen Modifikationen auf; es gibt demnach d-, l- und racemisches n-(α)-Phellandren und d-, l- und racemisches Pseudo-(β)-Phellandren. Zur Identifizierung werden die Nitrite¹⁾ benutzt oder die Produkte, welche durch Aboxydation erhalten werden. Unter gewissen Bedingungen verläuft die Oxydation der Phellandrene folgendermaßen:



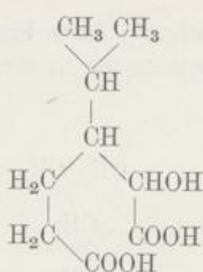
¹⁾ Von beiden Phellandrenen werden zwei Modifikationen von Nitriten erhalten, die man als Cis- und Trans-Form betrachtet und denen man folgende Formeln zuschreibt:



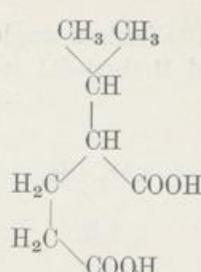
Die Nitrite aus rechtsdrehenden Phellandrenen sind linksdrehend und diejenigen aus linksdrehenden, rechtsdrehend.



β-Phellandren

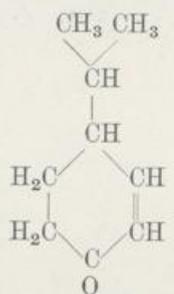


α-Oxy-β-Isopropyladipinsäure



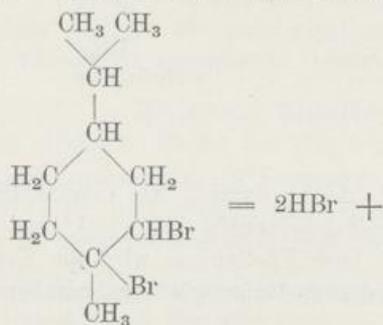
α-Isopropylglutarsäure

Bei der Oxydation mit Luft liefert β-Phellandren Isopropylhexenon¹⁾:

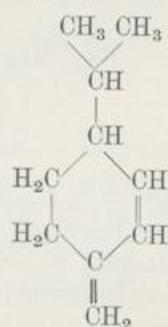


Isopropylhexenon

Synthetisch²⁾ wurde β-Phellandren erhalten durch Behandlung des Dibromides des tertiären Carvomenthens mit alkoholischem Kali:



Carvomenthendibromid

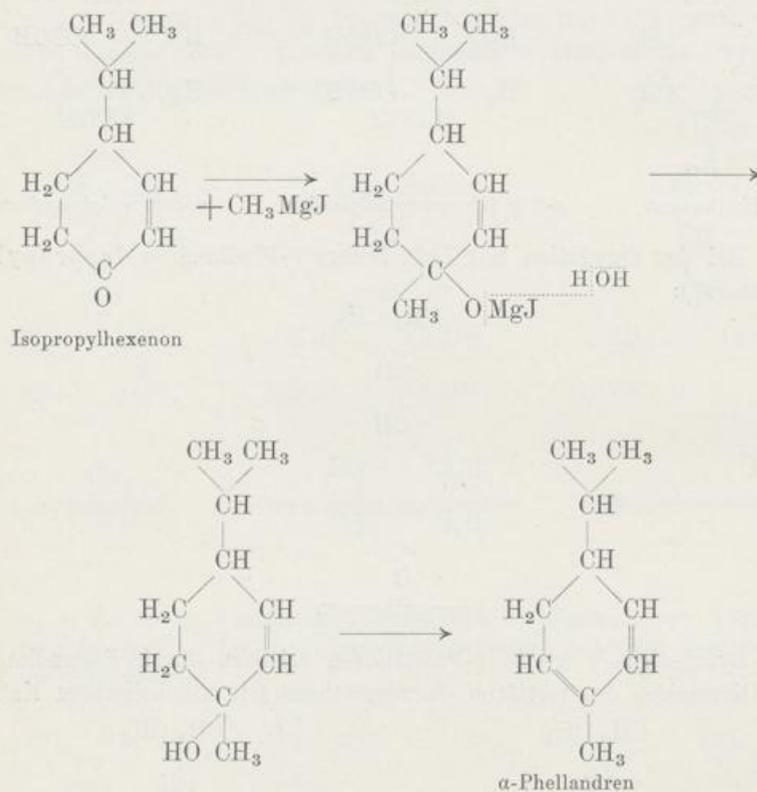


β-Phellandren

¹⁾ Wallach, A. 343 (1905) 28.

²⁾ Kondakow und Schindelmeiser, Journ. f. prakt. Chemie [2] 72 (1905) 193; 75 (1907) 141; vgl. Schimmel & Cie., Ber. I 1906, 117; I 1907, 151.

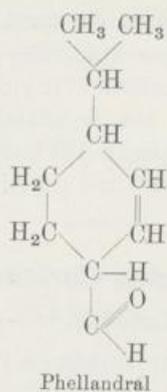
α -Phellandren wurde synthetisiert¹⁾ durch Einwirkung von Magnesium und Methyljodid auf Isopropylhexenon in ätherischer Lösung:



*Phellandral*²⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, riecht ähnlich wie Cuminaldehyd. Es liefert ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt $202-204^\circ$ und ein Oxim vom Schmelzpunkt $87-88^\circ$. Dem Phellandral wird die Konstitution eines Tetrahydrocuminaldehydes (p-Isopropyl-Tetrahydrobenzaldehyd) zugeschrieben:

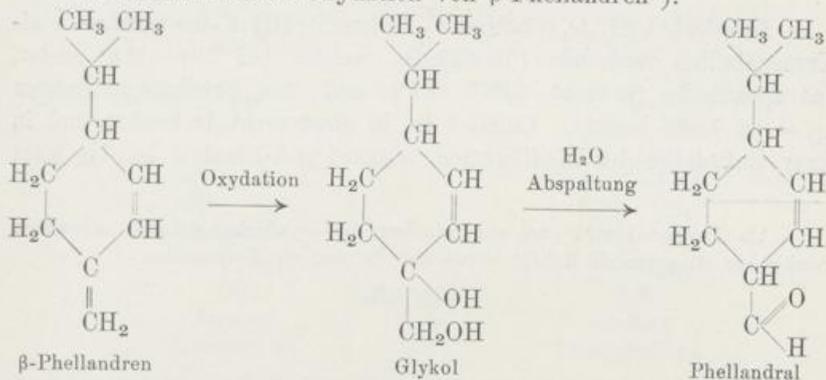
¹⁾ Wallach, A. 359 (1908) 283.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1904 II 91.



Phellandral

Es entsteht durch Oxydation von β -Phellandren¹⁾:



*Androl*²⁾, C₁₀H₂₀O, besitzt den charakteristischen Geruch des Wasserfenchels. Es ist ein noch nicht näher untersuchter Alkohol (Siedepunkt 197—198°, spezifisches Gewicht 0,858 (15°).

Rhizoma Zingiberis.

Zingiber officinale, *Roscoe*. — Zingiberaceae — Zingibereae.

Bestandteile: Ätherisches Öl³⁾ [enthält: d-Kampfen (s. S. 175), Phellandren (s. S. 181), Zingiberen, Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Citral (s. S. 209), Borneol (s. b. Fol. Rosmarin)], Fett, Harz⁴⁾.

¹⁾ Wallach, A. 336 (1904) 9; 340 (1905) 1.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1904 II 94.

³⁾ Papousek, A. 84 (1852) 352. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie [2] 49 (1894) 18. Thresh, Pharm. Journ. III 12 (1881) 243. Schimmel & Cie., Ber. 1905 II 34.

⁴⁾ Nach Thresh (Pharm. Journ. 1884 208; B. 17 (1894) Ref. 613) soll der scharfe Geschmack des Ingwers auf das zähflüssige Gingerol (C₅H₈O)_x zurückzuführen sein.

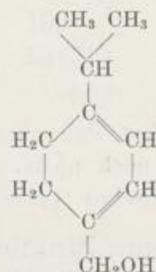
*Zingiberen*¹⁾, C₁₅H₂₄, bildet ein farbloses, dünnflüssiges, zur Verharzung neigendes Öl, welches bei 269—270° unter teilweiser Zersetzung siedet und das spezifische Gewicht von 0,872 (15°) besitzt. Es ist linksdrehend, bildet ein dickflüssiges Tetrabromid und ein Dihydrochlorid vom Schmelzpunkt 168°, ein Nitrosit (Schmpkt. 97°), ein Nitrosat (Schmpkt. 86—88°) und ein Nitrosochlorid (Schmpkt. 97°).

Fructus Coriandri.

Coriandrum sativum L. — Umbelliferae — Apioideae — Coriandreae.
Bestandteile²⁾: Ätherisches Öl [enthält: d-Linalool, d-Pinen (s. S. 164)],
fettes Öl.

— *Linalool*, C₁₀H₁₈O, (Coriandrol, Licareol), bildet eine farblose, mai-blumenähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 197—198° siedet, das spezifische Gewicht 0,867 (20°) und das Brechungsvermögen n_D = ca. 1,463 besitzt. Linalool ist in einer rechtsdrehenden und in einer linksdrehenden Modifikation bekannt³⁾; i-Linalool ist bis jetzt

Als Gingerol wird auch ein primärer, monocyclischer Alkohol bezeichnet, welcher aus Gingergrasöl isoliert wurde und für den die Konstitution



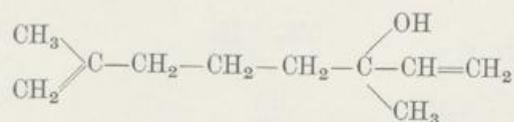
in Betracht gezogen wird (Semmler, d. ätherischen Öle III 213).

¹⁾ v. Soden und Rojahn, Pharmaceut. Zeitg. 45 (1900) 414. Schreiner und Kremers, Pharmaceutic. Archives 4 (1901) 63, 141, 161.

²⁾ Trommsdorff, Arch. d. Pharm. 52 (1835) 114. Kawalier, A. 84 (1852) 351; Journ. f. prakt. Chem. 58 (1853) 226. Grosser, B. 14 (1881) 2485. Semmler, B. 24 (1891) 206. Schimmel & Cie., Ber. 1892 I 11. Semmler und Tiemann, B. 25 (1892) 1180. Barbier, Compt. rend. 116 (1893) 1460.

³⁾ Die stärkste Drehung nach links beträgt [α]_D = — 20,7 (Linalool aus Limettöl (Gildemeister, Arch. d. Pharm. 233 (1895) 179), die stärkste Rechtsdrehung [α]_D = + 19° 18' (Stephan, Journ. prakt. Chemie [2] 62 (1900) 523 f. Linalool aus süßem Pomeranzenschalenöl).

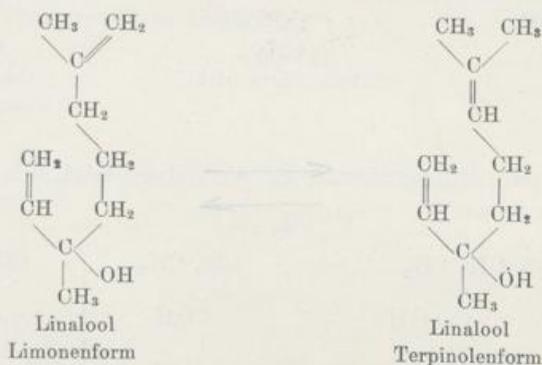
aus ätherischen Ölen nicht abgeschieden worden. Es ist ein tertiärer olefinischer Terpenalkohol von der Formel¹⁾):



Linalool

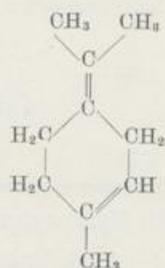
Durch verdünnte organische Säuren oder durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid²⁾ geht es leicht in Geraniol (s. S. 191) über. Es

¹⁾ Außer nach dieser, der sog. Limonenform entsprechenden Formel reagiert Linalool auch in der Terpinolenform. Die beiden Formen



kommen wahrscheinlich in der Pflanze nebeneinander vor und gehen leicht ineinander über.

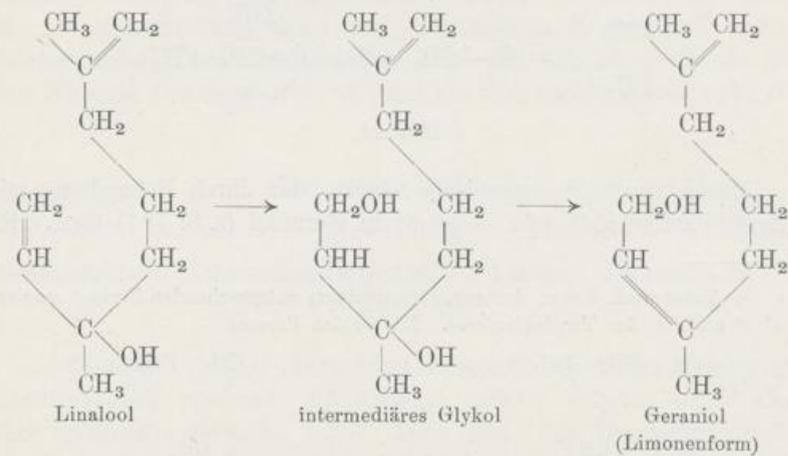
Terpinolen, C₁₀H₁₆.



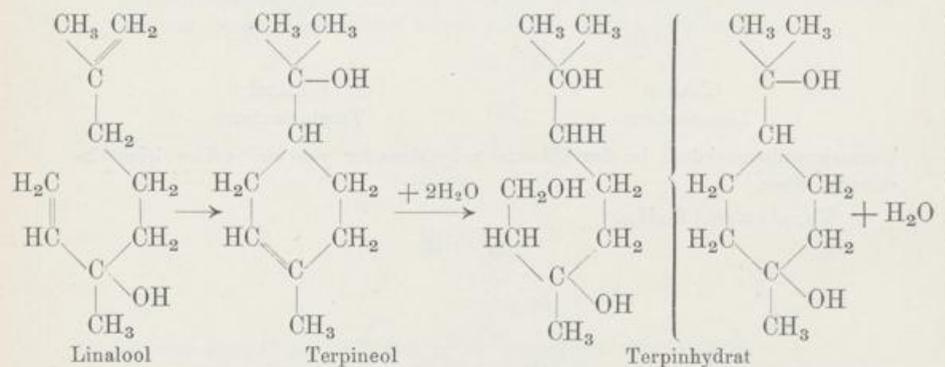
ist ein in der Natur noch nicht aufgefundenes Terpen; es entsteht aus Terpeneol durch Wasserabspaltung

²⁾ Boucharadat, Compt. rend. 116 (1893) 1253. Barbier, Compt. rend. 114 (1892) 674; 116 (1893) 1200. Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. [2] 49 (1894) 185.

wird dabei unter Wasseranlagerung intermediär ein Glykol gebildet, das, indem sich Wasser wieder abspaltet, in Geraniol übergeht:



Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure setzt sich Linalool in Terpinhydrat um¹⁾:

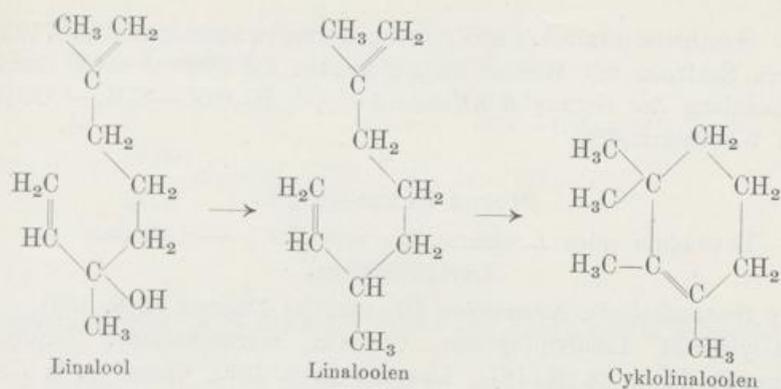


Mit Halogenen und Halogenwasserstoff entstehen zum Teil Additionsprodukte, zum Teil wird die Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt.

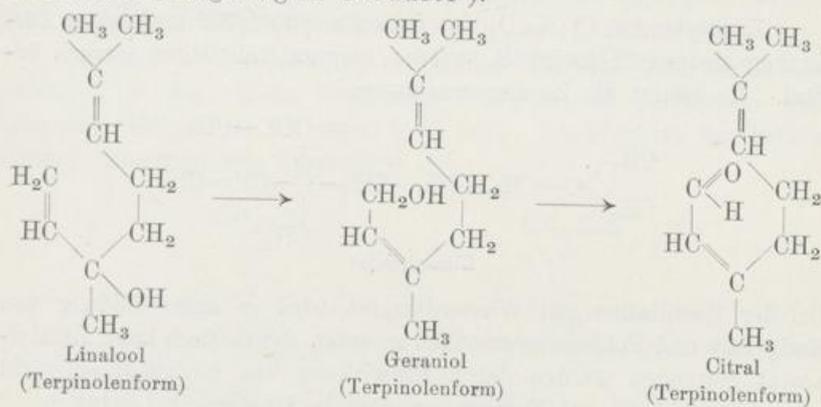
Reduktion mit Natrium oder mit Zinkstaub führt zu Linaloolen, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, das durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Cyklolinaloolen umgelagert wird²⁾:

¹⁾ Tiemann und Schmidt, *B.* 23 (1895) 2137.

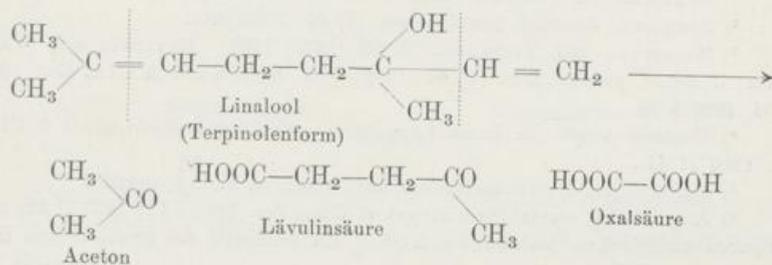
²⁾ Semmler, *B.* 27 (1894) 2520. Tiemann und Semmler, *B.* 31 (1898) 835.



Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Citral, dabei erfolgt zuerst eine Umlagerung in Geraniol¹⁾:



Bei der Oxydation mit Permanganat wird Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure gebildet²⁾:



¹⁾ Semmler und Tiemann, B. 25 (1892) 1180. Bertram und Wallach, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45 590.

²⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2126.

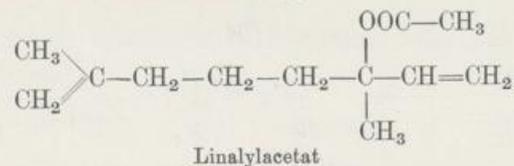
Synthetisch kann Linalool gewonnen werden aus Geraniol (s. S. 192) durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200°¹⁾, sowie durch Behandlung der Geranylphthalestersäure, C₁₀H₁₇OOC—C₆H₄—COOH, mit Wasserdampf²⁾.

Flores Lavandulae.

Lavandula spica L. (Lavandula vera D. C.) — Labiatae —
Lavanduloideae.

Bestandteile³⁾: Ätherisches Öl [enthält: Linalool (s. S. 186) Linalylacetat, Linalylpropionat, Geraniol, Geranylacetat, Geranylcapronat, Pinen (s. S. 164), Limonen (s. S. 199), Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Cumarin⁴⁾ (s. b. Fab. Tonco), d-Borneol (s. b. Fol. Rosmar.), Furfurol⁵⁾, Amylalkohol⁶⁾, Aethyl-n-Amylketon.]

— Linalylacetat, C₁₂H₂₀O₂, ist eine, bei 220° (762 mm) unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche bergamottähnlichen Geruch besitzt. Es besitzt die Zusammensetzung:



Bei der Destillation mit Wasserdämpfen wird es unter Bildung von Essigsäure und Kohlenwasserstoffen zersetzt. Synthetisch kann Linalylacetat gewonnen werden durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Natriumlinaloolat in ätherischer Lösung⁷⁾.

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1898 I 25.

²⁾ Stephan, Journ. f. prakt. Chem. [2] 60 (1899) 244.

³⁾ Semmler und Tiemann, B. 25 (1892) 1186. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 45 (1892) 590, Schimmel & Cie., Ber. 1894 II 34, 1898 I 32.

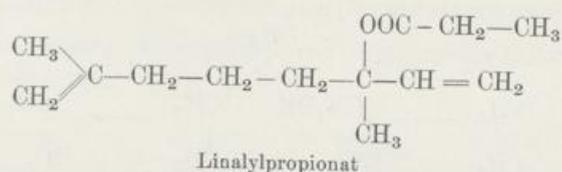
⁴⁾ Cumarin wurde im franz. Lavandelöl aufgefunden (Schimmel & Cie., Ber. 1900 II 41).

⁵⁾ Furfurol findet sich namentlich im Vorlauf (s. b. Caryophylli).

⁶⁾ Amylalkohol wurde (Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 41; 1903 II 42) nur in Spuren aufgefunden, wahrscheinlich liegt ein Gemenge des gewöhnlichen Isoamylalkohols $\left(\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) > \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ mit einem andern Amylalkohol vor (s. b. Fol. Eucalypt.).

⁷⁾ Natriumlinaloolat wird dargestellt durch Erhitzen von Natrium und Linalool im Vakuum (Tiemann und Semmler, B. 31 (1898) 839).

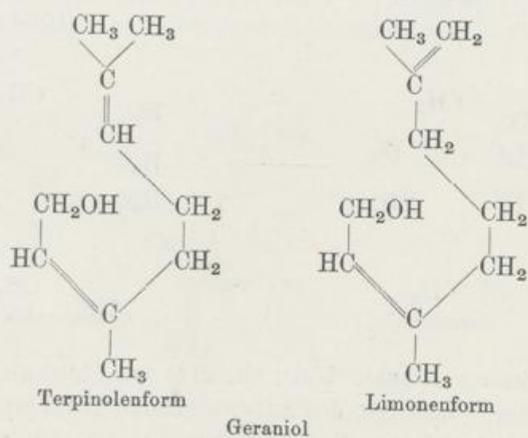
— *Linalylpropionat*, $C_{13}H_{22}O_2$, siedet unter 10—11 mm Druck bei 115° . Seine Konstitution entspricht der Formel:



Synthetisch wird es in ähnlicher Weise wie Linalylacetat dargestellt.

— *Geraniol*, $C_{10}H_{18}O$, (Lemonol) ist eine farblose, etwas ölige, rosenartig riechende Flüssigkeit, welche bei $229\text{—}230^\circ$ siedet. Es ist optisch inaktiv, besitzt das spezifische Gewicht von $0,880\text{—}0,883$ (15°) und ein Brechungsvermögen von $n_{D_{20}} = 1,477$.

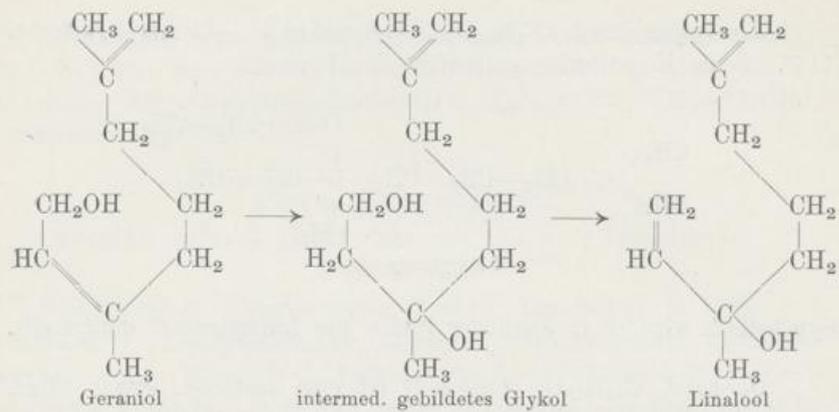
Geraniol ist ein primärer, olefinischer Terpenalkohol, der wahrscheinlich in den, leicht ineinander übergehenden Terpinolen- und Limonenmodifikationen vorkommt (s. S. 187). Die Struktur der beiden Formen entspricht den Formeln¹⁾:



Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 200° lagert es sich um in Linalool²⁾, wobei Wasseranlagerung und Wasserabspaltung erfolgt:

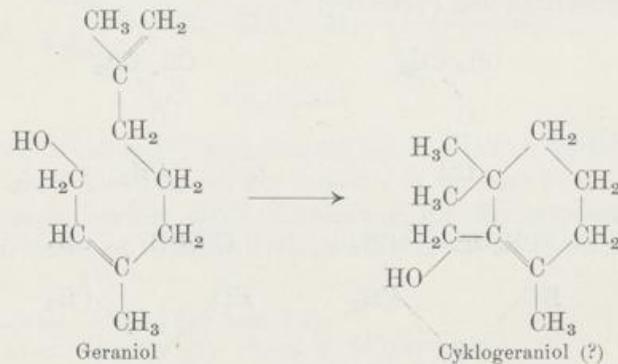
¹⁾ Vgl. Semmler, Die ätherischen Öle I 491.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1898 I 25.



Mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, geht Geraniol in Terpinhydrat über¹⁾. Wahrscheinlich wird dabei das Geraniol zuerst in Linalool umgelagert (vgl. S. 188).

Konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorsäure bewirkt die Umlagerung von Geraniol und dessen Ester in Cyklogeraniol²⁾:



Als primärer Alkohol bildet Geraniol mit Chlorcalcium oder mit Chlormagnesium (auch mit den entsprechenden Nitraten) kristallisierte Doppelverbindungen³⁾ (z. B. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OCaCl}_2$), die sich zur Isolierung des Geraniols aus Gemischen eignen. Durch Wasser kann die Doppelverbindung zerlegt werden. Zur Isolierung und zur Charakterisierung

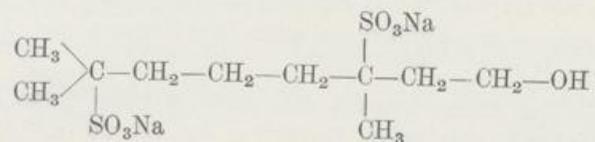
¹⁾ Tiemann und Schmidt, **B.** 28 (1895) 2137.

²⁾ Haarmann und Reimer, Chem. Centralbl. 1903 I 266.

³⁾ Jacobsen, **A.** 157 (1871) 232; Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. [2] 53 (1896) 233; 56 (1897) 507. Schimmel & Cie., Ber. 1895 I 39.

des Geraniols eignet sich ferner das Geranyldiphenylurethan ($[(C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}]_2$, Schmelzpunkt $82,2^{\circ}$)¹⁾, welches durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf Geraniol bei Gegenwart von Pyridin entsteht.

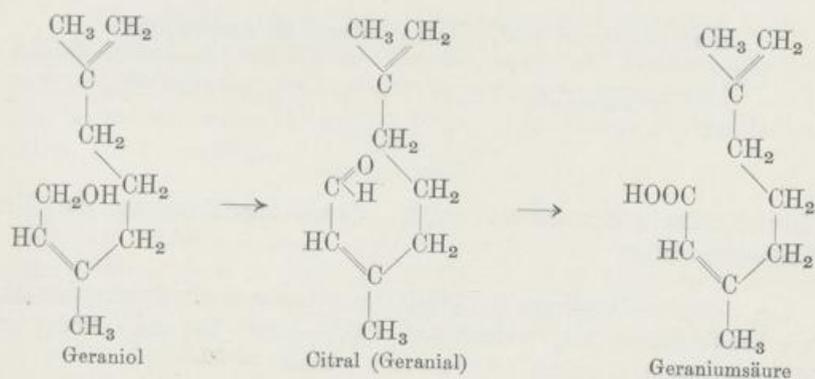
Durch längere Einwirkung von Natriumbisulfid²⁾ wird Geraniol in das Salz



übergeführt. Die Verbindung bildet ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Halogene und Halogenwasserstoffsäuren erzeugen mit Geraniol keine einheitlichen Produkte. Die Chloride, welche durch Einwirkung von Salzsäure entstehen, liefern bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zum Teil Linalool, zum Teil wird Geraniol zurückgebildet³⁾.

Oxydation mit Chromsäure führt zu Citral (Geranial), das durch ammoniakalisches Silberoxyd zu Geraniumsäure weiter oxydiert werden kann⁴⁾:



¹⁾ Erdmann und Huth, Journ. f. prakt. Chemie [2] 53 (1896) 42; 56 (1897) 28. Tiemann, B. 31 (1898) 830.

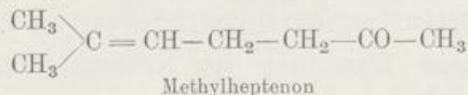
²⁾ Labbé, Bull. soc. chim. III 21 (1898) 1079.

³⁾ Tiemann und Semmler, B. 31 (1898) 832.

⁴⁾ Semmler, B. 23 (1890) 2965; 24 (1891) 201.

Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

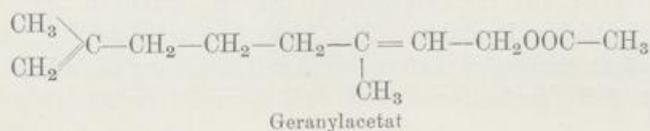
Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuremischung in der Kälte¹⁾ entsteht Methylheptenon:



Wird die Oxydation mit Permanganat begonnen und mit Chromsäuremischung weiter geführt, so wird Lävulinsäure und Aceton gebildet²⁾ (vgl. S. 189).

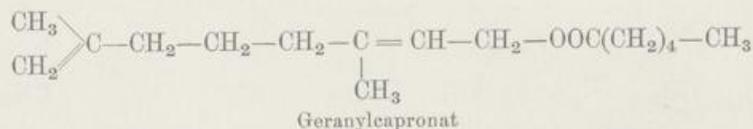
Synthetisch kann Geraniol dargestellt werden durch Isomerisation des Linalools oder durch Reduktion des Citrals (s. S. 214).

— *Geranylacetat*³⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$, siedet unter 14,5 mm Druck bei 129–130,5°, das spezifische Gewicht beträgt (15°) 0,9174. Die Konstitution wird durch die Formel



ausgedrückt. Synthetisch wird der Ester gewonnen durch Kochen von Geraniol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler.

— *Geranyleapronat*³⁾, $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$, entspricht der Formel



Der Nachweis des Esters erfolgt durch Identifizierung der Verseifungsprodukte.

— *Aethyl-n-Amylketon*⁴⁾, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, ist eine intensiv fruchtätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 169,5–170° (754 mm) siedet und das spezifische Gewicht 0,8254 (15°) besitzt.

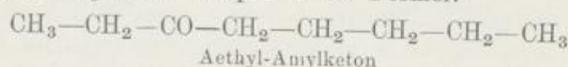
¹⁾ Tiemann und Semmler, B. 26 (1893) 2718.

²⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2130.

³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 40.

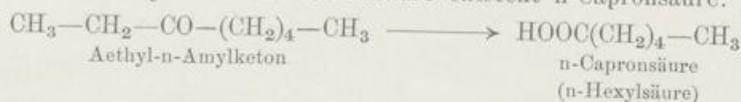
⁴⁾ Ponzio und de Gaspari, Gazz. chimic. ital. 28 II 273. Schimmel & Cie., Ber. 1903 I 42, II 42.

Aethyl-n-Amylketon entspricht der Formel:



Es liefert mit Bisulfit keine kristallinische Verbindung. Mit Semicarbazid entsteht ein kristallisierbares, bei 117—117,5° schmelzendes Semicarbazon, aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure das Keton regeneriert werden kann.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht n-Caprinsäure:



Oleum Rosae.

Rosa gallica L. — *R. damascena* Miller. — Rosaceae — Rosoideae — Roseae.

Bestandteile¹⁾: Geraniol (s. S. 191), l-Citronellol, l-Linalool (s. S. 186), Nerol (s. S. 206), n-Phenyläthylalkohol, Citral (s. S. 209), n-Nonylaldehyd, Eugenol²⁾, Farnesol, Paraffine³⁾.

— *Citronellol*⁴⁾, C₁₀H₂₀O, (Rhodinol, Roseol, Reuniol) ist ein farbloses, rosenähnlich riechendes Öl, das je nach der Art der Darstellung geringe Schwankungen in den physikalischen Eigenschaften zeigt.

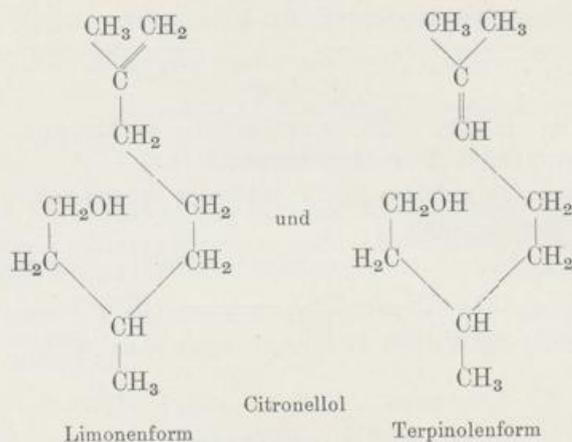
Citronellol ist ein primärer olefinischer Terpenalkohol, es ist in beiden optisch aktiven Modifikationen bekannt und kommt wahrscheinlich in zwei Formen, der Limonen- und der Terpinolenform (s. S. 187), die leicht ineinander übergehen, vor. Die beiden Formen werden durch die Formelbilder

¹⁾ Saussure, Ann. d. Chim. et Phys. II 13 (1820) 337. Blanchet, A. 7 (1833) 154. Gladstone, Journ. chem. Soc. 25 (1872) 12; Jahresb. d. Chem. 1872 816. Eckart, Arch. d. Pharm. 229 (1891) 355; B. 24 (1891) 4205. Poleck, B. 23 (1890) 3554. Tiemann und Schmidt, B. 29 (1896) 922.

²⁾ Soden und Treff, B. 37 (1904) 1094. Der Eugenolgehalt beträgt ca. 1 Prozent (über Eugenol s. b. Caryophyll.).

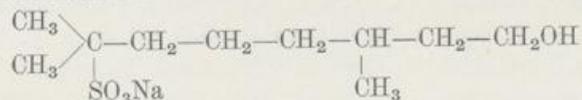
³⁾ Flückiger, Pharmakognosie, III. Auflage 170. Schimmel & Cie., Ber. 1890 II 43. Duyk, Journ. d. pharm. et d. chim. [6] 4 (1896) 362. Die Paraffine des Rosenöles sind nicht einheitlicher Natur.

⁴⁾ Dodge, B. 23 (1890) Ref. 175; B. 24 (1891) Ref. 90. Markownikow und Reformatzky, Journ. prakt. Chem. [2] 48 (1893) 293. Eckart, Arch. d. Pharm. 229 (1891) 355. Barbier und Bouveault, Compt. rend. 119 (1894) 281, 334. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. [2] 50 (1894) 472.

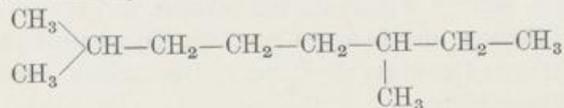


veranschaulicht.

Mit Natriumbisulfit¹⁾ liefert Citronellol eine Doppelverbindung folgender Konstitution:

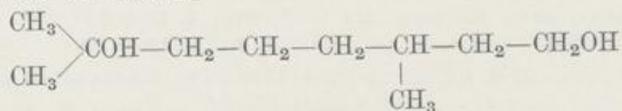


Mit Halogenen und Halogenwasserstoff werden Additions- und Substitutionsprodukte gebildet²⁾; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff³⁾, C₁₀H₂₂, dem wahrscheinlich die Konstitution eines dimethylierten Oktans der Formel



zukommt.

Beim Schütteln mit 10-prozentiger Schwefelsäure wird ein Glykol gebildet, das der Formel



entsprechen dürfte und aus dem durch wasserentziehende Mittel Citronellol zurückgebildet wird⁴⁾.

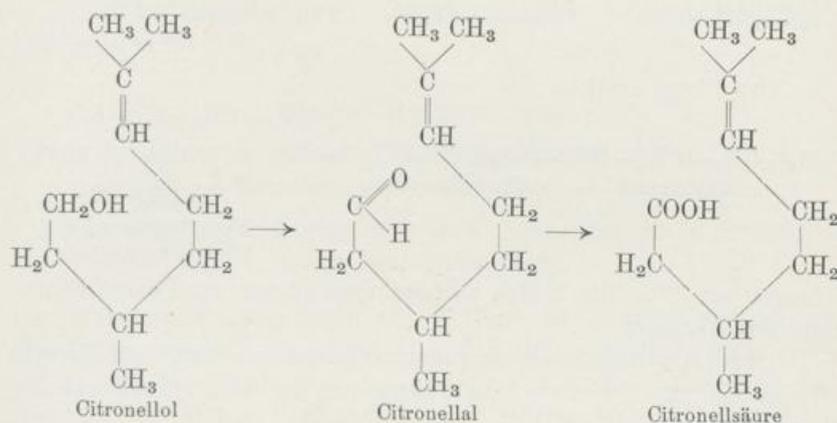
¹⁾ Labbé, Bull. soc. chim. III 21 (1900) 1079.

²⁾ Flatau und Labbé, Bull. soc. chim. III 19 (1898) 86.

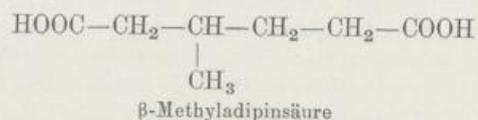
³⁾ Markownikow und Reformatzky, Journ. prakt. Chem. [2] 48 (1893) 308.

⁴⁾ Tiemann und Schmidt, B. 29 (1896) 907.

Durch Oxydation mit Chromsäure geht Citronellol in Citronellal über, das durch Reduktion wieder in Citronellol umgewandelt werden kann. Bei weiterer Oxydation entsteht Citronellsäure (Dihydrogeraniumsäure)¹⁾:



Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Citronellol zuerst hydroxyliert und bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in β -Methyladipinsäure



übergeführt.

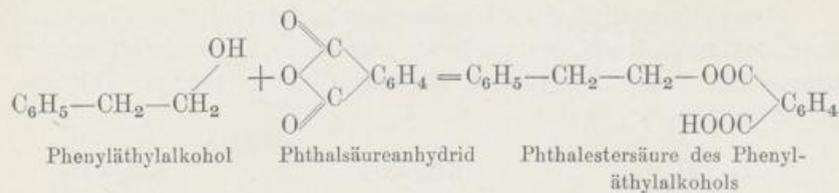
Synthetisch kann Citronellol aus Citronellal durch Reduktion und aus Geraniumsäure (S. 216) durch Reduktion des Methylesters mit Natrium und Alkohol²⁾ gewonnen werden.

*Phenyläthylalkohol*³⁾, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, ist eine eigenartig riechende Flüssigkeit, welche bei 219° siedet und das spezifische Gewicht (15°) 1,0235 besitzt. Mit Phthalsäureanhydrid bildet er eine Phthalestersäure vom Schmelzpunkt $188-189^\circ$:

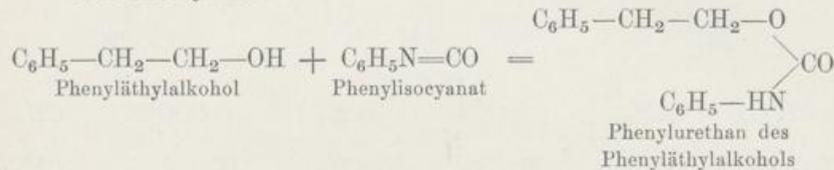
¹⁾ Tiemann und Schmidt, **B.** 30 (1897) 33.

²⁾ Bouveault und Gourmand, *Compt. rend.* 138 (1904) 1699.

³⁾ Soden und Rojahn, **B.** 33 (1900) 1720, 3063; **B.** 34 (1901) 2803. Walbaum, **B.** 33 (1900) 1903, 2299. Walbaum und Stephan **B.** 33 (1900) 2302. Schimmel & Cie., *Ber.* 1900 II 56; 1901 I 53; 1903 II 55. Soden, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 69 (1904) 265.

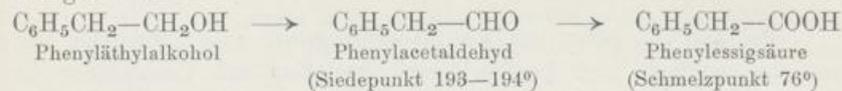


Das Phenylurethan

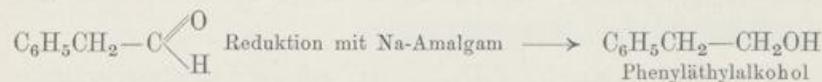
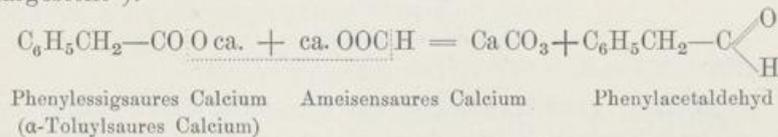


schmilzt bei 79°. Die beiden Verbindungen dienen zur Charakterisierung des Alkohols.

Durch Oxydation mit verdünnter Chromsäure wird der Phenyläthylalkohol in Phenylacetaldehyd und in Phenylessigsäure übergeführt:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Benzoësäure. Synthetisch wurde Phenyläthylalkohol nach folgenden Reaktionen dargestellt¹⁾:



Nonylaldehyd²⁾, C₉H₁₈O, siedet unter 13 mm Druck bei 80—82° und besitzt das spezifische Gewicht (15°) von 0,8277. Durch Oxydation mit Silberoxyd geht er in Pelargonsäure über:



¹⁾ Radziszewski, B. 9 (1876) 373.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1900, II, 56.

*Farnesol*¹⁾, $C_{15}H_{26}O$, ist ein ziemlich dünnflüssiges Öl, welches einen schwach blumenartigen, etwas an Zedernholzöl erinnernden Geruch besitzt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,894, die optische Drehung $\pm 0^\circ$, die Siedetemperatur bei 4 mm Druck 149° .

Durch Oxydation geht Farnesol in den Aldehyd Farnesal, $C_{15}H_{24}O$, über.

Oleum Bergamottae.

Citrus Aurantium L. subsp. Bergamia (Risso et Poiteau) Wight et Arnott. — Rutaceae — Aurantioideae. — Aurantieae.

Bestandteile²⁾: l-Linalylacetat³⁾ (s. S. 190), Linalool (s. S. 186), d-Limonen, Bergapten⁴⁾.

— *Limonen*, $C_{10}H_{16}$, bildet eine farblose, zitronenähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 175° siedet, das spezifische Gewicht 0,844 (20°) und das Brechungsvermögen $n_{D20} = 1,475$ besitzt. Es ist in drei Modifikationen bekannt, als d-Limonen (Citren, Hesperiden, Carven), als l-Limonen und als i-Limonen⁵⁾ (Dipenten, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Diisopren, Isoterebenten).

¹⁾ Soden und Treff, **B. 37** (1904) 1095.

Haarmann und Reimer (Chem. Centralbl. 1904, I, 975) haben die Anwesenheit dieses Sesquiterpenalkohols im Moschuskörneröl, im Lindenblütenöl und in den Blütenölen verschiedener Akazienarten nachgewiesen.

²⁾ Soubeiran und Capitaine, **A. 35** (1840) 313. Wallach, **A. 227** (1884) 290. Semmler und Tiemann, **B. 25** (1892) 1182. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] **45** (1892) 602.

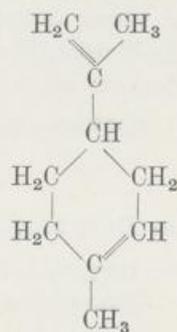
³⁾ Linalylacetat ist der Träger des Bergamott-Geruches; der Wert des Öles hängt von dem Gehalte an diesem Ester ab.

⁴⁾ Außer den genannten Bestandteilen enthält Bergamottöl nach Burgess und Page (Journ. Chem. soc. **85** (1904) 1327, Chem. Centralbl. 1904, II, 1652) noch Oktylen C_8H_{16} , Pinen und Kampfen.

Die Destillationsrückstände des Bergamottöles enthalten eine kristallinische, geruch- und geschmacklose Substanz, das Bergapten (Schmelzpunkt $59,5^\circ$). (Soden und Rojahn, Chem. Centralbl. 1901, II, 930.)

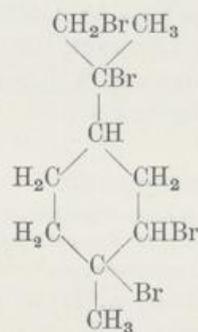
⁵⁾ d-Limonen ($[\alpha]_D = +123^\circ 40'$) ist namentlich in den Citrus-Ölen und in den Ölen der Umbelliferen (besonders im Kümmelöl) enthalten. Auch das Öl einer Kompositen (Erigeron canadensis L.) besteht hauptsächlich aus d-Limonen. l-Limonen ($[\alpha]_D = -106^\circ$) ist weniger verbreitet, es findet sich namentlich im Edeltannenöl und im Templinöl. Dipenten entsteht durch Zusammenmischen gleicher Teile aktiver Limonene. Auch durch Erhitzen aktiver Limonene im geschlossenen Rohr auf $250-270^\circ$ entsteht i-Limonen. (Wallach, **A. 227** (1885) 301.)

Seine Struktur entspricht der Formel¹⁾:



Limonen
(Δ 1, 8, (9) p-Menthadien)

Durch Einwirkung von Brom auf, in Eisessig gelöstes, Limonen entsteht Limonentetrabromid²⁾



Limonentetrabromid

vom Schmelzpunkt 104—105°, das zur Identifizierung des Limonens benutzt wird³⁾. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Alkohol entsteht aus dem Tetrabromid wieder Limonen⁴⁾.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in gut gekühltes, mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Limonen wird Limonenmonohydrochlorid bzw. Limonenmonohydrobromid gebildet⁵⁾:

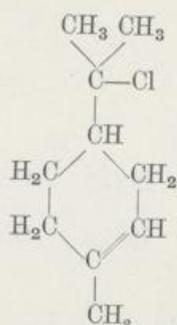
¹⁾ Wagner, B. 27 (1894) 1653, 2277.

²⁾ Wallach, A. 264 (1891) 14. Baeyer und Villiger, B. 27 (1894) 448.

³⁾ Der Schmelzpunkt des Dipententetrabromid liegt bei 125—126°.

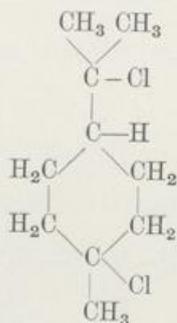
⁴⁾ Godlewsky und Roshanowitsch, Chem. Centralbl. 1899, I, 1241.

⁵⁾ Wallach und Kremers, A. 270 (1892) 188. Semmler, B. 28 (1895) 2189.



Limonenmonohydrochlorid

d- und l-Limonenmonohydrochlorid gehen bei der Behandlung mit Salzsäure in Eisessiglösung über in Dipentendichlorhydrat¹⁾:



Dipentendichlorhydrat

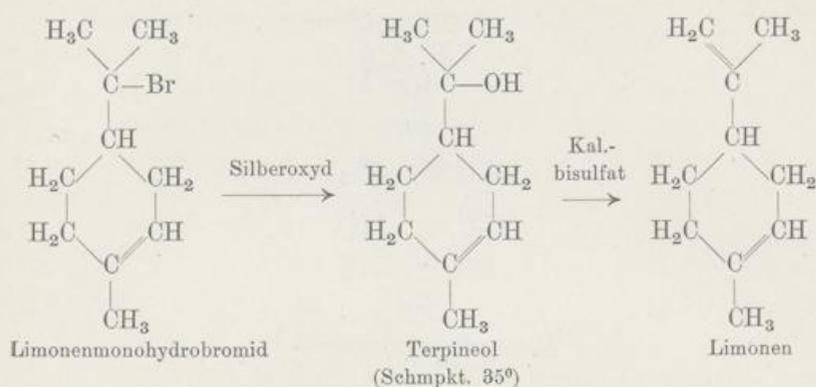
Wird Limonenhydrobromid mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so entsteht gewöhnliches Terpeneol²⁾, aus dem durch saures Kaliumsulfat, unter Wasseraustritt, Limonen gebildet wird³⁾:

¹⁾ Die Verbindung wurde früher „künstlicher Kampfer des Zitronenöles“ genannt. Sie existiert in zwei Modifikationen, der niedriger schmelzenden und leichter löslichen cis-Form und der höher schmelzenden, beständigen trans-Form. (Baeyer, **B. 26** (1893) 2861.)

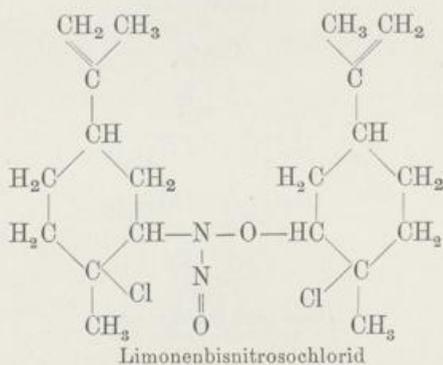
²⁾ Semmler, **B. 28** (1895) 2189.

³⁾ Wallach und Kerkhoff, **A. 275** (1893) 104.

Da Terpeneol synthetisch darstellbar ist (s. d.), bedeutet dieser Übergang eine vollständige Synthese des Limonens.



Nitrosylchlorid erzeugt mit den Limonenen stereoisomere und bismolekulare Nitrosochloride¹⁾:



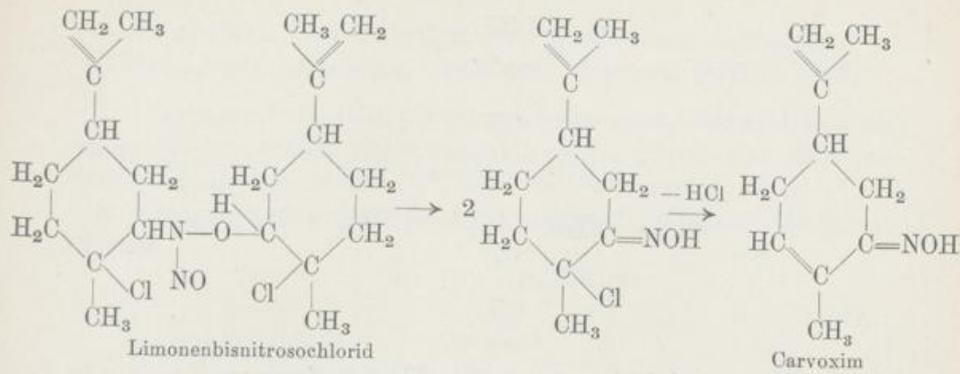
Erwärmt man die Bisnitrosochloride mit alkoholischem Kali, so entstehen, unter Umlagerung der NO-Gruppe, 2 Moleküle eines gechlorten Oxims, das durch Salzsäureabspaltung in Carvoxim übergeht²⁾:

¹⁾ Tilden und Shenstone, *Jahrb.* 1877, 428. Wallach, *A.* 252 (1889) 106; 270 (1892) 171. Wallach, *B.* 23 (1895) 1308, 1474. Baeyer, *B.* 23 (1895) 648.

Von jeder Form der Limonene werden α - und β -Nitrosochloride erhalten.

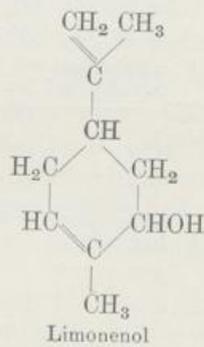
²⁾ Goldschmidt und Zürrer, *B.* 18 (1885) 2220. Wallach, *A.* 246 (1888) 227. Baeyer, *B.* 29 (1896) 19.

Überführung von Carvoxim in Limonen (s. b. Carvon).



Es findet dabei eine Umkehrung der Drehungsrichtung statt, so daß z. B. aus d-Limonenbisnitrosochlorid l-Carvoxim gebildet wird.

Durch Stickstoffdioxyd wird Limonen in Limonenol

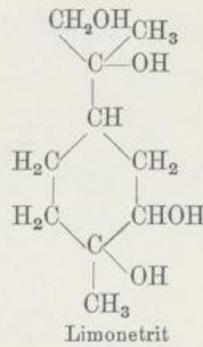


übergeführt¹⁾.

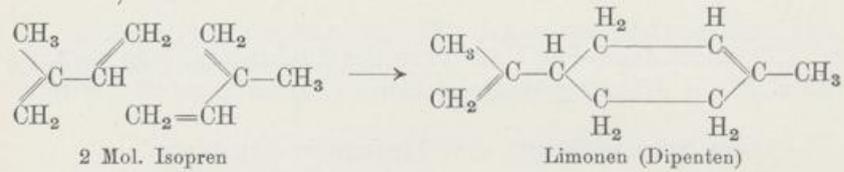
Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu Limonetril²⁾ einem, in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 191,5—192° kristallisierenden, vierwertigen Alkohol der Formel:

¹⁾ Genvresse, Compt. rend. 132 (1901) 414.

²⁾ Wagner, B. 23 (1890) 2315. Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2137.

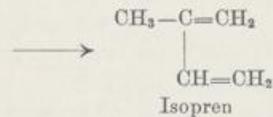
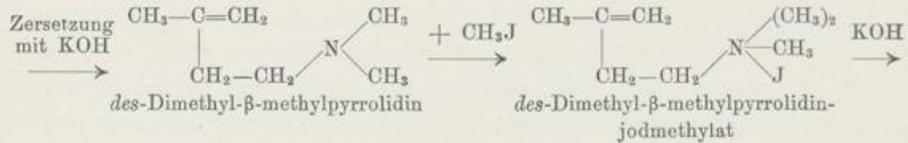
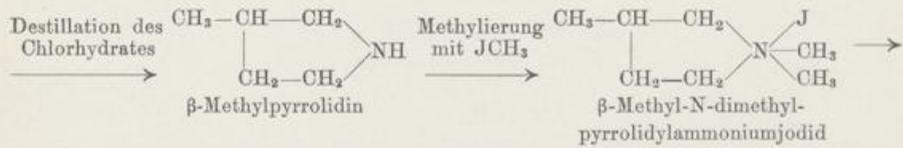
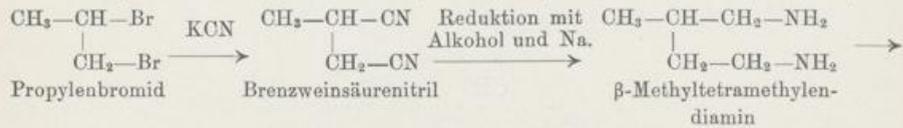


Synthetisch wird Limonen erhalten durch Erhitzen von Isopren ¹⁾ auf 300°,



¹⁾ Bouchardat, Bull. soc. chim. [2] 24 (1875) 112.

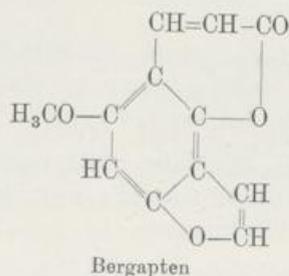
Synthese des Isoprens (Oldach, B. 20 (1887) 1654, Euler, B. 30 (1897) 1989):



Eine andere Synthese siehe Ipatiew (Journ. prakt. Chem. [2] 55 (1897) 4.

ferner aus Pinen, Cineol, Linalool durch Überführung in Terpeneol, aus welchem, durch Abspaltung von Wasser, Limonen gebildet wird.

*Bergapten*¹⁾, C₁₂H₈O₄ (Bergamottölstearopten, Bergamottkampfer), bildet farblose, sublimierbare, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Kristalle, welche bei 188° schmelzen. Bergapten ist ein Derivat des Cumarons und gleichzeitig des Cumarons²⁾, man schreibt ihm die Formel



zu³⁾. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali entsteht Phloroglucin.

Oleum Aurantii floris.

Citrus Aurantium L. subsp. amara L. (Citrus vulgaris Risso).
Rutaceae — Aurantioideae — Aurantieae.

Bestandteile⁴⁾: 1-Linalool (s. S. 186), Linalylacetat (s. S. 190), Geraniol (s. S. 191), Geranylacetat (s. S. 194), Nerol, Nerylacetat, Nerolidol, Anthranilsäuremethylester, Phenyläthylalkohol (s. S. 197), Phenyllessigsäure, Benzoesäure, Decylaldehyd, d-Pinen (s. S. 164), i-Limonen (s. S. 199), d-Terpeneol (s. b. Rad. Levistic.), Indol, Paraffin⁵⁾.

¹⁾ Mulder, *A.* 31 (1839) 70. Ohme, *A.* 31 (1839) 316; *A.* 37 (1841) 197. Soubeiran und Capitaine, *Journ. de Pharmac.* 26 (1840) 68, 509; *A.* 34 (1840) 321; *A.* 35 (1840) 313.

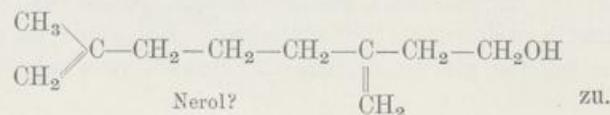
²⁾ Cumaron besitzt die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown CH \\ \text{O} \end{array}$

³⁾ Pomeranz, *Monatshefte f. Ch.* 12 (1891) 379; 17 (1893) 28.

⁴⁾ Bonastre, *Journ. de Pharmac.* II 11 (1825) 529. Boullay, *Journ. de Pharmac.* II 14 (1828) 496; Trommsdorffs *Neues Journ. d. Pharm.* 19 I (1829) 226. Triemann und Semmler, *B.* 26 (1893) 2711. Hesse und Zeitschel, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 64 (1901) 245; 66 (1902) 481. Schimmel & Cie., *Ber.* 1894 I 14; 1902 II 61; 1903 II 55.

⁵⁾ Das Paraffin wird als Nerolikampfer oder Aurade bezeichnet, es ist geruch- und farblos, der Schmelzpunkt liegt bei 55°.

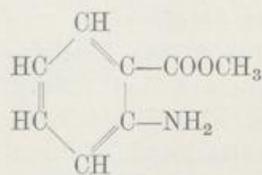
*Nerol*¹⁾, C₁₀H₁₈O, ist ein farbloses, optisch inaktives Öl, das einen intensiven Rosengeruch besitzt. Der Siedepunkt liegt zwischen 225—227°, das spezifische Gewicht beträgt 0,878—0,880 (15°). Möglicherweise kommt dem Nerol die Formel²⁾



Nerylacetat, C₁₂H₂₀O₂, ist ein dünnflüssiges, dem Geranylacetat ähnlich riechendes Öl, welches unter 25 mm Druck bei 134° siedet. Das spezifische Gewicht beträgt (15°) 0,917.

*Nerolidol*³⁾, C₁₅H₂₆O, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 276—277°. Der Geruch ist schwach, aber lange anhaftend und übt daher eine fixierende Wirkung aus.

*Anthranilsäuremethylester*⁴⁾, C₈H₉NO₂, kristallisiert in weißen, bei 23—24° schmelzenden Nadeln, welche, namentlich in alkoholischer oder ätherischer Lösung, blaue Fluorescenz zeigen. Der Ester besitzt, wenn er verdünnt wird, orangeähnlichen Geruch. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig und liefert mit Säuren Salze. Seine Konstitution entspricht der Formel:



Anthranilsäuremethylester

Durch Verseifung wird er in Anthranilsäure⁵⁾ und Methylalkohol zerlegt.

¹⁾ Hesse und Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 64 (1901) 245; 66 (1902) 501. Soden und Rojahn, B. 34 (1901) 2803. Soden und Zeitschel, B. 36 (1903) 265. Soden und Treff, B. 37 (1904) 1094.

²⁾ Semmler, Die äther. Öle I 501.

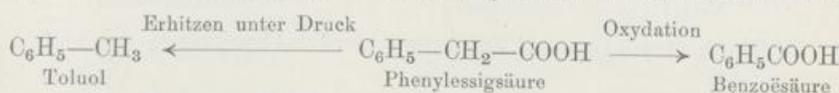
³⁾ Hesse und Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 66 (1902) 503.

⁴⁾ Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 59 (1899) 350; B. 32 (1899) 1512. E. und H. Erdmann, B. 32 (1899) 1213. Schimmel & Cie., Ber. 1899 I 34; 1903 II 52, 81. Theulier, Bull. soc. chim. III 25 (1901) 762.

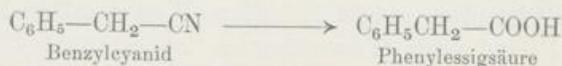
⁵⁾ Zur Charakterisierung der Anthranilsäure ist die Bildung des hochroten Additionsproduktes mit p-Dimethylaminobenzaldehyd vorgeschlagen worden (Pawlewski, B. 41 (1908) 2353).

Synthetisch kann Anthranilsäuremethylester dargestellt werden durch Kochen von Anthranilsäure (s. b. Indigo) mit methylalkoholischer Salzsäure.

— *Phenyllessigsäure*¹⁾, C₈H₈O₂ (α-Toluylsäure), kristallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 76° und destilliert unzersetzt bei 265°. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich. Beim Erhitzen unter Druck spaltet sie Kohlensäure ab und liefert Toluol, durch Oxydation geht sie in Benzoësäure über:



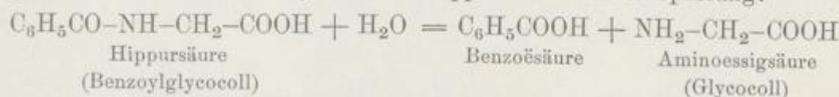
Phenyllessigsäure entsteht durch Oxydation des Phenyläthylalkohols mit Chromsäuregemisch, dabei bildet sich auch der, bei 28° schmelzende Phenyllessigsäureester des Phenyläthylalkohols. Synthetisch kann sie dargestellt werden durch Verseifen von Benzylcyanid²⁾:



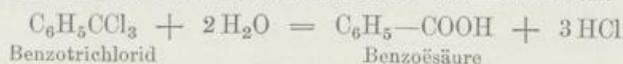
— *Benzoësäure*, C₇H₆O₂, kristallisiert in farblosen Nadeln oder Schuppen, welche bei 121–122° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 250°. Sie ist sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit Kalk entsteht, unter Kohlensäureabspaltung, Benzol:



Durch Reduktion geht sie in Benzaldehyd und Benzylalkohol über. Benzoësäure kann gewonnen werden aus der Siam-Benzoë durch Sublimation oder Auskochen mit Kalkmilch und Zerlegen des gebildeten Calciumsalzes; aus der Hippursäure durch Spaltung:



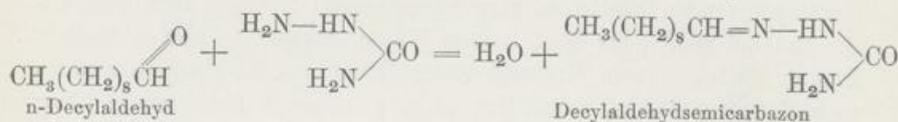
Sie wird ferner dargestellt aus Toluol durch Chlorieren und Kochen des entstandenen Benzotrichlorides mit Kalkmilch:



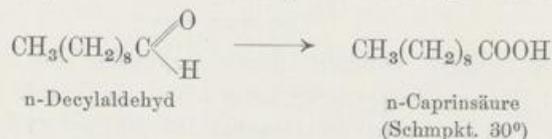
¹⁾ Die Phenyllessigsäure ist im Oleum Aurantii wahrscheinlich in Form von Phenyllessigsäurephenyläthylester und Phenyllessigsäurebenzylester vorhanden.

²⁾ Cannizzaro, A. 96 (1855) 247.

Decylaldehyd¹⁾, C₁₀H₂₀O, siedet unter 755 mm Druck bei 207—209° und besitzt das spezifische Gewicht (15°) von 0,828. Der Geruch erinnert bei genügender Verdünnung an Apfelsinenschalen. Mit Semicarbazid entsteht ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 102°:

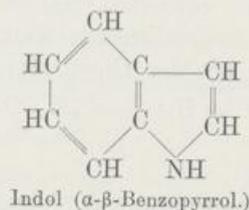


Durch Oxydation mit Silberoxyd wird n-Caprinsäure gebildet:



— Indol²⁾, C₈H₇N, bildet farblose, eigenartig riechende, bei 52° schmelzende Blättchen, welche in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung färbt einen Fichtenspan kirschrot, die Lösung in Eisessig wird durch konzentrierte Schwefelsäure violett gefärbt. In der wäßrigen Lösung erzeugt salpetrige Säure einen voluminösen, roten, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitrosoindolnitrat. Mit Pikrinsäure bildet Indol ein, in langen, glänzenden roten Nadeln kristallisierendes Pikrat, mit Natriumbisulfid entsteht eine Hydrosulfonsäure.

Indol besitzt die Konstitution:

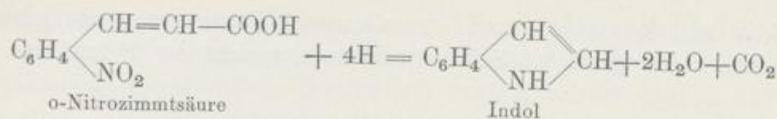


Es kann synthetisch dargestellt werden aus o-Nitrozimmtsäure durch Reduktion mit Eisenfeile und Kalihydrat³⁾:

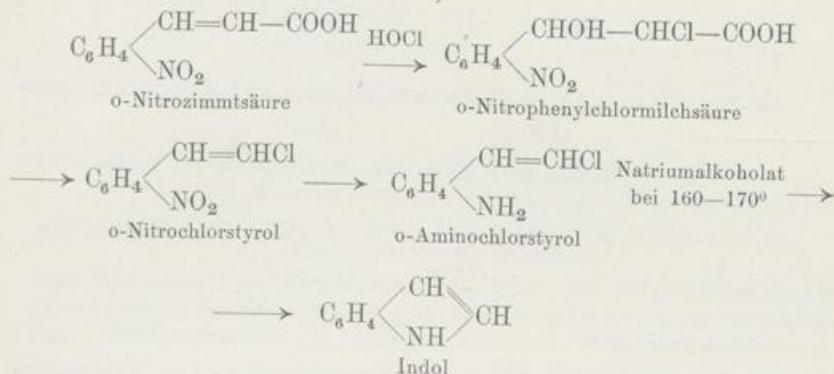
¹⁾ Schimmel & Cie, Ber. 1902, II, 61.

²⁾ Hesse, B. 32 (1899) 2611. Hesse und Zeitschel, Journ. f. prakt. Chemie [2] 66 (1902) 504. Schimmel & Cie., Ber. 1903, II, 56.

³⁾ Baeyer & Emmerling, B. 2 (1869) 679.



Ferner nach folgenden Reaktionen¹⁾:



Cortex Citri fructus.

Citrus medica L. subsp. *Limonum* (*Risso*) *Hooker fil.* (*Citrus Limonum* *Risso*). — Rutaceae — Aurantioideae — Aurantieae.

Bestandteile: Ätherisches Öl²⁾ [enthält: Citral, Citronellal, Linalool (s. S. 186), Linalylacetat (s. S. 190), Geraniol (s. S. 191), Geranylacetat (?), d-Limonen (s. S. 199), Phellandren (s. S. 181), l-Terpineol (s. S. 228), Methylheptenon, Octylaldehyd, Nonylaldehyd (s. S. 198), Citropten], Hesperidin.

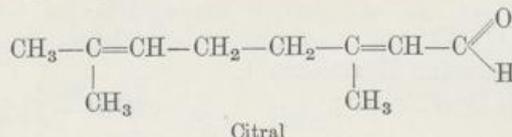
— *Citral*, C₁₀H₁₆O (Geranial)³⁾, ist ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, zitronenartig riechendes Öl, welches das spezifische Gewicht 0,8997 besitzt und bei 228—229° siedet. Es ist optisch

¹⁾ Lipp, B. 17 (1884) 1067.

²⁾ Vgl. Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle, Berlin 1899, 612. Schimmel & Cie., Ber. 1888, II, 17; 1897, I, 19, II, 22. Umney und Swinton, Pharm. Journ. 61 (1898) 196, 370. Soden und Rojahn, B. 34 (1901) 2809. Burgess, Proc. Chem. Soc. 17 (1901) 171. Nach Bouchardat und Lafont (Journ. de Pharm. V, 27 (1893) 49) soll Zitronenöl auch Cymol enthalten.

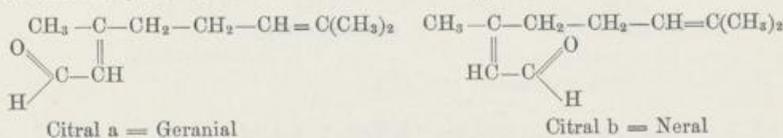
³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1888, II, 17. Citral wurde zuerst im Öl von *Backhousia citriodora* aufgefunden. Außer in den Citrusölen findet sich Citral im Lemongrasöl (70—80%), Verbena- und Melissenöl, Bay- und Pimentöl, im Sassafrasblätteröl, im japanischen Zimmtöl. Auch in Rosenöl ist Citral nachgewiesen worden. Tiemann, Zur Geschichte des Citrals, B. 31 (1898) 3278. Tiemann und Semmler, B. 26 (1893) 2709.

inaktiv und kommt in zwei stereoisomeren Formen vor, die leicht ineinander übergehen¹⁾. Seine Struktur entspricht der Formel²⁾:



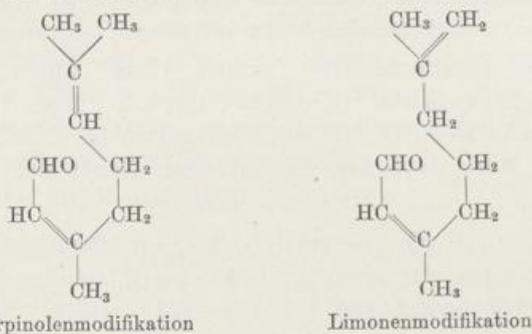
Citral verbindet sich mit Natriumbisulfit³⁾ und liefert mit Cyan-

¹⁾ Zeitschel, **B. 39** (1898) 3278. Die Stereoisomerie der beiden Citrale wird durch folgende Formelbilder zum Ausdruck gebracht:



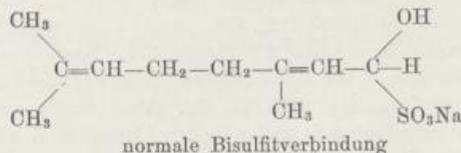
Die Trennung beruht auf der verschiedenen Schnelligkeit der Kondensation mit Cyanessigsäure.

²⁾ Neben dieser Formel (Terpinolenform) ist auch eine der Limonenform entsprechende in Betracht zu ziehen.



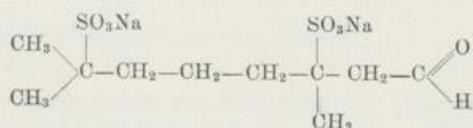
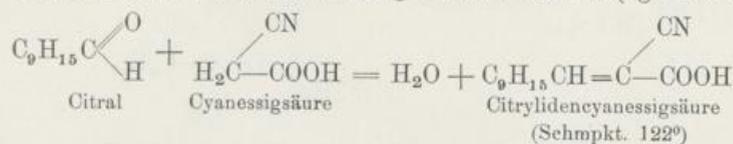
³⁾ Tiemann, **B. 31** (1898) 3310.

Citral bildet mit Natriumbisulfit, wenn die Lösung nicht zu große Mengen freier schwefliger Säure enthält, die normale kristallinische Bisulfit-Verbindung



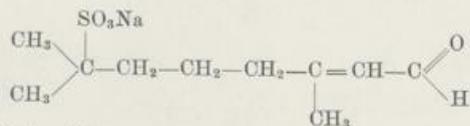
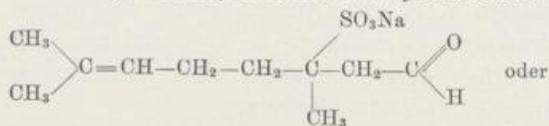
welche durch Natriumcarbonat oder Natriumhydrat nicht quantitativ spaltbar ist. Läßt man sie in gelinder Wärme mit überschüssiger Bisulfitlösung stehen, so löst sie sich unter Bildung eines Dihydrodisulfonsäurederivates:

essigsäure¹⁾ und beim Digerieren mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin²⁾ Kondensationsprodukte, welche zum Nachweis und zur annähernden quantitativen Bestimmung benutzt werden (vgl. S. 218):



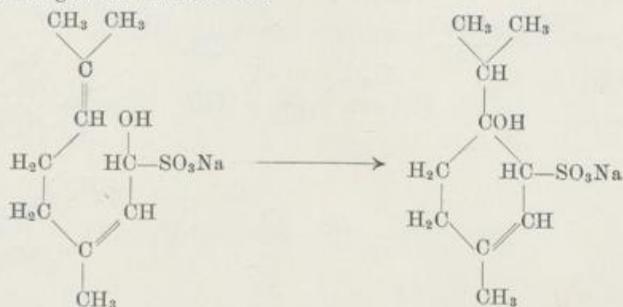
labiles Dihydrodisulfonsäurederivat

Diese Verbindung kann durch Alkalicarbonat nicht mehr zerlegt werden, wohl aber durch kaustische Alkalien. Steigt aber die Temperatur bei der Lösung der kristallinen Verbindung zu hoch, so bildet sich eine stabile Form, aus welcher Citral in keiner Weise zu regenerieren ist. Wird die Lösung des spaltbaren Dihydrodisulfonsäurederivates mit Citral geschüttelt, so entsteht citralhydromonosulfonsaures Natrium,



welches leicht zerlegbar ist.

Vielleicht ist bei dem Übergang der labilen in die stabile Form dieser Verbindungen Ringschluß anzunehmen:

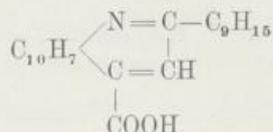
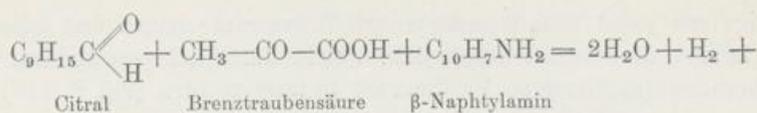


normale Bisulfidverbindung

Stabile Form

¹⁾ Tiemann, B. 31 (1898) 3329.

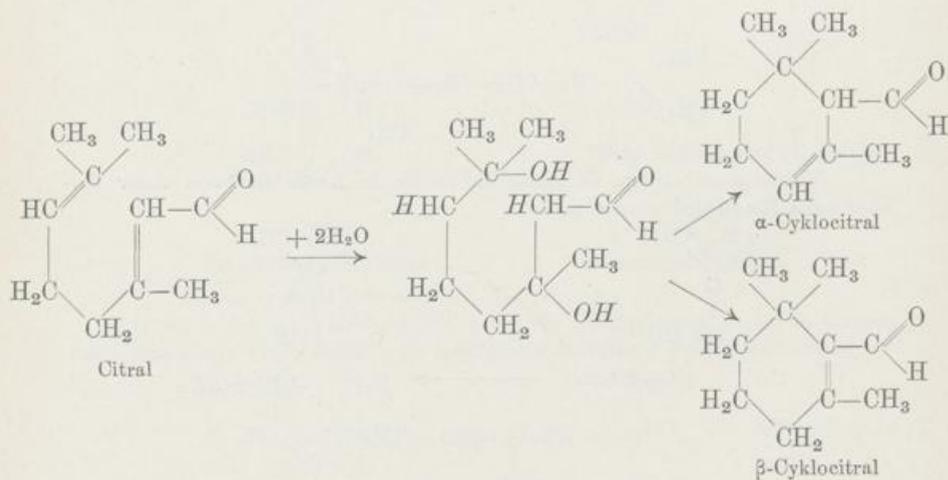
²⁾ Döbner, B. 27 (1894) 354 2026.



Citryl- β -naphthocinchoninsäure (Schmpkt. ca. 200°)

Mit Hydroxylamin¹⁾, Phenylhydrazin und Ammoniak bildet Citral ebenfalls Verbindungen, die aber, weil sie flüssig sind, zur Charakterisierung nicht verwertbar sind. Mit Semicarbazid entstehen unter bestimmten Bedingungen kristallisierende Semicarbazone von konstantem Schmelzpunkte²⁾.

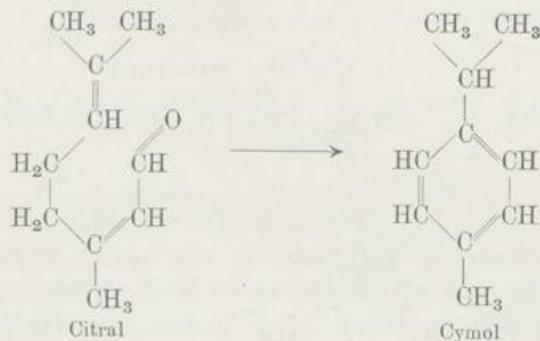
Citral läßt sich, wenn die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe durch Kondensation, z. B. mit Cyanessigsäure aufgehoben ist, durch verdünnte Schwefelsäure umlagern in Cyklocitral. Der Vorgang kann erklärt werden durch Annahme einer Wasseranlagerung und Wiederabspaltung in zweierlei Richtung:



¹⁾ Das Oxim geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Nitril der Geraniumsäure über.

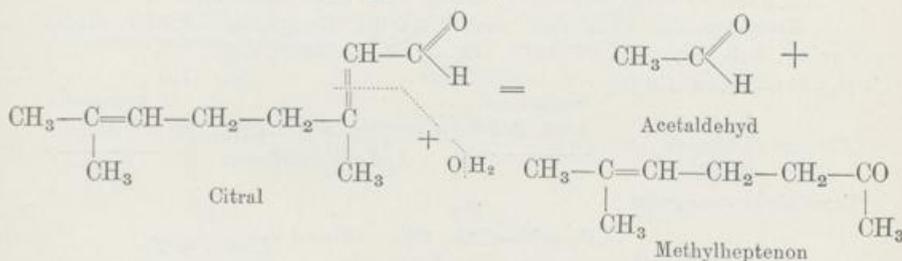
²⁾ Wallach, B. 28 (1895) 1957.

Kaliumbisulfat, Jodwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure bewirken die Ringschließung unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Cymol:

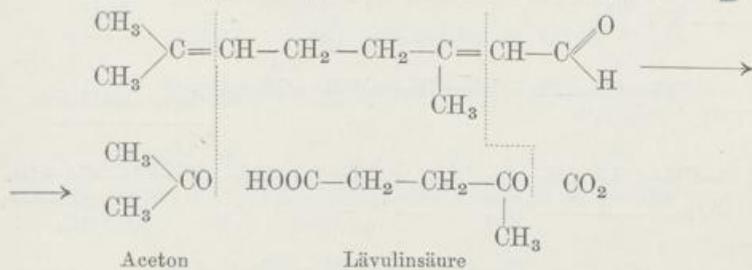


Unter dem Einflusse alkalischer Kondensationsmittel kondensiert sich Citral mit Aceton zu Pseudojonon, das durch verdünnte Schwefelsäure in Jonon übergeführt wird (s. S. 279).

Beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung zerfällt Citral in Acetaldehyd und Methylheptenon¹⁾:

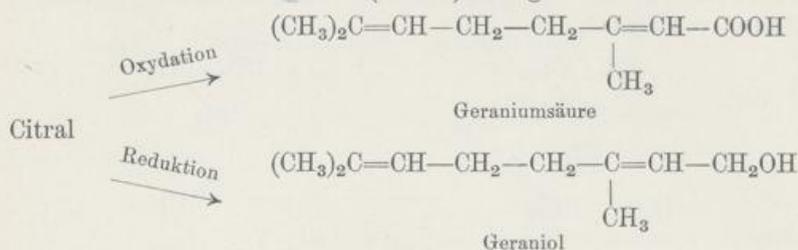


Durch energische Oxydation entsteht Aceton und Lävulinsäure:



¹⁾ Verley, Bull. soc. chim. III 17 (1897) 175.

Durch vorsichtige Oxydation¹⁾ wird es in Geraniumsäure, durch Reduktion in Geraniol (S. 191) übergeführt:



Durch Oxydation des Geraniols oder durch Destillation von geraniumsaurer Kalk mit ameisensaurem Kalk entsteht wieder Citral.

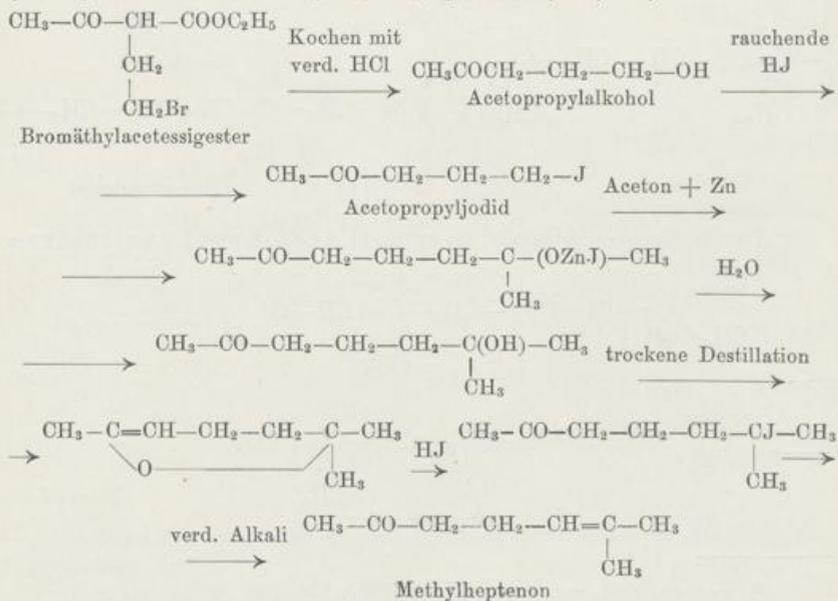
Die Synthese des Citrals erfolgt in folgenden Abschnitten:

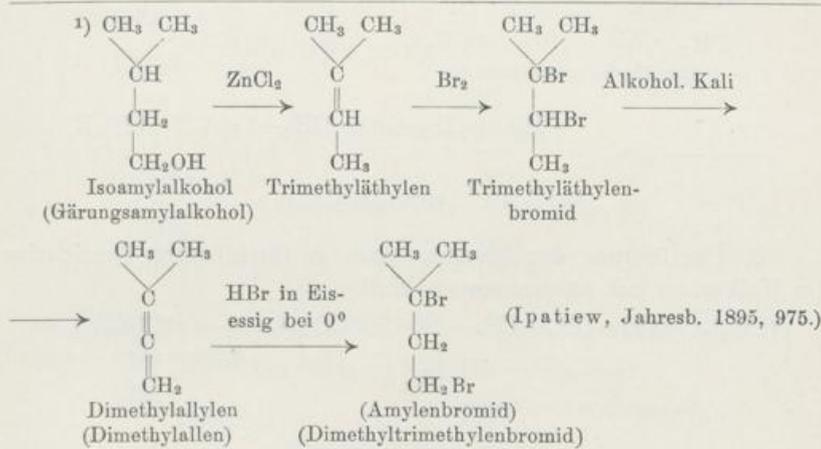
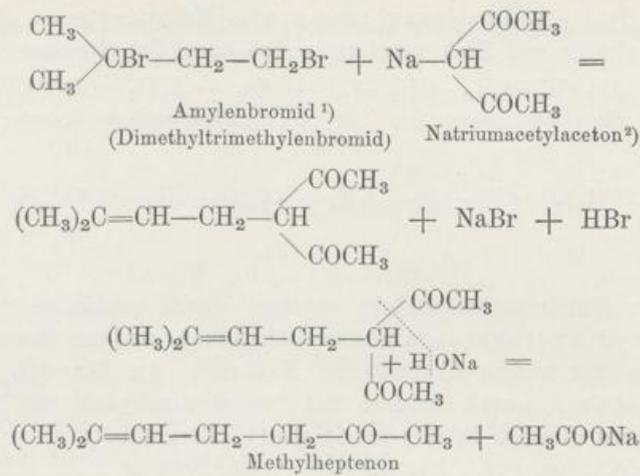
1. Synthese des Methylheptenons²⁾: Amylenbromid und Natriumacetylaceton vereinigen sich zu einem Diketon, welches durch Natronlauge in Methylheptenon und essigsaurer Natrium zerlegt wird:

¹⁾ Semmler, B. 24 (1891) 203.

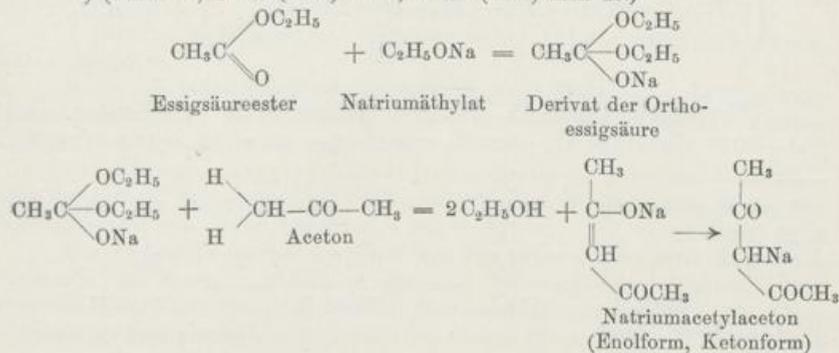
²⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122 (1896) 393.

Methylheptenon kann auch nach folgenden Reaktionen erhalten werden (Verley, Bull. soc. chim. 17 (1897) 122, vgl. B. 31 (1898) 819):

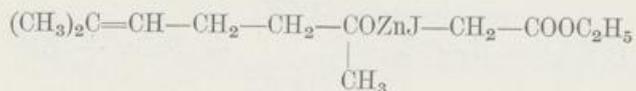
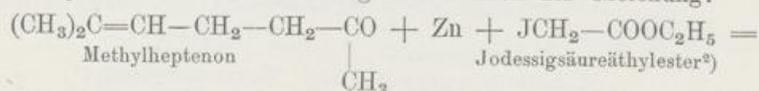




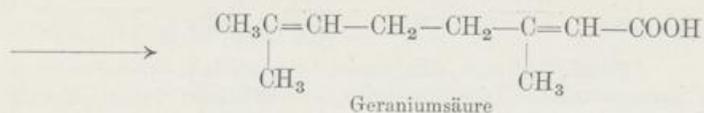
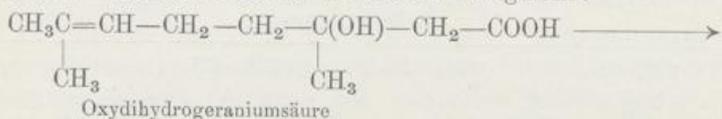
²⁾ (Claisen, B. 22 (1889) 1009; B. 23 (1890) Ref. 40.)



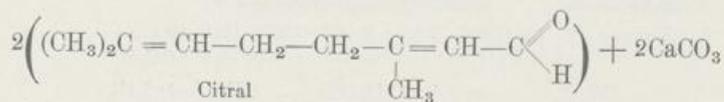
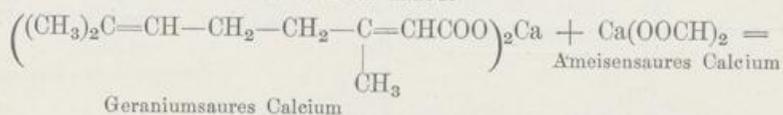
2. Synthese der Geraniumsäure¹⁾: Methylheptenon, Jodessigsäureäthylester und Zink vereinigen sich nach der Gleichung:



Aus dem Kondensationsprodukt entsteht durch verdünnte Schwefelsäure Oxydihydrogeraniumsäureäthylester und aus diesem, durch Verseifen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge, die Oxydihydrogeraniumsäure. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird dieselbe in Geraniumsäure übergeführt:

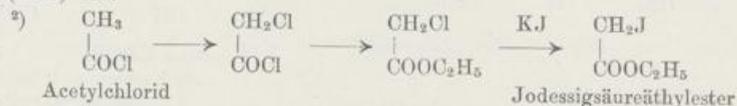


3. Überführung der Geraniumsäure in Citral durch Destillation des Kalksalzes mit Ameisensäurem Kalk:

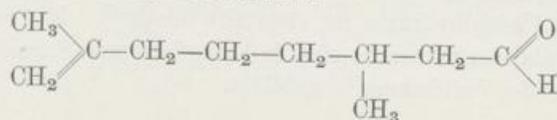


Citronellal, C₁₀H₁₈O, ist ein melissenartig riechendes, bei 204—209° siedendes Öl, dessen spezifisches Gewicht 0,854 (15°) be-

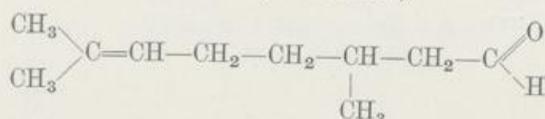
¹⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122 (1896) 393. Tiemann, B. 31 (1898) 825.



trägt. Es ist in beiden optisch aktiven Modifikationen bekannt. Seine Struktur wird durch die Formelbilder



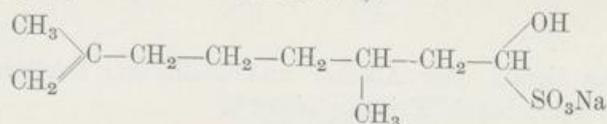
Citronellal (Limonenform)



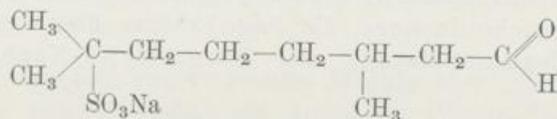
Citronellal (Terpinolenform¹⁾)

ausgedrückt.

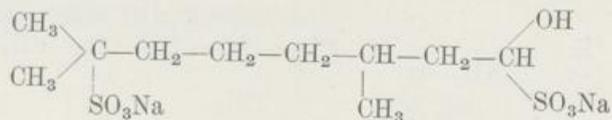
Mit Natriumbisulfit liefert Citronellal, außer der normalen Bisulfitverbindung, Hydrosulfonsäure-Derivate²⁾:



normale Bisulfitverbindung



Hydrosulfonsäurederivat



Dihydrosulfonsäurederivat

¹⁾ Die Terpinolenform wird auch als Rhodinal und als Menthocitronellal bezeichnet.

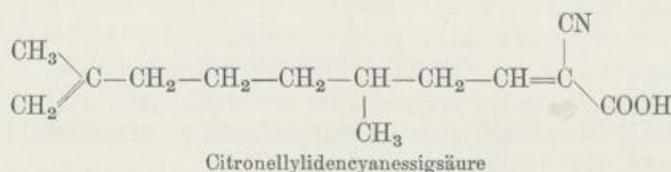
²⁾ Die normale Verbindung entsteht durch Einwirkung von SO₂ freier Natriumbisulfitlösung unter Eiskühlung. Durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien wird aus derselben Citronellal regeneriert.

Das Dihydrosulfonsäurederivat entsteht aus der normalen Verbindung oder aus freiem Citronellal durch Erwärmen mit einer ausreichenden Menge von Natriumbisulfit, dem etwas Natriumsulfit beigemischt ist.

Das Hydrosulfonsäurederivat wird aus dem dihydrosulfonsauren Salz durch Erwärmen mit Natronlauge erhalten oder aus Citronellal durch Einwirkung von überschüssigem Natriumbisulfit, welches Natriumbicarbonat enthält. Aus dieser Verbindung kann Citronellal nicht regeneriert werden. (Tiemann, B. 31 (1898) 3305.)

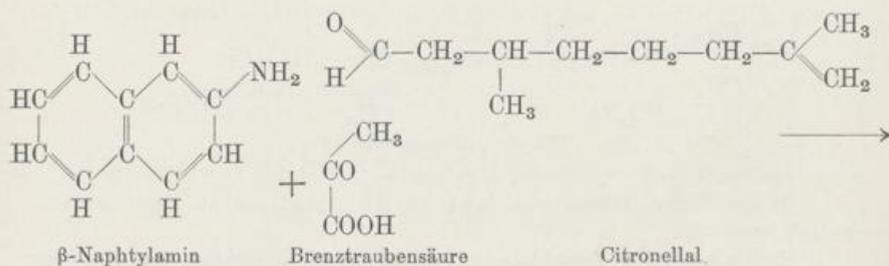
Mit Hydroxylamin entsteht ein flüssiges Oxim, das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Citronellsäurenitril übergeht¹⁾. Die Verbindung mit Phenylhydrazin ist ebenfalls flüssig²⁾. Mit Semicarbazid wird Citronellalsemicarbazon, eine in Blättchen vom Schmelzpunkt 84° kristallisierende Verbindung³⁾, gebildet.

Cyanessigsäure vereinigt sich mit Citronellal zu Citronellylidencyanessigsäure



welche aus Benzol oder Alkohl umkristallisiert, tafelförmige, bei 137—138° schmelzende Kristalle bildet⁴⁾.

Mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin entsteht Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet und Citronellyl-β-Naphtochinolin bildet⁵⁾:



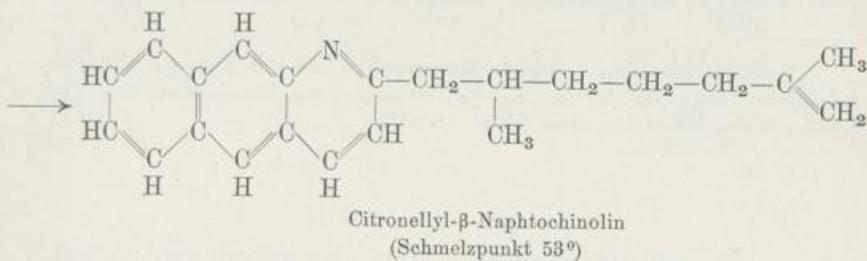
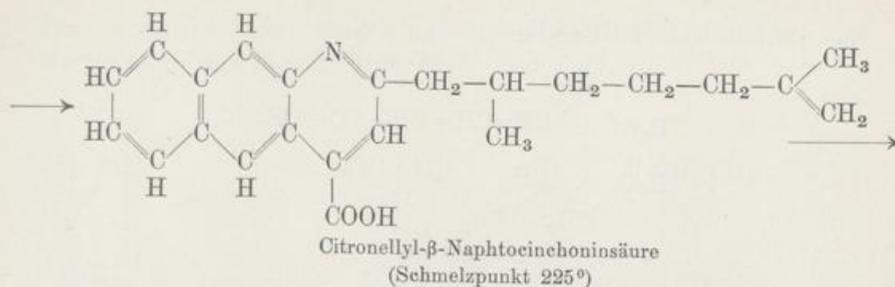
¹⁾ Semmler, B. 26 (1893) 2225.

²⁾ Dodge, B. 23 (1890) Ref. 176; Tiemann, B. 31 (1898) 3307.

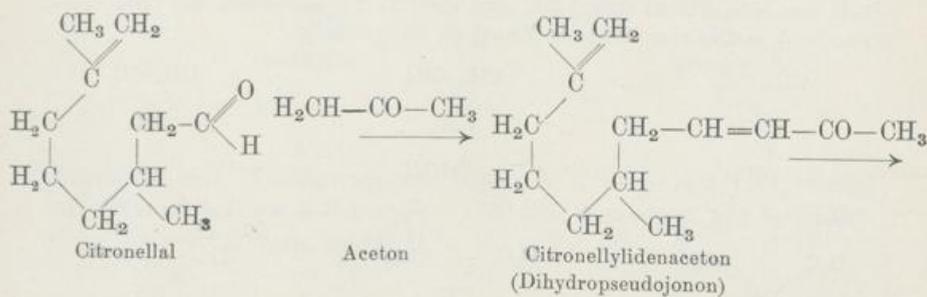
³⁾ Tiemann und Schmidt, B. 30 (1897) 34.

⁴⁾ Tiemann, B. 32 (1899) 824.

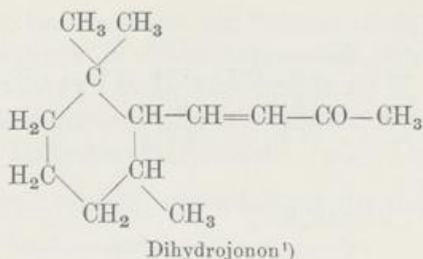
⁵⁾ Doebner, B. 27 (1894) 2024.



Bei Gegenwart von verdünnten Alkalien oder alkalischen Erden kondensiert sich Citronellal mit Aceton zu Citronellydenaceton (Dihydropseudojonon). Aus dieser Verbindung entsteht durch Säuren unter Ringschluß Dihydrojonon¹⁾.

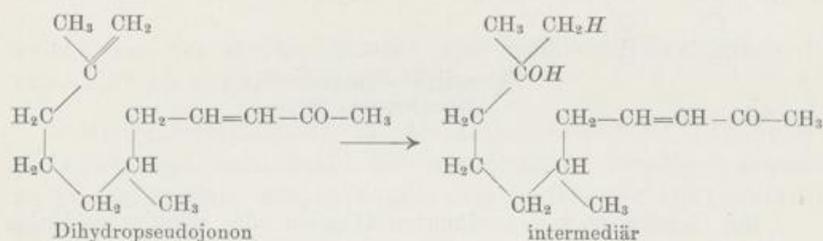


¹⁾ Haarmann und Reimer, B. 27 (1894) Ref. 768. Rupe und Lotz, B. 36 (1903) 2796. Rupe und Schlochoff, B. 36 (1903) 4377.

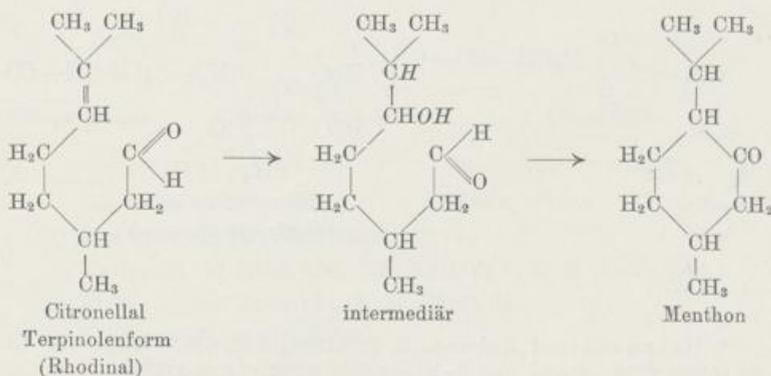


Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird Citronellal in Isopulegol übergeführt²⁾. Isopulegol kann durch Chromsäure zu

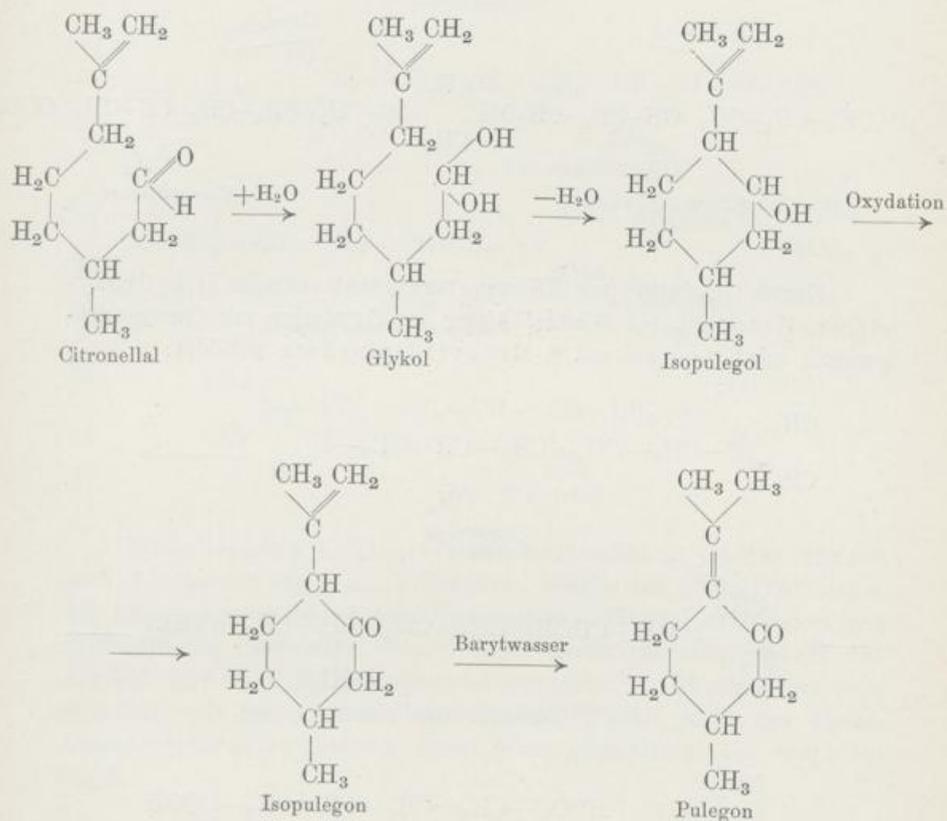
¹⁾ Dihydrojonon besitzt frischen Blumengeruch. Bei der Bildung aus Dihydropseudojonon kann, wie bei der Bildung des Jonons aus Pseudojonon, eine intermediäre Wasseranlagerung angenommen werden:



²⁾ Barbier und Léser, *Compt. rend.*, **124** (1897) 1308. Die Überführung in Isopulegol erfolgt auch durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, dabei entsteht der Ester des Isopulegols, der durch alkoholisches Kali verseift wird. Tiemann und Schmidt, *B.* **29** (1896) 913; **30** (1897) 22. Nach Bouveault (*Bull. soc. chim.* III **23** (1900) 458, 463) wird die Terpinolenform des Citronellals (Rhodinal) in ähnlicher Weise in Menthon übergeführt:



Isopulegon oxydiert werden und dieses geht durch Behandlung mit Barytwasser in Pulegon¹⁾ über:

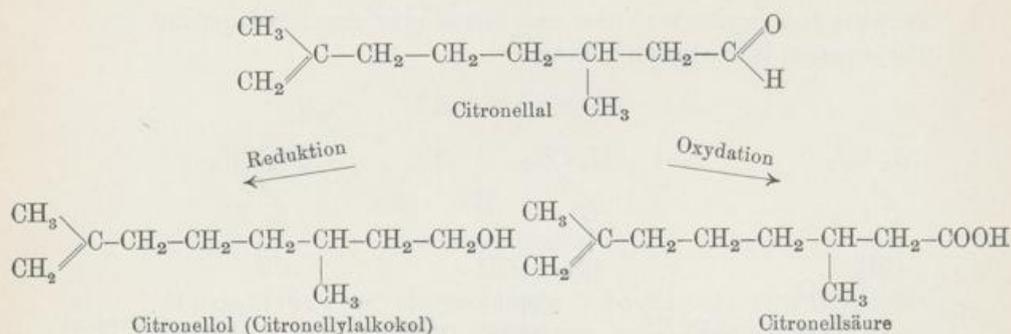


Reduktion mit Natriumamalgam führt zu Citronellol²⁾, Oxydation mit ammoniakalischem Silberoxyd oder mit Bichromat und Schwefelsäure liefert Citronellsäure³⁾:

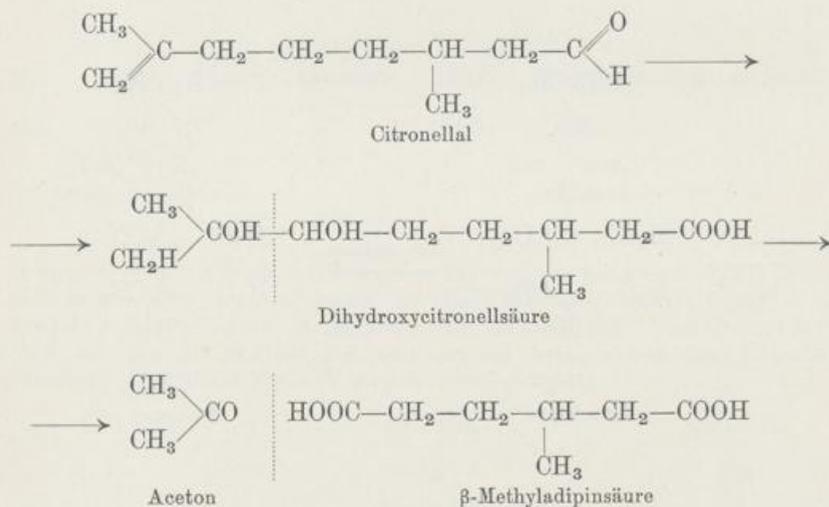
¹⁾ Pulegon ist der Hauptbestandteil des Polei-Öles (*Mentha Pulegium* L.).

²⁾ Dodge, **B. 23** (1890) Ref. 175. Tiemann und Schmidt, **B. 29** (1896) 906.

³⁾ Semmler, **B. 24** (1891) 208. Kremers, *Americ. chem. journ.* **14** 203.

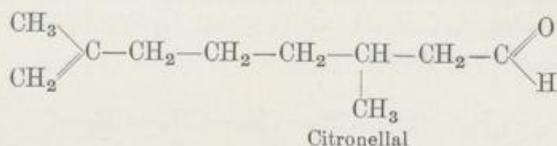
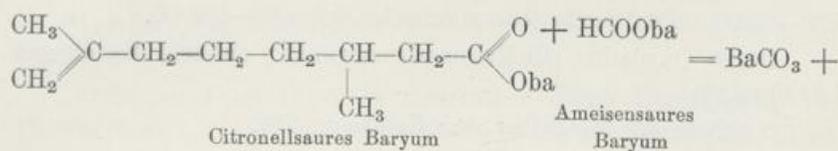
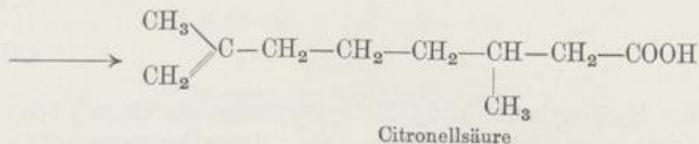
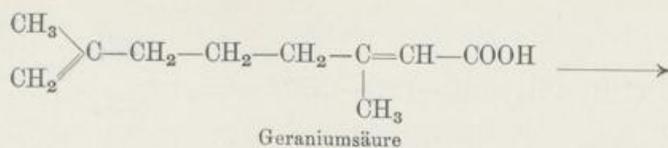


Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Dihydroxycitronellsäure¹⁾, bei Weiterführung der Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Aceton und β -Methyladipinsäure gebildet:

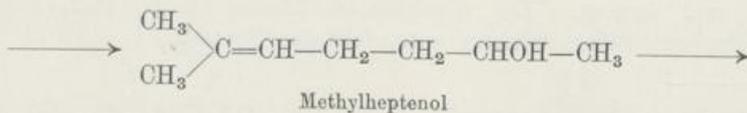
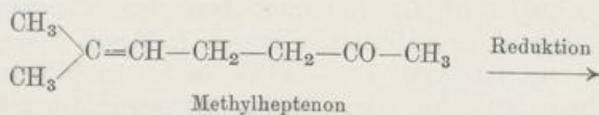


Synthetisch wird Citronellal gewonnen durch Oxydation des Citronellols (s. S. 197), sowie aus der Geraniumsäure durch Reduktion mit Amylalkohol und Natrium zur Citronellsäure und Destillation des Baryumsalzes derselben mit Ameisensäurem Baryt im Vakuum:

¹⁾ Semmler, B. 26 (1893) 2257.



*Methylheptonon*¹⁾, C₈H₁₄O (Methylhexylenketon), ist eine farblose, nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, welche bei 173—174° siedet. Mit Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure verbindet es sich zu fruchtartig riechenden Ölen²⁾, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wird es in Methylheptenol übergeführt³⁾. Dieses lagert beim Schütteln mit Schwefelsäure ein Molekül Wasser an⁴⁾, aus diesem Anlagerungsprodukt entsteht durch Wasserabspaltung ein cyklisches Oxyd:



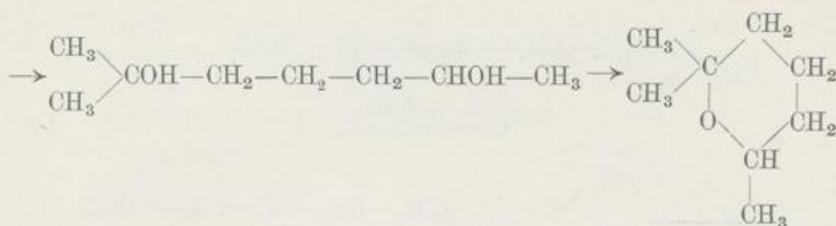
¹⁾ Schimmel & Cie., 1902, II, 35.

²⁾ Verley, Bull. soc. chin. III, 17 (1897) 175.

³⁾ Wallach, A. 275 (1893) 171.

⁴⁾ Rupe und Schlochoff, B. 38 (1905) 1498.

OH

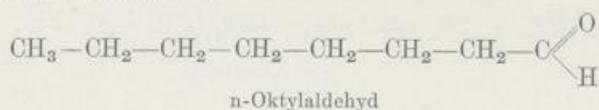


Mit Hydroxylamin bildet Methylheptenon ein Oxim¹⁾ (Sdp.₁₅ = 108—110°), mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (Sdp.₂₃ = 192—193°). Das Semicarbazon schmilzt bei 136—138°²⁾.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat³⁾ entsteht Aceton und Lävulinsäure.

Synthese des Methylheptenons siehe S. 214.

n-Oktylaldehyd, C₈H₁₆O, siedet unter 15 mm Druck bei 80—85°. Er besitzt die Konstitution:



Beim Schütteln mit Wasserstoffsperoxyd polymerisiert er sich zu einem festen Körper. Mit Hydroxylamin bildet er ein Oxim vom Schmelzpunkt 35°, mit Bisulfit eine kristallinische Bisulfitverbindung und mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure die Oktyl-β-Naphtocinchoninsäure vom Schmelzpunkt 234°. Durch Oxydation entsteht Caprylsäure.

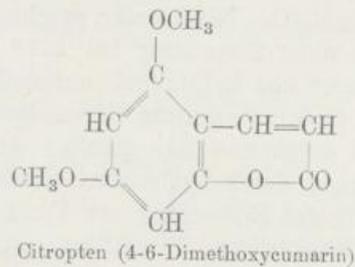
*Citropten*⁴⁾, C₁₁H₁₀O₄ (Citronenölstearopten, Citronenkampfer, Citrapten, Limettin), kristallisiert in langen, farblosen, sublimierbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 146—147°. Es ist in heißem Wasser, Äther und Petroläther nur wenig löslich, leichter in Alkohol, Chloroform und Aceton. Die alkoholische Lösung zeigt blau-violette Fluorescenz. Seine Struktur entspricht der Formel:

¹⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. **118** (1894) 983, 1050; **121** (1895) 168; **122** (1896) 1422. Tiemann und Krüger, **B. 28** (1895) 2124.

²⁾ Wallach, **B. 28** (1895) 1957. Schimmel & Cie., Ber. **1905**, I, 40.

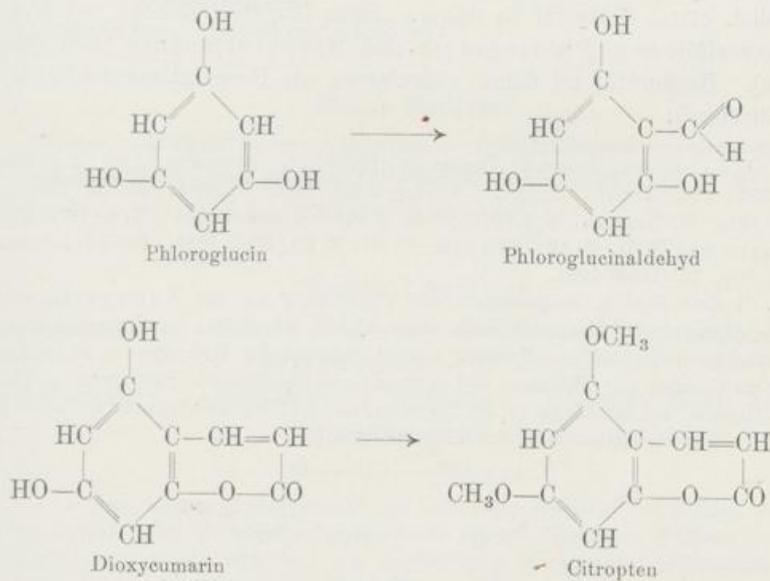
³⁾ Tiemann und Semmler, **B. 28** (1895) 2128.

⁴⁾ Brissenot, Journ. de Pharm. **1829**, 324. Schmidt, Arch. d. Pharm. **242** (1904) 288.



Es ist somit dem Dimethyl-Aesculetin und dem Dimethyldaphnetin isomer.

Synthetisch ist Citropten darstellbar durch Überführung von Phloroglucin¹⁾ in Phloroglucinaldehyd durch Blausäure und Chlorwasserstoff. Aus Phloroglucinaldehyd entsteht durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein Dioxyecumarin, welches bei der Methylierung mit Jodmethyl und Kalihydrat in Citropten übergeht:

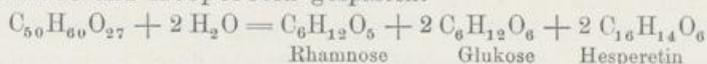


¹⁾ Phloroglucin wird u. a. dargestellt durch Schmelzen von Resorcin mit Atznatron oder aus Benzoltrisulfosäure durch die Kalischmelze.

Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

*Hesperidin*¹⁾, C₅₀H₆₀O₂₇, bildet weiße, geschmacklose, mikroskopische Nadeln, welche unter Zersetzung bei 251° schmelzen. Es ist wenig löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. In heißer Essigsäure ist es ziemlich leicht löslich. Von Ammoniak und verdünnten Ätz-Alkalien wird es leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Wird eine alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Schwefelsäure übersättigt, so tritt beim schwachen Erwärmen eine rote bis violette Färbung auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Hesperidin mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in Rot übergeht.

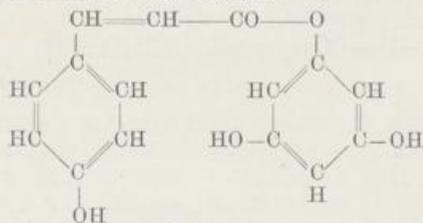
Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Hesperidin in Glukose, Rhamnose und Hesperetin gespalten:



Hesperetin, C₁₆H₁₄O₆, kristallisiert in weißen, glänzenden, süß schmeckenden Blättchen, welche unter Zersetzung bei 224—226° schmelzen. Hesperetin ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther. Beim längeren Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin und Hesperetinsäure (Isoferulasäure). Hesperetin ist daher aufzufassen als Hesperetinsäure-Phloroglucinester²⁾:

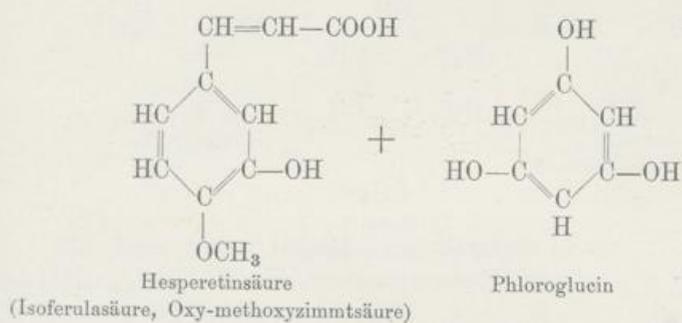
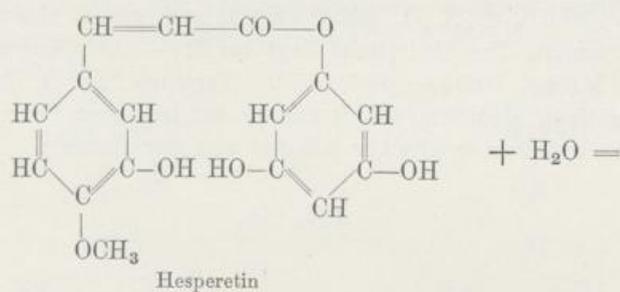
¹⁾ Lebreton, Journ. de Pharm. 14 (1828) 377. Brandes, Arch. d. Pharm. 27 (1828) 120. Dehn, Zeitsch. f. Chemie 1866, 103. Pfeffer, Botan. Zeitung 1874, 481. Hoffmann, B. 9 (1876) 685. Paternò und Briosi, B. 9 (1876) 250. Tiemann und Will, B. 14 (1881) 946. Will, B. 20 (1887) 1186. Perkin, Journ. chem. Soc. 73 (1898) 1031.

²⁾ Eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung ist das Naringenin, das Spaltungsprodukt des Naringins, eines, namentlich in den Blüten von *Citrus decumana* L. enthaltenen Glykosides. Naringin spaltet sich bei der Hydrolyse in Rhamnose (oder ein Gemisch von Rhamnose und Glukose) und Naringenin. Naringenin zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Phloroglucin und Paracumarsäure und ist daher als Paracumarsäureester des Phloroglucins



Naringenin

zu betrachten. (Will, B. 18 (1885) 1311; B. 20 (1887) 297, 1186.)



Folia Melissae.

Melissa officinalis L. — Labiatae — Stachydoideae — Melissinae.

Bestandteile: Ätherisches Öl¹⁾ [enthält: Citronellal (s. S. 216), Citral²⁾ (s. S. 209)].

Radix Levistici.

Levisticum officinale Koch. — Umbelliferae — Apioideae —
Pencedaneae — Angelicinae.

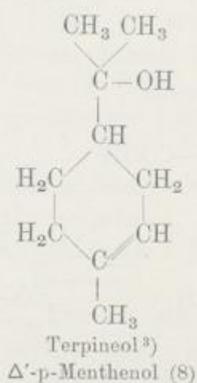
Bestandteile³⁾: Ätherisches Öl [enthält: d-Terpineol], Harz, Zucker, Apfelsäure (s. S. 25).

¹⁾ Das Melissenöl des Handels ist kein reines Destillat der Melisse, sondern entweder ein über Melissenkraut destilliertes Zitronenöl (*Oleum Melissae citratum*) oder Citronellol oder aber nur ein fraktioniertes Zitronenöl. (Gildemeister und Hoffmann, *Die ätherischen Öle*, S. 806.)

²⁾ Semmler, *B.* 24 (1891) 209. Schimmel & Cie., *Ber.* 1894 II 37; 1895 II 58.

³⁾ Schimmel & Cie., *Ber.* 1897 I 27, II 9. Braun, *Arch. d. Pharm.* 235 (1897) 2, 18.

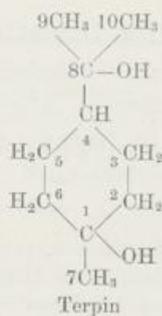
— *Terpineol*¹⁾, C₁₀H₁₈O, bildet eine kristallinische Masse, welche bei 35° schmilzt. Der Siedepunkt liegt bei 217—218°. Das spezifische Gewicht beträgt 0,938—0,940 (15°). *Terpineol* ist in den beiden optisch aktiven Modifikationen²⁾ und in der inaktiven Form bekannt. Es ist ein tertiärer, cyclischer Alkohol von der Formel:



¹⁾ Deville, A. 71 (1849) 351. Flawitzky, B. 12 (1879) 1406. 2354; 20 (1887) 1956. Tilden, B. 12 (1879) 848. Wallach, A. 230 (1885) 247, 264, 271. Stephan und Helle, B. 35 (1902) 2147.

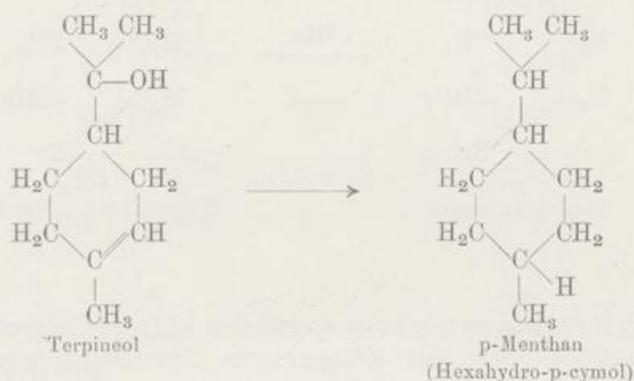
²⁾ Die höchste Rechtsdrehung (Pomeranzenschalenöl, Stephan, J. prakt. Chem. [2] 66 467) = + 95° 9'; die höchste Linksdrehung (Linaloöl) = - 27° 20'.

³⁾ Als *Terpineole* bezeichnet man tertiäre Alkohole, welche sich vom *Terpin* bzw. *Terpinhydrat* ableiten (vgl. Semmler, Die äther. Öle III 163):

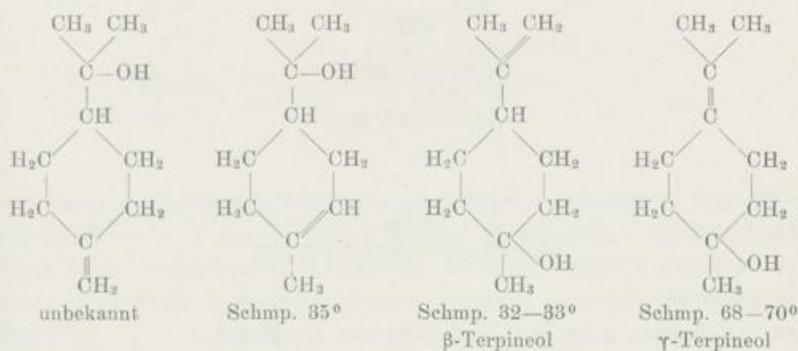


Von den, durch Wasseraustritt entstandenen *Terpineolen* ist nur das *Terpineol* vom Schmelzpunkt 35° in der Natur aufgefunden worden. Andere *Terpineole* (Schmelzpunkt 32—33° und Schmelzpunkt 68—70°) wurden künstlich dargestellt:

Durch Erhitzen mit reduziertem Nickel im Wasserstoffstrom auf höhere Temperatur läßt sich Terpeneol zu p-Menthan (Hexahydro-p-cymol) reduzieren¹⁾:



Mit Brom bildet Terpeneol ein flüssiges Dibromid²⁾, das durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure in ein Tribromid³⁾ (Tribrom-1-2-8-p-Menthan) übergeht:

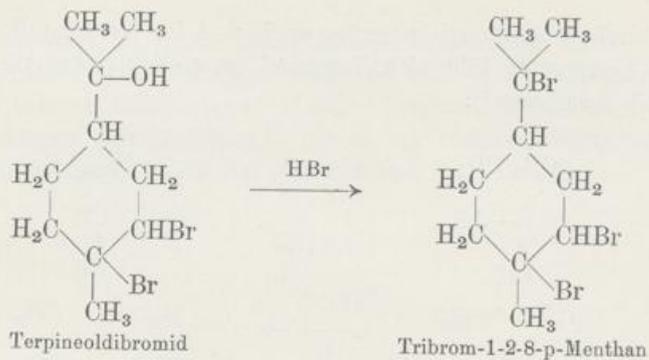


Das Handelsprodukt „flüssiges Terpeneol“ ist ein Gemenge, in welchem festes Terpeneol vom Schmelzpunkt 35° vorwiegt. Es wird durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat dargestellt und in der Parfümerie als „Fliegergeruch“ verwendet. Über den Gehalt des flüssigen Terpeneols an Terpinenol (s. S. 235) vgl. Wallach, A. 352 (1907) 218.

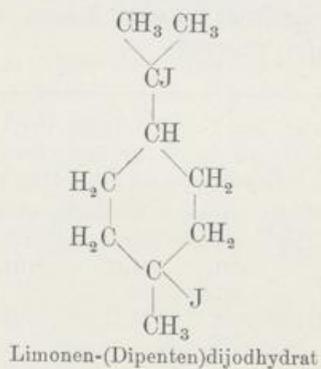
¹⁾ Haller und Martine, Compt. rend. 140 (1895) 1298.

²⁾ Wallach, A. 277 (1893) 113.

³⁾ Baeyer, B. 27 (1897) 440.



Mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen i-Limonenhalogenhydrate. Das durch Schütteln mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure sich bildende Dijodhydrat¹⁾ vom Schmelzpunkt 77°



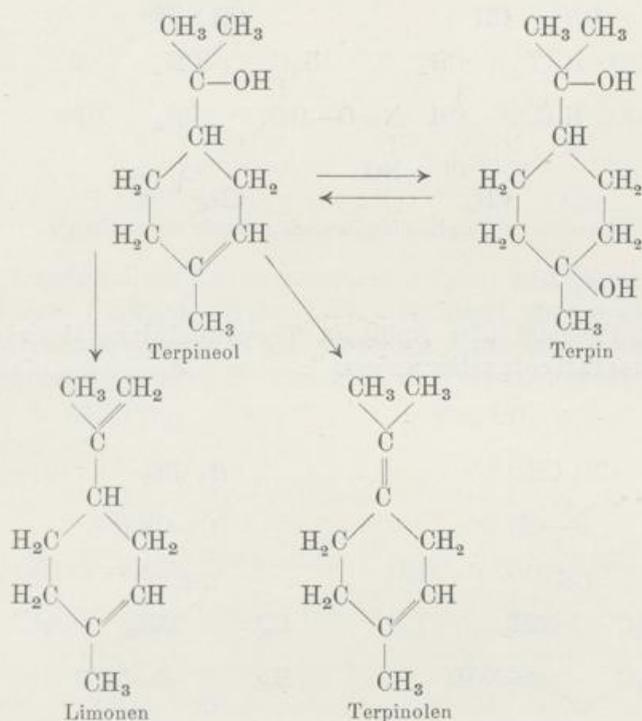
eignet sich zum schnellen Nachweis von Terpeneol.

Verdünnte Säuren wirken auf Terpeneol wasseranlagernd. Es entsteht Terpin, bzw. Terpinhydrat²⁾. Bei längerer Einwirkung der Säuren findet eine Rückbildung statt, so daß wieder Terpeneol

¹⁾ Wallach, A. 230 (1885) 264.

²⁾ Tiemann und Schmidt, B. 28 (1895) 1781.

oder durch weitere Wasserabspaltung aus demselben i-Limonen oder Terpinolen gebildet wird¹⁾.

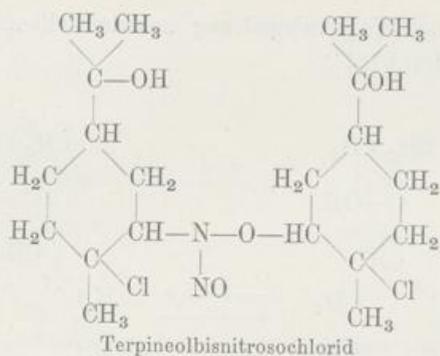


Durch Kaliumbisulfat, Phosphorsäure, Oxalsäure, wasserfreie Ameisensäure wird aus Terpeneol Wasser abgespalten. Kaliumbisulfat bildet dabei hauptsächlich i-Limonen, durch die andern Agentien entsteht namentlich Terpinolen neben geringen Mengen Terpinen und Cineol²⁾.

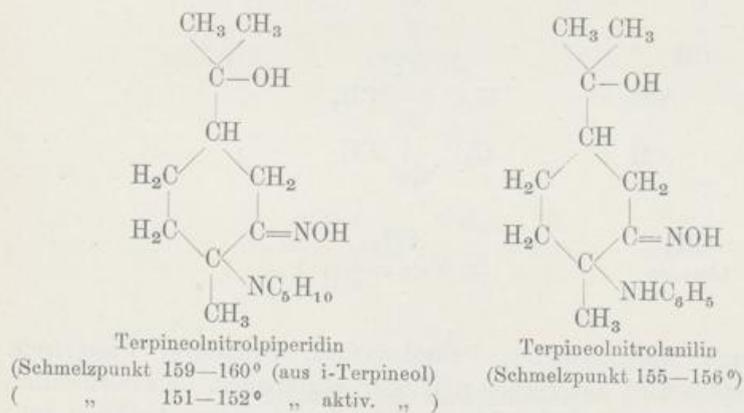
Durch Einwirkung von Äthylnitrit und einem Gemisch von Salzsäure und Eisessig auf eine abgekühlte Lösung von Terpeneol in Eisessig entsteht Terpeneolbisnitrosochlorid,

¹⁾ Wallach, A. 230 (1885) 225.

²⁾ Wallach, A. 275 (1893) 104; A. 291 (1896) 361. Baeyer, B. 27 (1894) 417.



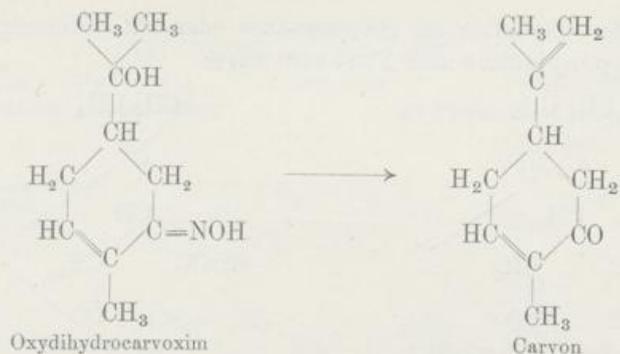
das sich mit Piperidin oder Anilin in Terpeneolnitrolpiperidin bzw. Terpeneolnitrolanilin umsetzt¹⁾:



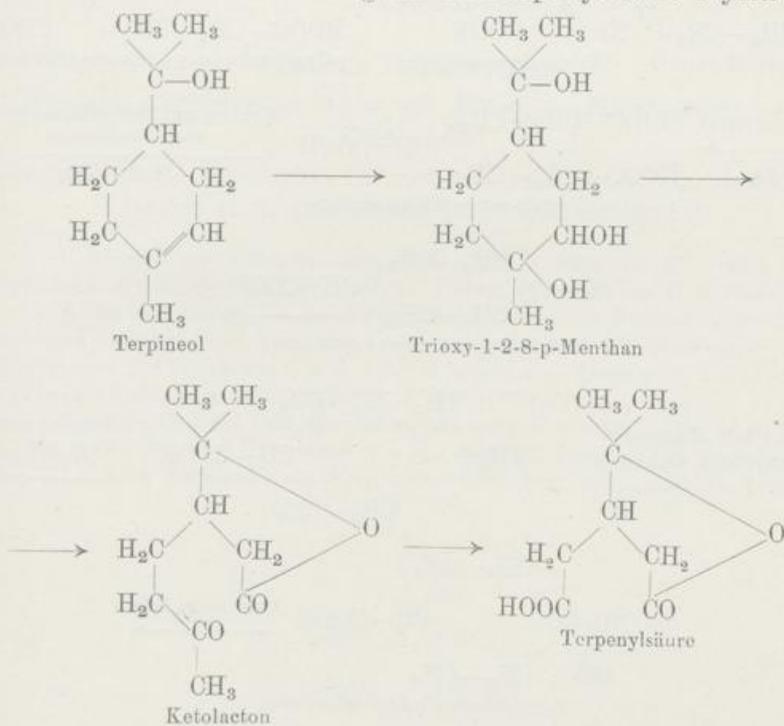
Durch Natriummethylat wird aus dem Terpeneolnitrosochlorid Oxy-Dihydrocarvoxim gebildet, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in inaktives Carvon übergeht²⁾:

¹⁾ Wallach, A. 277 (1893) 120.

²⁾ Wallach, B. 28 (1895) 1774; A. 291 (1896) 347.



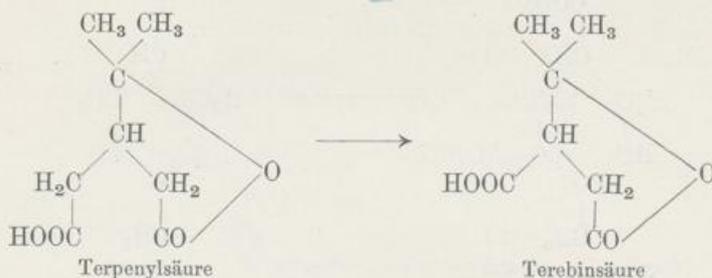
Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert zunächst einen Alkohol der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (Trioxy-1-2-8-p-Menthan), der bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in ein Ketolacton übergeführt wird¹⁾. Dieses Ketolacton wird durch Permanganat zu Terpenylsäure oxydiert²⁾:



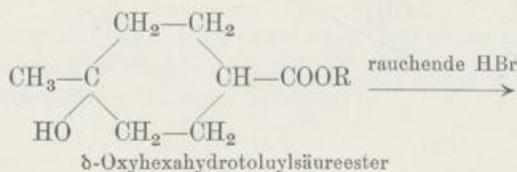
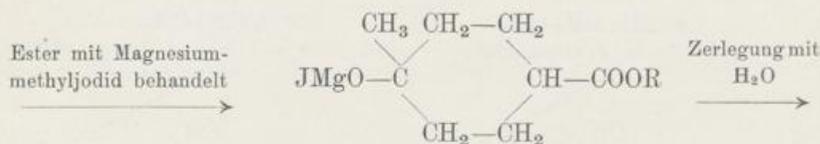
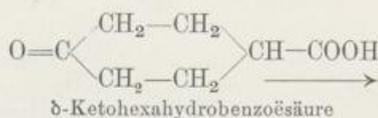
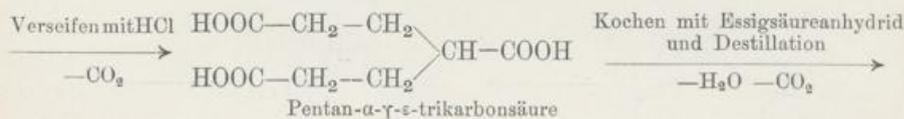
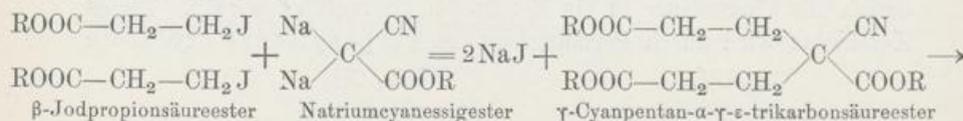
¹⁾ Wallach, A. 275 (1893) 151.

²⁾ Wallach, A. 277 (1893) 118.

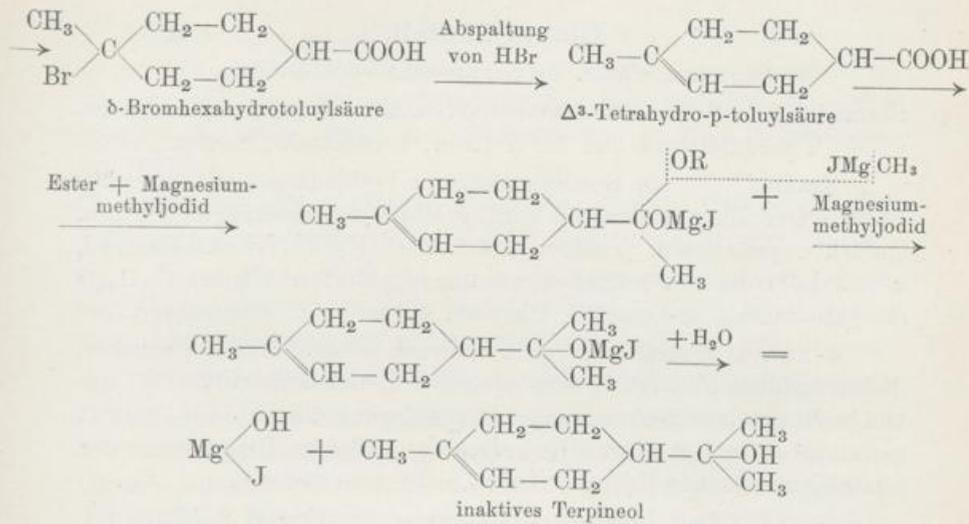
Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure entstehen Terpenylsäure und Terebinsäure:



Inaktives Terpeneol ist nach folgenden Reaktionen synthetisch dargestellt worden¹⁾:



¹⁾ Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 654. Vgl. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, p. 124.



Fructus Cardamomi.

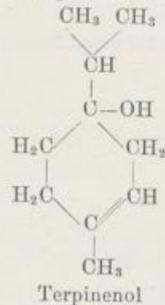
Elettaria Cardamomum *White* und *Maton*. — Zingiberaceae —
Zingibereae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl²⁾ [enthält d-Terpeneol³⁾ (s. S. 228),
Limonen (s. S. 199), Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.)].

¹⁾ Dumas und Pélégot, *Ann. et de Chim. u. Phys.* II, 57 (1834) 335.
Schimmel & Cie., *Ber.* 1897, I, 48, II, 8. Parry, *Pharm. Journ.* II, 9 (1899) 105.

²⁾ Das Cardamomen-Öl des Handels wird nicht von den Malabar-Cardamomen gewonnen, sondern von den langen Ceylon-Cardamomen (Gildemeister und Hoffmann, *Die ätherischen Öle*, S. 409); es enthält u. a. Terpinen, Terpeneol, Sabinen (Wallach, *A.* 350 (1906) 168, *A.* 357 (1907) 77).

Das Terpeneol des Cardamomenöles wird nach Wallach (*A.* 356 (1907) 206; *A.* 362 (1908) 261) zum Unterschied von den, aus dem gewöhnlichen Terpinhydrat sich ableitenden Terpeneolen als Terpinenol bezeichnet und besitzt die Formel:



³⁾ Das Terpeneol ist zum Teil als Formiat und Acetat vorhanden.

Oleum Santali.

Santalum album. — Santalaceae — Osyrideae.

Bestandteile¹⁾: Santalol, α -Santalen, β -Santalen, Santalon, Santalsäure, Teresantalsäure und deren Ester, Teresantalol, Santen.

*Santalol*²⁾ ist ein Gemisch mehrerer Verbindungen alkoholischer Natur. Der Hauptbestandteil wird gebildet von einem tricyklischen, einfach ungesättigten, primären Alkohol, $C_{15}H_{24}O$ (Tricyklo-Santalol, α -Santalol?), daneben kommt ein zweiter bicyklischer Alkohol, $C_{15}H_{24}O$ (Bicyklo-Santalol, β -Santalol), mit zwei doppelten Bindungen vor.

α -Santalol stellt eine ganz schwach sandelholzartig riechende, dicke, farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,977 (15°) dar und besitzt geringe Rechtsdrehung. Der Siedepunkt liegt bei 301—302°C. β -Santalol besitzt starke Linksdrehung. Welche Ringsysteme den Santalolen zugrunde liegen, ist noch nicht entschieden³⁾.

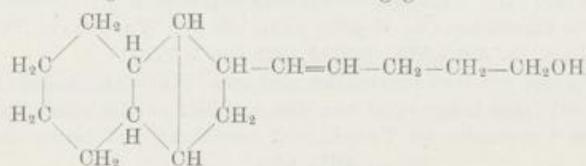
α - und β -Santalen sind Sesquiterpene der Formel $C_{15}H_{24}$.

α -Santalen siedet unter 9 mm Druck bei 118—120°, β -Santalen bei 125—127°. Die Santalene sind linksdrehend und liefern dieselben Abbauprodukte wie die Santalole, gehören demnach in dasselbe tricyklische bzw. bicyklische System⁴⁾.

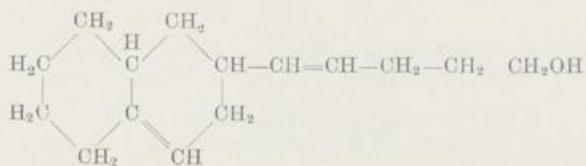
¹⁾ v. Soden, Arch. d. Pharmac. 238 (1900) 353. Müller, Arch. d. Pharmac. 238 (1900) 366. Semmler, B. 40 (1907) 1120. Semmler und Bode, B. 40 (1907) 1124.

²⁾ Semmler, B. 41 (1908) 1488.

³⁾ Legt man ein Naphthalinsystem zugrunde, so können die Umsetzungen der Santalole mit folgenden Formeln in Einklang gebracht werden:



Tricyklo-Santalol (Santalol- α ?)



Bicyklo-Santalol (Santalol- β ?)

Semmler, B. 40 (1907) 1123.

⁴⁾ Semmler, B. 40 (1907) 3321.

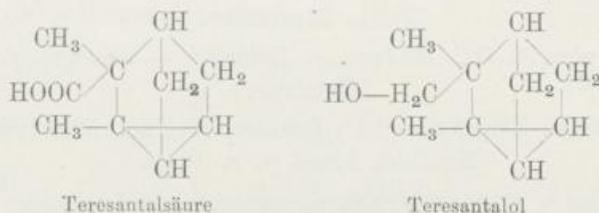
Santalon, $C_{11}H_{16}O$, ist ein, bei $214-215^{\circ}$ (bzw. $88-89^{\circ}$ bei 15 mm Druck) siedendes Keton, dessen Geruch an Kampfer und Thujon erinnert. Es ist linksdrehend. Das Oxim $C_{11}H_{16}=NOH$ schmilzt bei $74,5-75,5^{\circ}$, das Semicarbazon $C_{11}H_{16}=N-NHCONH_2$ bei 175° ¹⁾.

*Santalsäure*²⁾, $C_{15}H_{24}O_2$, bildet eine zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $210-220^{\circ}$ (bei 20 mm Druck).

*Teresantalsäure*²⁾, $C_{10}H_{14}O_2$, kristallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 157° . Sie destilliert unter 11 mm Druck bei ca. 150° ohne Zersetzung und bildet schwerlösliche Silber- und Bleisalze.

Durch Reduktion des Methylesters mit Natrium in Alkohol entsteht

Teresantalol, eine weiße Kristallmasse, die in haarfeinen bei 113° schmelzenden Nadeln sublimiert und intensiven, kampferähnlichen Geruch besitzt. Für die Konstitution der Teresantalsäure und des Teresantalols sind folgende Formeln in Betracht gezogen worden³⁾:



*Santen*⁴⁾, C_9H_{14} , siedet bei $139-140^{\circ}$ und besitzt das spezifische Gewicht von 0,8710 (15°). Der Geruch erinnert an Pinen und ist zugleich kampferartig. Mit Salzsäure, Nitrosylchlorid und salpetriger Säure entstehen feste Additionsprodukte.

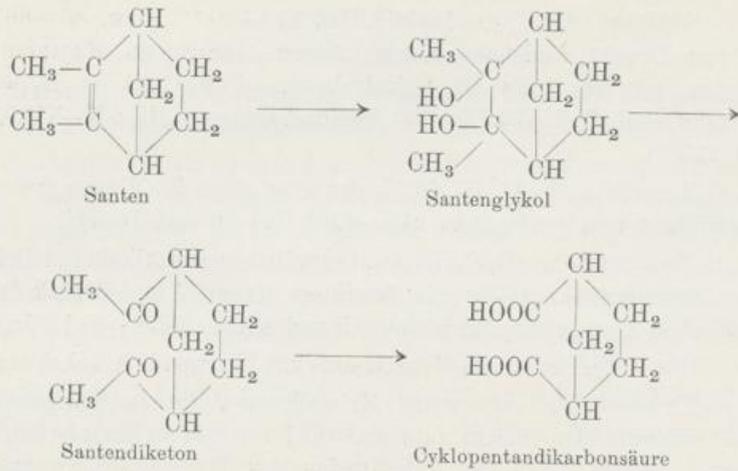
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert Santen ein Glykol, $C_9H_{16}O_2$, vom Schmelzpunkt 193° und geht bei weiterer Oxydation in ein Diketon, $C_9H_{14}O_2$, über. Dieses läßt sich durch alkalische Bromlösung zu einer Cyklopentandikarbonsäure oxydieren:

¹⁾ Außer dem Santalon ist noch ein zweites Keton, dessen Semicarbazon bei 224° schmilzt, gefunden worden. (Müller, Arch. d. Pharm. 233 (1900) 372.)

²⁾ Guerbet, Compt. rend. 130 417. Dieselbe Säure soll auch bei der Oxydation des Santalols mit Chromsäure entstehen.

³⁾ Semmler und Bartelt, B. 40 (1907) 3101, 4465.

⁴⁾ Semmler, B. 40 (1907) 4594. Semmler und Bartelt, B. 41 (1908) 125, 385, 866. Santen ist in verschiedenen Nadelölen als Vorlauf konstatiert worden. (Aschan, B. 40 (1907) 4918.)



Folia Menthae.

Mentha piperita (L.) *Hudson.* — Labiatae — Stachydoideae —
Menthinae.

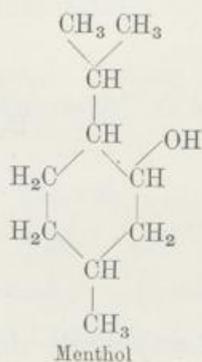
Bestandteile: Ätherisches Öl¹⁾ [enthält: Menthol, Menthylacetat,
Menthon, Pinen (s. S. 164)].

— *Menthol*²⁾, C₁₀H₂₀O (Pfefferminzkampfer), kristallisiert in farblosen Nadeln, welche starken Pfefferminzgeruch und kühlenden Geschmack besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 42—43°, der Siedepunkt bei 211—213°. Menthol ist linksdrehend (in 20% iger alkoholischer Lösung beträgt [α]_D = — 49,3°). Es löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

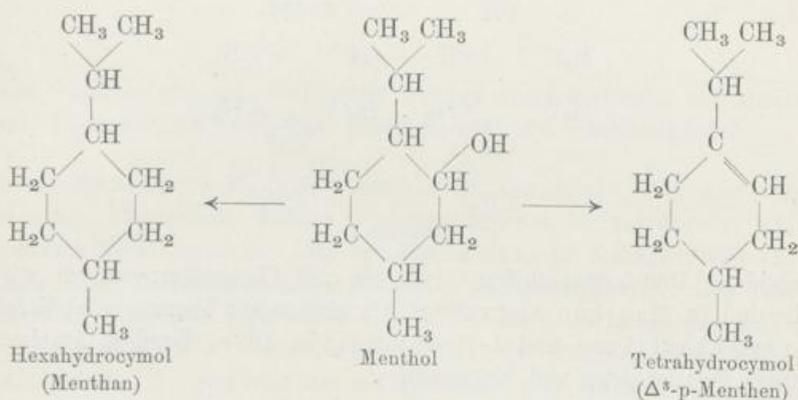
¹⁾ Im amerikanischen Pfefferminzöl ist außer Menthol, Menthylestern und Menthon nachgewiesen worden: Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Essigsäure, Isovaleriansäure, Pinen, Phellandren, Cineol, l-Limonen, Cadinen, Amylalkohol, Dimethylsulfid. (Power und Kleber, *Arch. d. Pharm.* 232 (1894) 639.) Das Krauseminzöl enthält l-Carvon, l-Linalool, Cineol, l-Limonen. Schimmel & Cie., *Ber.* 1898, I, 28. Über japanische Pfefferminze siehe Naojiro Inouye, *Anhang zu Schimmel & Cie., Ber.* 1908, II.

²⁾ Dumas, *A.* 6 (1833) 252. Blanchet und Sell, *A.* 6 (1833) 293. Walter, *A.* 28 (1838) 312; 32 (1839) 288. Oppenheim, *A.* 120 (1861) 350. Beckett und Wright, *Jahresb.* 1876, 397. Moriya, *B.* 14 (1881) 1110. Atkinson und Yoshida, *B.* 15 (1882) Ref. 944. *Journ. of the Chem. Soc.* 41 (1882) 49.

Menthol ist ein gesättigter sekundärer Alkohol von der Formel:



Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht es über in Hexahydrocymol¹⁾, durch wasserabspaltende Mittel wird Tetrahydrocymol²⁾ (Δ^3 -p-Menthen) gebildet:



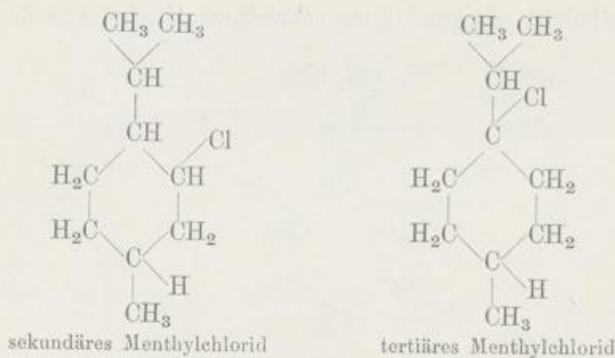
Beim Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250—280° entsteht p-Cymol³⁾. Salzsäure oder Phosphorpentachlorid führt Menthol über in Menthylchloride⁴⁾:

¹⁾ Berkenheim, *B.* 25 (1892) 688.

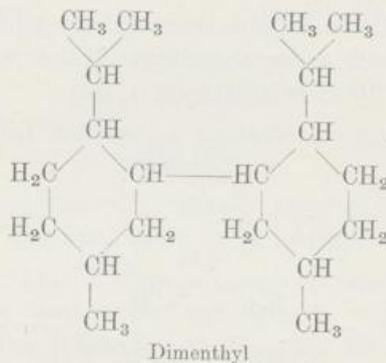
²⁾ Beckmann, *A.* 250 (1889) 358. Sicker und Kremers, *Chem. Centralbl.* 1. 92, II, 479. Urban und Kremers, *Chem. Centralbl.* 1894, II 239.

³⁾ Brühl, *B.* 24 (1891) 3374.

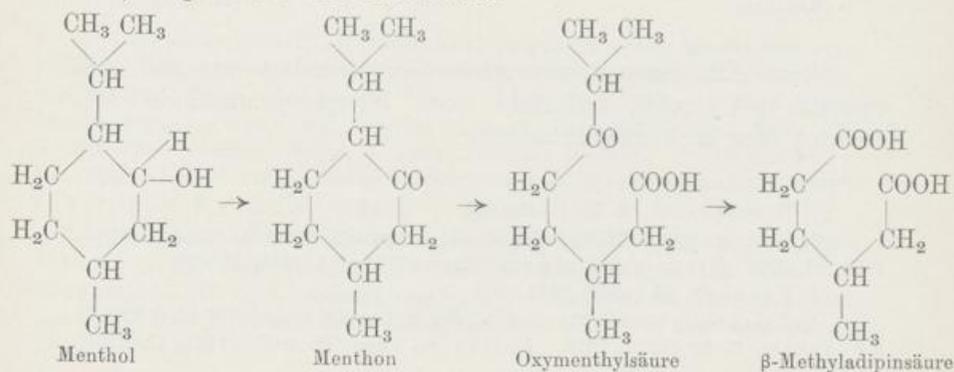
⁴⁾ Kondakow und Lutschinin, *Journ. f. prakt. Chemie* [2] 60 (1899) 257. Kondakow, *B.* 28 (1895) 1618. Kursanow, *Chem. Centralbl.* 1901, II, 346.



Aus dem sekundären Menthylchlorid wird durch Einwirkung von Natrium Dimethyl

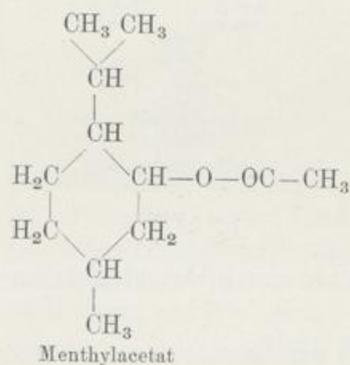


gebildet. Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Menthol in Menthon übergeführt, Oxydation mit Permanganat liefert Oxymethylsäure und β -Methyladipinsäure, daneben Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure:



Synthetisch wird Menthol gewonnen durch Reduktion des Menthons mit Natrium und Äther¹⁾.

— *Menthylacetat*, $C_{12}H_{22}O_2$ ²⁾, siedet bei 227—228°, riecht pfefferminzähnlich und ist linksdrehend. Es besitzt die Konstitution



und kann synthetisch dargestellt werden durch Erhitzen von Menthol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler.

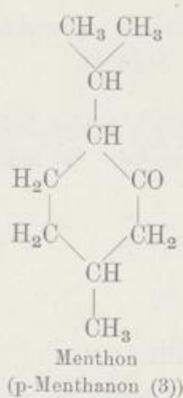
— *Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, ist eine leicht bewegliche, bei 206—208° siedende Flüssigkeit, welche Pfefferminzgeruch besitzt und im Kältemisch nicht erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,896 (20°). Man kennt l-Menthon und d-Menthon (d-Isomenthon)³⁾. Die beiden Menthone wandeln sich leicht ineinander um⁴⁾, sie sind, wie sich aus den physikalischen Eigenschaften der Oxime ergibt, nicht optische Antipoden. Die Konstitution des Menthons wird durch das Formelbild

¹⁾ Beckmann, **A. 250** (1889) 352. D. R. P. 42458.

²⁾ Charabot und Hébert, *Compt. rend.* **136** (1903) 1009. *Bull. soc. chim.* **III**, **29**, 612, 698. Kishner, *Journ. der russ. physiko-chem. Gesellsch.* **27** (1897) 470. Tschugaeff, **B. 31** (1898) 364.

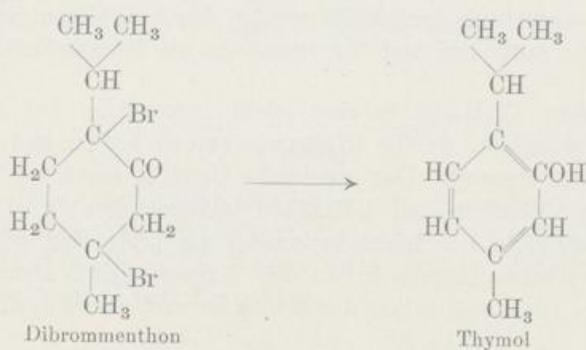
³⁾ Aus russischem Pfefferminzöl wurde Menthon isoliert, welches die Drehung $[\alpha]_D = + 8,04^\circ$ zeigte (Andres und Andrejeff, **B. 24** (1891) Ref. 560; **B. 25** (1892) Ref. 602). Für Menthon aus Buccublätteröl beträgt $[\alpha]_D = - 16^\circ 6$ (Kondakow und Bachtshiew, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] **63** (1901) 69).

⁴⁾ Durch Behandlung mit Schwefelsäure geht l-Menthon in die rechtsdrehende Modifikation über (Beckmann, **A. 250** (1899) 334).



ausgedrückt ¹⁾.

Durch Einwirkung von Brom auf Menthon in Chloroformlösung entsteht Dibrommenthon, welches durch Erhitzen mit Chinolin in Thymol übergeführt wird ²⁾:

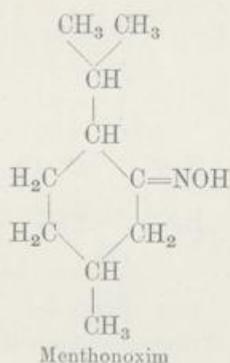


Mit Hydroxylamin vereinigt Menthon sich zu dem, bei 58—59° schmelzenden Menthonoxim ³⁾:

¹⁾ Semmler, B. 25 (1892) 3513.

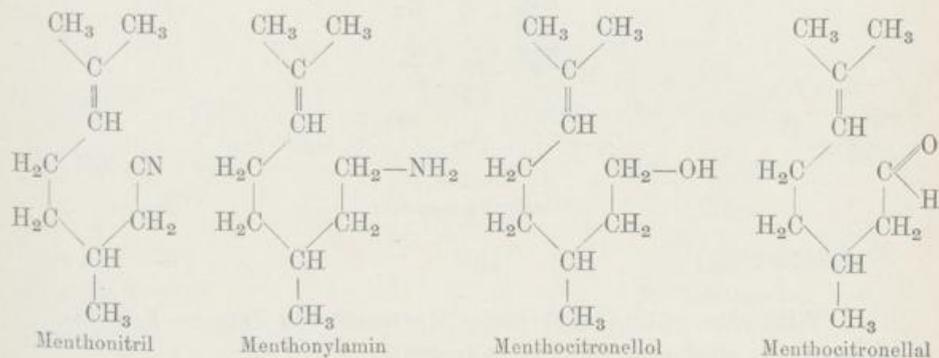
²⁾ Beckmann und Eickelberg, B. 29 (1896) 418.

³⁾ Beckmann, A. 250 (1888) 330. Wallach, A. 277 (1893) 157.



Durch Phosphorpentachlorid wird Menthonoxim zu Menthonisoxim isomerisiert¹⁾. Beim anhaltenden Erhitzen geht Menthonoxim unter Aufspaltung und Wasserentziehung in Menthonitril über, das beim Verseifen die ungesättigte Decylensäure (Menthonsäure) liefert.

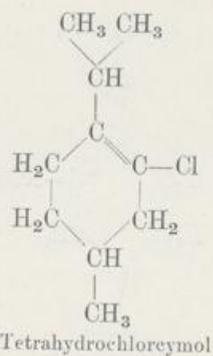
Durch Reduktion wird aus Menthonitril Menthonylamin gebildet, welches durch salpetrige Säure in Menthocitronellol übergeführt werden kann. Menthocitronellol liefert bei der Oxydation Menthocitronellal²⁾:



Durch Phosphorpentachlorid entsteht aus Menthon Dichlorhexahydrocymol, C₁₀H₁₈Cl₂, das durch Salzsäureabspaltung in Tetrahydrochlorcymol

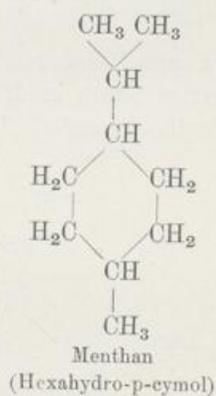
¹⁾ Beckmann und Mehrländer, B. 20 (1887) 1508; A. 289 (1896) 388. Wallach, A. 278 (1894) 304; A. 309 (1899) 1.

²⁾ Wallach, A. 296 (1897) 120.



übergeht¹⁾.

Durch vollständige Reduktion wird Menthon in Menthan



übergeführt²⁾.

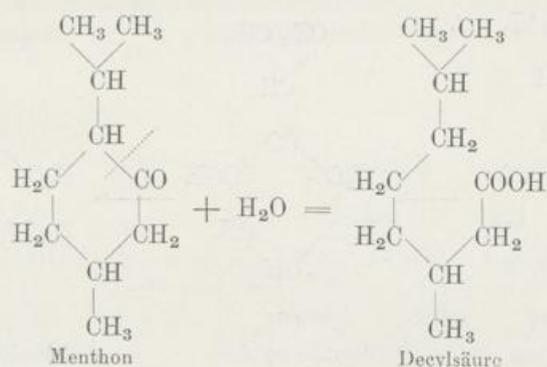
Wird eine wäßrig-alkoholische Menthonlösung längere Zeit be-
lichtet³⁾, so wird das Menthon hydrolysiert:

¹⁾ Berkenheim, **B. 25** (1892) 686. Jünger und Klages, **B. 29** (1896) 314.

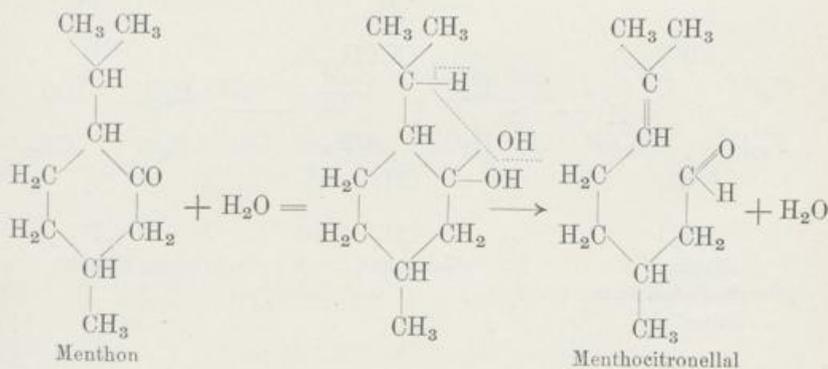
²⁾ Beckmann, **A. 250** (1889) 352; **B. 21** (1888) Ref. 321.

Bei der Reduktion des Menthons in indifferenten Lösungsmitteln mit Natrium entsteht Menthonpinakon (C₂₀H₃₈O₂), glasglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 94°. (Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **55**, 22.)

³⁾ Ciamician und Silber, **B. 40** (1907) 2419.

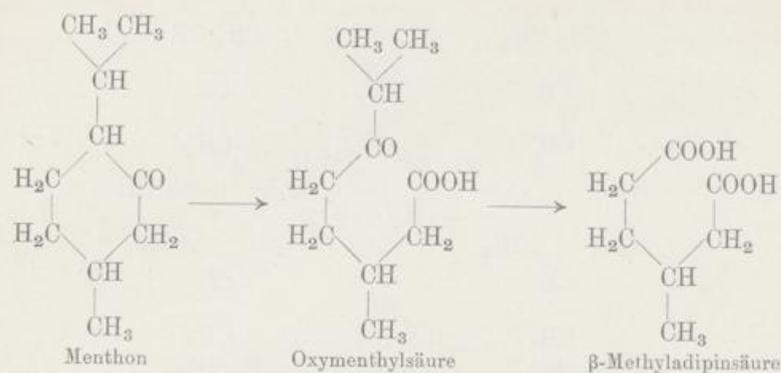


Gleichzeitig entsteht ein Aldehyd vom Siedepunkt 195°, der wahrscheinlich identisch ist mit Menthocitronellal (s. S. 243). Möglicherweise erfolgt unter der Einwirkung des Lichtes zuerst eine Wasseranlagerung und hierauf eine Wasserabspaltung, die folgendermaßen formuliert werden kann:

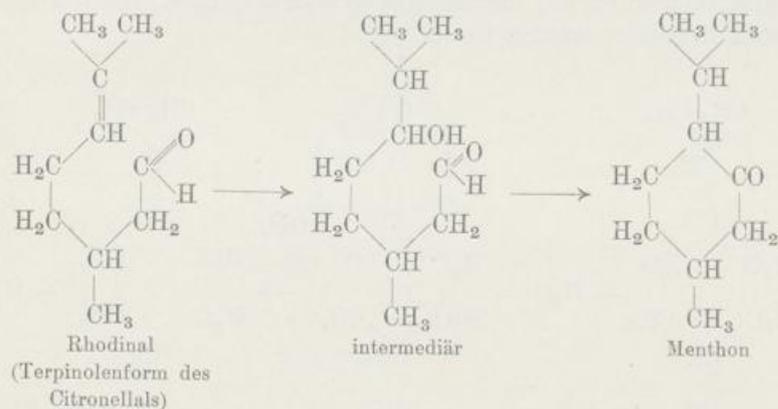


Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht β -Methyladipinsäure, als Zwischenprodukt wird dabei Oxymenthylsäure gebildet¹⁾:

¹⁾ Arth, Ann. chim. und phys. [6] 7 (1886) 433. Manasse und Rupe, B. 27 (1894) 1820. Beckmann und Mehrländer, A. 289 (1896) 367. Markownikow, Chem. Centralbl. 1903, II, 288.



Synthetisch kann Menthon dargestellt werden durch Oxydation des Menthols¹⁾ (s. S. 240), ferner aus Citronellal (Rhodinal) (s. S. 216) durch Erwärmen des Oxims mit Essigsäureanhydrid²⁾:



Eine vollständige Synthese des i-Menthons gelingt³⁾ durch Kondensation von β -Methylpimelinsäureester⁴⁾ mit Natrium und Alkohol

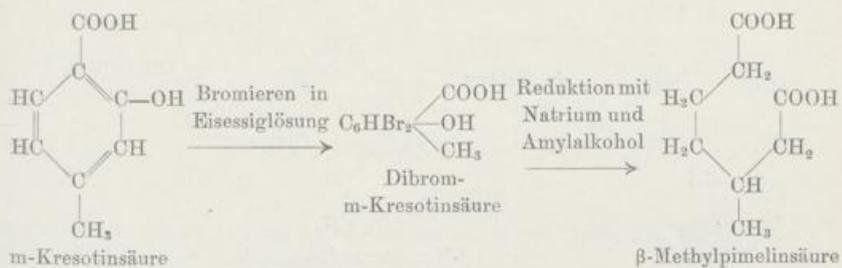
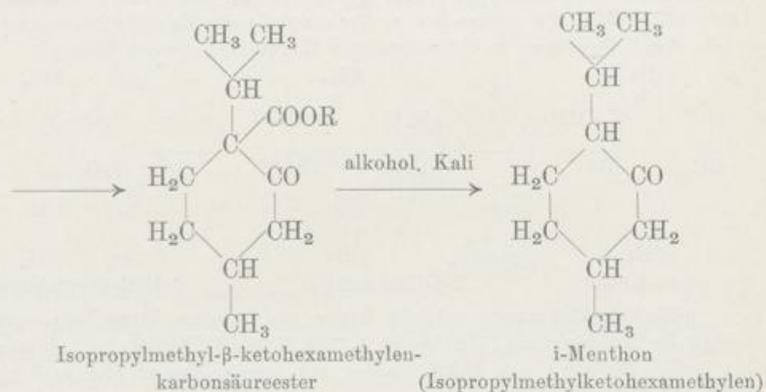
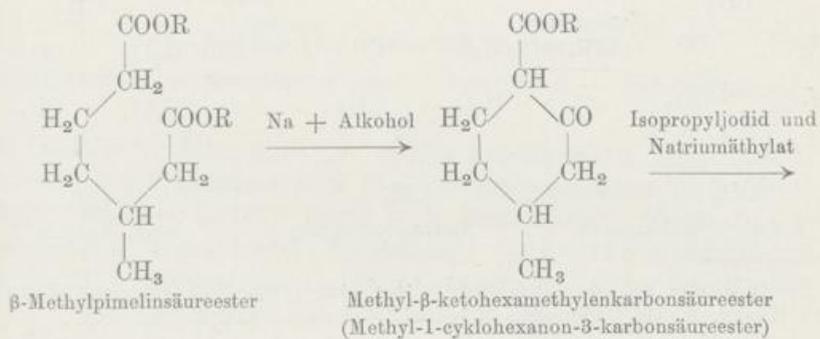
¹⁾ Beckmann, A. 289 (1896) 362; 250 (1888) 322.

²⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122 (1896) 737. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 23 (1900) 458.

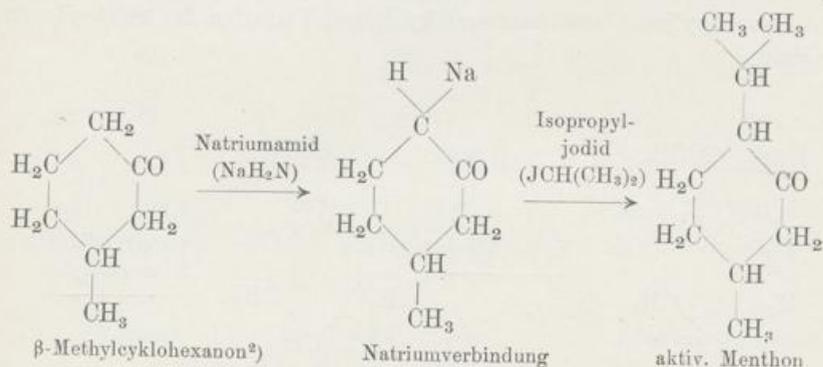
³⁾ Einhorn und Klages, B. 34 (1901) 3793.

⁴⁾ β -Methylpimelinsäure entsteht nach folgenden Reaktionen (Einhorn und Ehret, A. 295 (1897) 179):

zu Methyl- β -ketoexamethylenkarbonsäureester, Behandlung desselben mit Isopropyljodid und Natriumäthylat und Verseifen des entstandenen Esters:

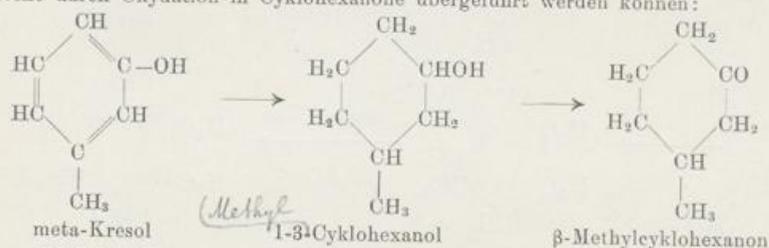


Aktives Menthon ist nach folgenden Reaktionen erhalten worden¹⁾:

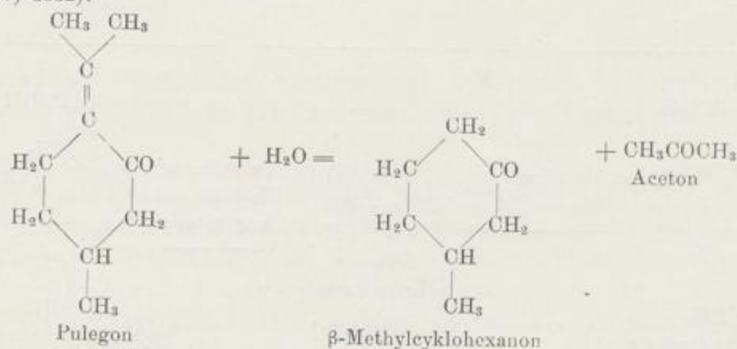


¹⁾ Haller und Martine, Compt. rend. **140** (1905) 130, vgl. auch Kötze und Hesse, **A. 342** (1905) 306. Kötze und Schwarz, **A. 357** (1907) 209.

²⁾ Cyclohexanone werden erhalten durch Einwirkung von Wasserstoff, bei Gegenwart von Nickelschwamm, auf einwertige Phenole. Aus Phenol entsteht z. B. Cyclohexanon (Sabatier und Senderens, Compt. rend. **137** (1903) 1025; **138** (1904) 457, 1257). Es werden bei der Reaktion gleichzeitig Cyclohexanole gebildet, welche durch Oxydation in Cyclohexanone übergeführt werden können:



β-Methylcyklohexanon entsteht ferner aus Pulegon durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure (Wallach, **A. 289** (1896) 337) oder durch Eintragen in eine heiße Mischung von Schwefelsäure mit wenig Wasser (Zelinsky, **B. 30** (1897) 1532):



Rhizoma Zedoariae.

Curcuma Zedoaria Roscoe. — Zingiberaceae — Hedychieae.

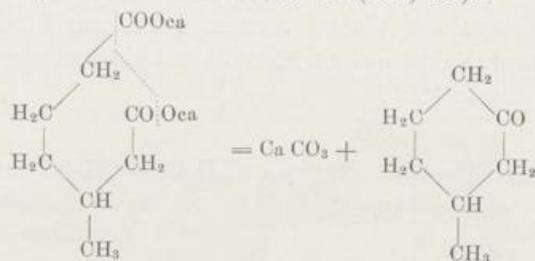
Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält Sesquiterpenalkohole²⁾ bzw. deren Ester, Cineol (s. b. Fol. Eucalypti)].

Cortex Cinnamomi zeylanici.

Cinnamomum zeylanicum Breyne. — Lauraceae — Perseoideae — Cinnamomeae.

Bestandteile³⁾: Ätherisches Öl [enthält Zimmtaldehyd, Eugenol (s. b. Caryophylli), Phellandren (s. S. 181), Methyl-n-amylketon (s. b. Caryophylli), Pinen (s. S. 164), Cymol (s. b. Frct. Ajowan), Furfurol (s. b. Caryophylli), Benzaldehyd, Nonylaldehyd (s. S. 198), Cuminaldehyd (s. S. 257), Linalool (s. S. 186), Caryophyllen (s. b. Caryophylli), Hydrozimmtaldehyd, Linalylisobutyrat⁴⁾].

Inaktives β -Methylecyclohexanon entsteht durch Destillation von β -Methylpimelinsäure mit Kalk (Einhorn und Ehret, A. 295 (1897) 181):

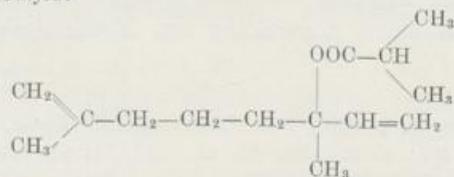


¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1890 II 53.

²⁾ Als Sesquiterpenalkohole bezeichnet man hydriert-cyclische Alkohole, welche 15 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Sie zeichnen sich zum Teil durch großes Kristallisationsvermögen aus (Sesquiterpenkampfer), zum Teil sind es Flüssigkeiten. Sie sind meist optisch aktiv und spalten leicht Wasser ab.

³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1902 I 65. Aus dem Ceylonzimmtöl scheidet sich zuweilen Zimmtsäure aus.

⁴⁾ Linalylisobutyrat

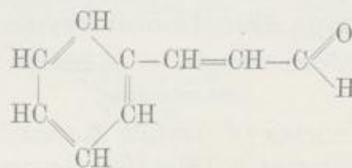


wurde nicht als solches isoliert, seine Anwesenheit wurde durch die, bei der Verseifung gebildete Säure nachgewiesen.

flüchtiges

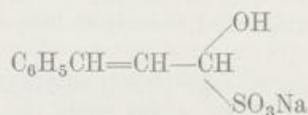
— Zimmtaldehyd¹⁾, C₉H₈O (Phenylacrolein), ist ein farbloses, zimmt-ähnlich riechendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das, unter teilweiser Zersetzung, bei 245—247° siedet (Siedepunkt bei 20 mm = 128—130°) und bei —7,5° erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 1,05 (15°).

Zimmtaldehyd besitzt die Konstitution:

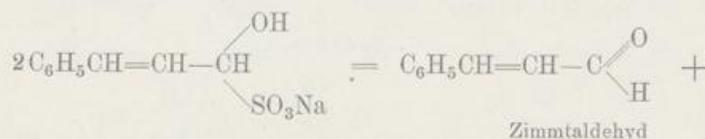


Zimmtaldehyd

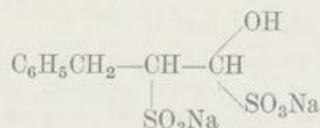
Mit Natriumbisulfit²⁾ bildet er eine schwer lösliche Doppelverbindung,



welche beim Kochen mit Wasser zerfällt, indem aus 2 Molekülen je ein Molekül Zimmtaldehyd und ein Molekül sulfozimmtaldehydschwefligsaures Natron entsteht³⁾:



Zimmtaldehyd



Sulfozimmtaldehydschwefligsaures Natrium

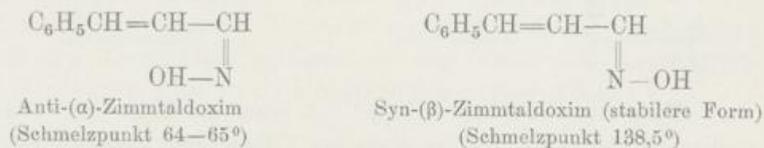
Sulfozimmtaldehydschwefligsaures Natrium ist in Wasser löslich und zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge oder mit Schwefelsäure. Es entsteht auch durch Einwirkung von überschüssigem Bisulfit auf Zimmtaldehyd.

¹⁾ Blanchet, A. 7 (1833) 163. Dumas und Péligot, Ann. d. chim. et d. phys. 57 (1834) 305; A. 12 (1834) 24; 13 (1835) 76; 14 (1835) 50.

²⁾ Bertagnini, A. 85 (1853) 275.

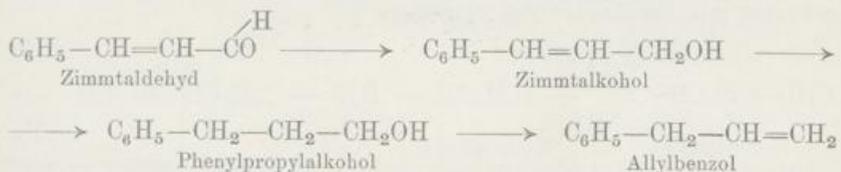
³⁾ Heusler, B. 24 (1894) 1805. Schimmel & Cie., Ber. 1890 I 13. Gildemeister und Hoffmann, Die äther. Öle, 506.

Hydroxylamin bildet mit Zimmtaldehyd kristallisierte, stereoisomere Oxime¹⁾:

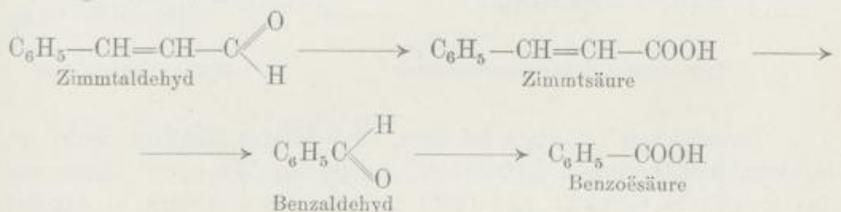


Mit Semicarbazid entsteht Zimmtaldehydsemicarbazon vom Schmelzpunkt 208°, mit Phenylhydrazin Zimmtaldehydphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 168°.

Durch Reduktion wird Zimmtaldehyd zunächst in Zimmtalkohol (Styron) übergeführt, bei weitergehender Reduktion entsteht Phenylpropylalkohol und schließlich Allylbenzol²⁾:



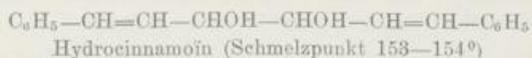
Durch Oxydation wird Zimmtsäure, Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet:



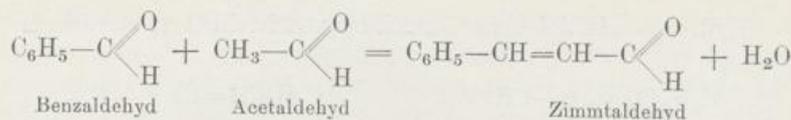
Synthetisch läßt sich Zimmtaldehyd darstellen durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd in Gegenwart von schwacher Natronlauge³⁾:

¹⁾ Bornemann, B. 19 (1886) 1512. Bamberger und Goldschmidt, B. 27 (1894) 3428.

²⁾ Rügheimer, A. 172 (1874) 122. Perkin, Journ. of the chem. Soc. 69 (1896) 1247. Bei der Reduktion von Zimmtaldehyd mit verkupferstem Zinkstaub in Alkohol entsteht, neben anderen Produkten, Hydrocinnamoïn (Thiele, B. 32 (1899) 1296):

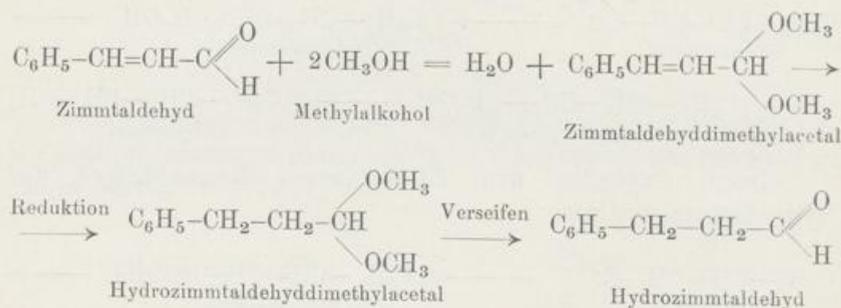


³⁾ Peine, B. 17 (1884) 2117.



Hydrozimmtaldehyd, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, ist eine, bei 221—224° (744 mm) siedende Flüssigkeit, welche einen an Flieder und Jasmin erinnernden Geruch besitzt. Das Oxim schmilzt bei 93—94°¹⁾, das Semicarbazon bei 131°²⁾.

Synthetisch entsteht Hydrozimmtaldehyd durch Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem und Ameisensaurem Calcium³⁾ oder durch Reduktion von Zimmtaldehyddimethylacetal mit Natrium und Alkohol und Verseifen des gebildeten Hydrozimmtaldehyddimethylacetals mit verdünnter Schwefelsäure⁴⁾:



*Benzaldehyd*⁵⁾, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, ist eine, nach bittern Mandeln riechende, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 179—180° siedet und das spezifische Gewicht 1,05 (15°) besitzt. Er löst sich in Alkohol und Äther leicht, in Wasser dagegen nur wenig; ammoniakalische Silberlösung wird unter Spiegelbildung reduziert.

1) Dollfuss, **B.** 26 (1893) 1971.

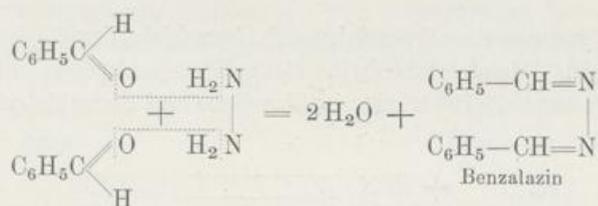
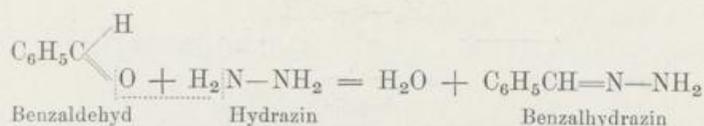
2) Walbaum und Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. [2] 66 (1902) 52.

3) Gerdeissen, **B.** 23 (1890) 1080.

4) E. Fischer und Hoffa, **B.** 31 (1898) 1989. Die Acetalisierung erfolgt durch Stehenlassen eines Gemisches vom Zimmtaldehyd und 1-prozentiger methylalkoholischer Salzsäure. Zimmtacetal ist ein farbloses Öl, dessen Geruch an denjenigen der Fruchtäther, aber nicht mehr an Zimmt erinnert. Beim Kochen mit sehr verdünnter wäßriger Salzsäure entsteht wieder Aldehyd.

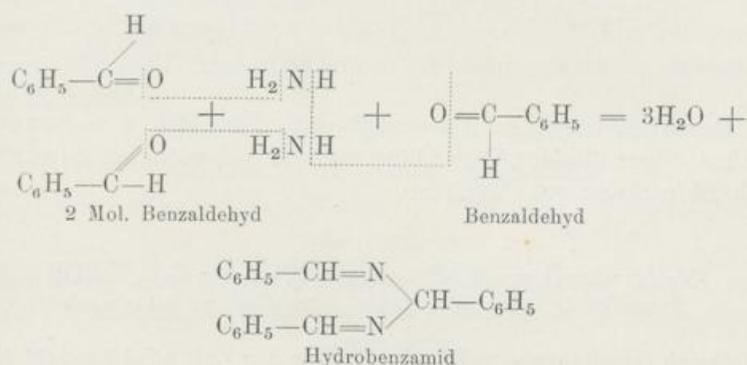
5) Wöhler und Liebig, **A.** 3 (1832) 249; **A.** 22 (1837) 1. Bertagnini **A.** 85 (1853) 183.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid bildet Benzaldehyd Verbindungen, die sich zur Charakterisierung eignen. Hydrazin vereinigt sich mit Benzaldehyd je nach den Versuchsbedingungen zu dem nicht sehr beständigen Benzalhydrasin oder zu dem beständigeren Benzalazin:



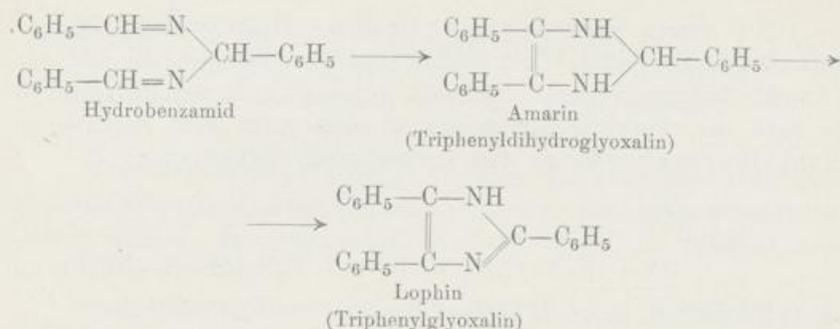
Beim Erwärmen mit Anilin entsteht das, in gelben, bei 42° schmelzenden Nadeln kristallisierende Benzylidenanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$.

Durch wäßriges Ammoniak wird Benzaldehyd in Hydrobenzamid übergeführt:



Beim Kochen mit Wasser zerfällt diese Verbindung wieder in Benzaldehyd und Ammoniak, beim Erhitzen für sich entsteht Amarin¹⁾ und Lophin:

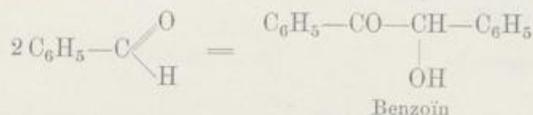
¹⁾ Das dem Hydrobenzamid isomere Amarin entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Benzaldehydlösung.



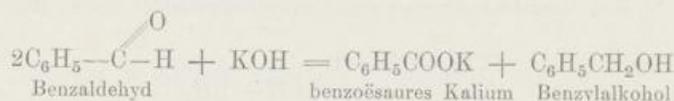
Mit Cyanwasserstoff vereinigt sich Benzaldehyd zu Benzaldehyd-cyanhydrin (Mandelsäurenitril, Benzylidencyanhydrin, Phenyloxyacetonitril), das bei 170° wieder in Blausäure und Benzaldehyd zerfällt:



Durch alkoholische Cyankaliumlösung wird Benzaldehyd zu Benzoïn polymerisiert:



Durch naszierenden Wasserstoff geht Benzaldehyd in Benzyl-alkohol über; dieselbe Verbindung entsteht neben Benzoësäure auch durch Einwirkung von Alkalien:

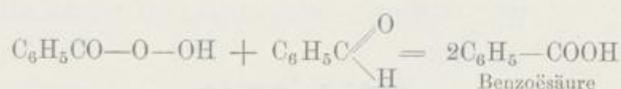
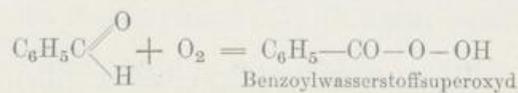


Durch Oxydationsmittel und schon an der Luft wird Benzaldehyd zu Benzoësäure oxydiert. Es entsteht dabei wahrscheinlich zuerst Benzoylwasserstoffsperoxyd¹⁾, welches ein weiteres Molekül

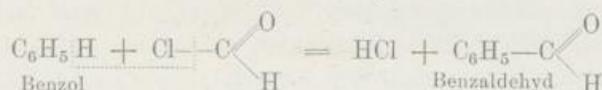
¹⁾ Baeyer und Villiger, *B.* 33 (1900) 1569.

Aus einem Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bildet sich unter der Einwirkung der Luft Benzoylacetylsperoxyd von der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

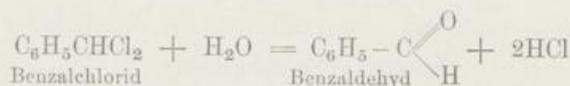
Benzaldehyd zu Benzoësäure oxydiert und dabei selbst zu Benzoësäure reduziert wird:



Synthetisch kann Benzaldehyd dargestellt werden aus Benzol¹⁾ durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäuregas bei Gegenwart von Aluminiumbromid und Kupferchlorür,



aus Toluol durch Oxydation mit Chromoxychlorid (CrO_2Cl_2) oder durch Nickel- oder Kobaltoxyd²⁾. Aus Benzalchlorid entsteht Benzaldehyd durch Kochen mit Wasser und Calciumkarbonat,



aus Benzylchlorid durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat; er entsteht ferner durch Destillation von benzoësaurem Calcium mit ameisen-saurem Calcium, durch Oxydation von Benzylalkohol, Zimmtalkohol und Zimmtsäure.

Cortex Cinnamomi chinensis.

Cinnamomum Cassia (Nees) Blume. — Lauraceae — Perseoideae —
Cinnamomeae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält Zimmtaldehyd (s. S. 250), Essig-säure-Zimmtester³⁾, Essigsäure-Phenylpropylester, Methyl-o-cumar-aldehyd⁴⁾].

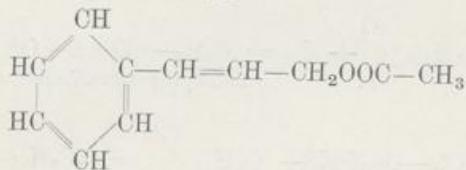
¹⁾ Gattermann, A. 347 (1906) 347. Kohlenoxyd und Salzsäure verhalten sich bei Anwesenheit von Kupferchlorür wie das, in freiem Zustande nicht beständige, Chlorid der Ameisensäure.

²⁾ Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., D. R. P. 127388.

³⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1889 II 19.

⁴⁾ Rochleder und Schwarz, Ber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, mathem. physik. Kl. 1850 I. Chem. Centralbl. 1851 46; 1854 701.

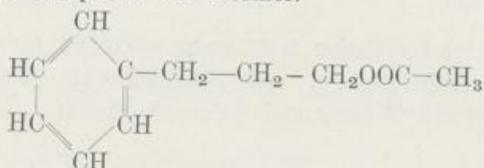
Essigsäure-Zimmtester, $C_{11}H_{12}O_2$, siedet unter 11 mm Druck bei $135-145^\circ$, er besitzt die Struktur



Essigsäure-Zimmtester
(Cinnamylacetat)

und liefert bei der Verseifung den nach Hyazinthen riechenden Zimmtalkohol (Schmelzpunkt 35°).

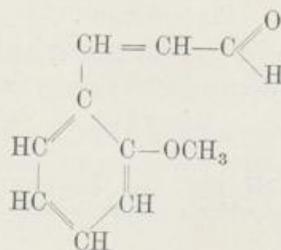
Essigsäure-Phenylpropylester¹⁾, $C_{11}H_{14}O_2$, ist eine fast geruchlose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei $244-245^\circ$ siedet. Seine Konstitution entspricht der Formel:



Essigsäure-Phenylpropylester
(Phenylpropylacetat)

Synthetisch kann er dargestellt werden durch Erhitzen von Phenylpropylalkohol mit Essigsäureanhydrid.

Methyl-o-Cumaraldehyd²⁾, $C_{10}H_{10}O_2$ (o-Methoxyzimmtaldehyd, o-Cumaraldehydmethyläther, Cassia-Stearopten), bildet gelb gefärbte, bei $45-46^\circ$ schmelzende Kristalle, welche einen lange anhaftenden, nicht angenehmen Geruch besitzen. Die Verbindung besitzt die Struktur:



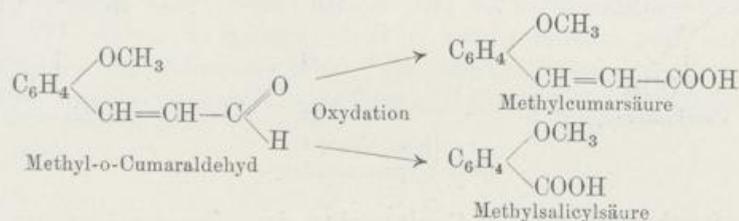
Methyl-o-Cumaraldehyd

¹⁾ Rügheimer, A. 172 (1874) 128.

²⁾ Bertram und Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51 (1895) 316.

Mit Natriumbisulfit entsteht eine kristallinische, in Wasser lösliche Doppelverbindung. Das Oxim $C_6H_4(OCH_3)CH=CH-NOH$ schmilzt bei $125-126^\circ$, das Phenylhydrazon $C_6H_4(OCH_3)CH=CHN-NH-C_6H_5$ bei $116-117^\circ$.

Durch Oxydation mit Silberoxyd wird Methylcumarsäure, durch Kaliumpermanganat Methylsalicylsäure gebildet:



Synthetisch entsteht Methyl-o-Cumaraldehyd durch Kondensation von Methylsalicylaldehyd mit Acetaldehyd.

Fructus Cumini.

Cuminum Cyminum L. — Umbelliferae — Apioideae — Ammineae — Carinae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält Cuminaldehyd, Cymol (s. b. Frct. Ajowan), Terpen²⁾], fettes Öl.

— *Cuminaldehyd*, $C_{10}H_{12}O$ (Cuminol), ist ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, welches bei $235-237^\circ$ siedet. Als Aldehyd bildet Cuminaldehyd mit Bisulfit, Ammoniak, Blausäure, Phenylhydrazin (Phenylhydrazon Schmelzpunkt $126-127^\circ$), Hydroxylamin (Oxim Schmelzpunkt $58-59^\circ$), Semicarbazid (Semicarbazon Schmelzpunkt $201-202^\circ$) gut charakterisierte Verbindungen³⁾. Durch Reduktion geht er in Cuminalkohol⁴⁾ über, bei der Oxydation entsteht Cuminsäure⁵⁾:

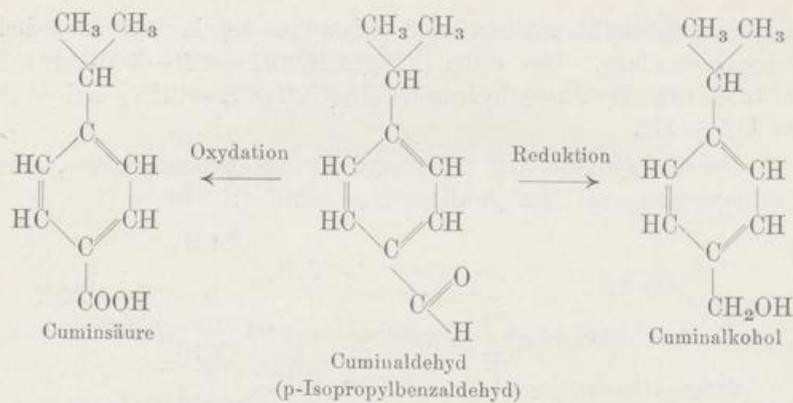
¹⁾ Bertagnini, A. 85 (1853) 275. Burgess, The Analyst 29 (1904) 78.

²⁾ Warren. Zeitsch. f. Chemie 1 (1865) 667. Beilstein und Kupfer, A. 170 (1873) 282. Wolpian, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 35 (1896) 97, 113, 129, 145, 161. Wolpian nennt das Terpen Hydrocuminen.

³⁾ Goldschmidt, B. 23 (1890) 2175. Walbaum und Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. 66 (1902) 55.

⁴⁾ Kraut, A. 92 (1854) 66; 192 (1878) 224. Semmler, B. 33 (1900) 1461.

⁵⁾ Gerhardt und Cahours, A. 38 (1841) 74.



Synthetisch läßt sich Cuminaldehyd darstellen aus Paracumylchlorid mittels Bleinitrat und Wasser¹⁾, ferner aus Isopropylbenzol durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (s. S. 255)²⁾.

Vanilla.

Vanilla planifolia Andrews. — Orchidaceae — Monandreae — Neottieae — Vanillinae.

Bestandteile: Vanillin³⁾, Vanillinsäure, Fett.

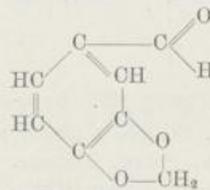
— Vanillin, C₈H₈O₃, ist außer in der Vanille⁴⁾ nachgewiesen worden im Maté, in der Asa foetida, im Tolubalsam, im Styrax, in der Siam-

¹⁾ Errera, Gazzett. chim. italian. 14 278.

²⁾ Gattermann, A. 347 (1906) 380.

³⁾ Gobley, Journ. d. Pharm. [3] 34 (1858) 401. Vée, Journ. d. Pharm. [3] 34 (1858) 412.

⁴⁾ Als Begleitsubstanz des Vanillins ist häufig Piperonal (Heliotropin), der Methylenäther des Protocatechualdehydes aufgefunden worden. Piperonal

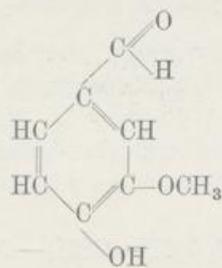


wurde z. B. nachgewiesen in den Früchten von *Vanilla pompona* (Vanillon), in gewissen Formen von *Vanilla planifolia* (Tahiti) und in den Blüten von *Nigritella suaveolens*.

Ein isomeres Vanillin ist von Goulding und Russel G. Pelly (Proc. of the chem. Soc. 24 (1908) 62; Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 27 (1908) 539,

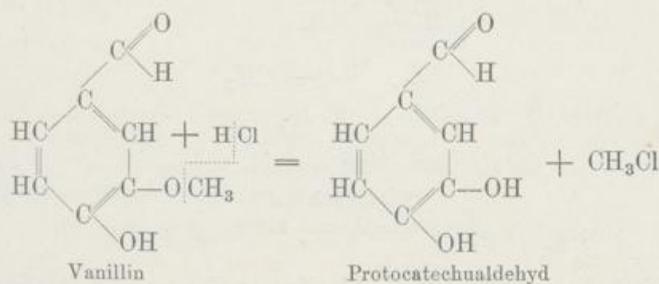
benzoë, im Kork, in den Blüten von *Nigritella suaveolens*, in dem Samen von *Lupinus albus*, in den Spargelssprossen, im Rohrzucker der Runkelrüben, in den Rosenfrüchten, den Dahliaknollen usw.¹⁾ Wahrscheinlich ist Vanillin in den Pflanzen als solches nicht präformiert, sondern entsteht erst nachträglich, wie z. B. bei der Vanille, beim Trocknungsprozeß.

Vanillin bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 80—81°. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen. Seine Konstitution²⁾ als Protocatechualdehydmethyläther



Vanillin
(Protocatechualdehydmonomethyläther)

ergibt sich aus dem Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure, wobei es in Protocatechualdehyd und Chlormethyl zerfällt:

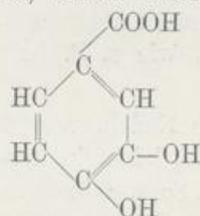


in einer Art Chlorocodon (wahrscheinlich *Chlorocodon Whitei* Hook, fil.) aufgefunden worden. Der Körper schmilzt bei 41—42°, siedet bei 257—258°. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung. Das Oxim schmilzt bei 138°, das Phenylhydrazon bei 137—138°.

¹⁾ Vgl. Czapek, *Biochemie der Pflanzen* II 551 ff.

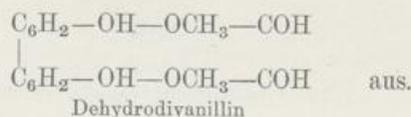
²⁾ Tiemann und Haarmann, *B.* 7 (1874); 8 (1875); 9 (1876).

Die Stellung der Aldehydgruppe in bezug auf das freie Hydroxyl geht aus der Synthese (s. u.) hervor und aus dem Verhalten beim Verschmelzen mit Kalihydrat; Vanillin liefert dabei Protocatechusäure:

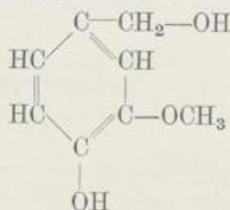


Protocatechusäure
(3-4-Dioxybenzoësäure)

Vanillin gibt mit Pyrogallol und Salzsäure eine blaviolette (Pyrogallolvanillein), mit Phloroglucin und Salzsäure eine rote (Phloroglucivanillein) Färbung¹⁾. Eine wäßrige Lösung von Vanillin wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, beim Erwärmen geht diese Färbung in braun über und es scheiden sich kleine Nadeln von Dehydrodivanillin

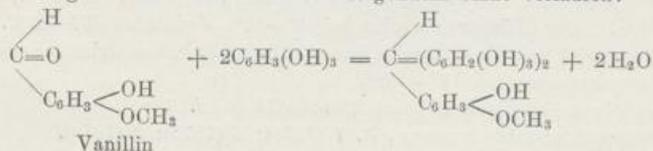


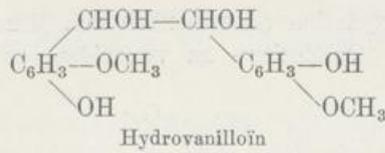
Durch Natriumamalgam wird Vanillin zu Vanillylalkohol und zu Hydrovanilloin reduziert:



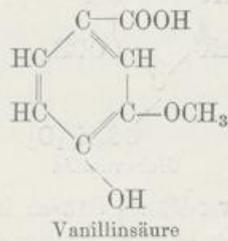
Vanillylalkohol
(Schmelzpunkt 115°)

¹⁾ Nach Etti (vgl. Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, Berlin 1890) sollen diesen Färbungen Derivate des Triphenylmethans zugrunde liegen und die Reaktionen in folgendem Sinne verlaufen:

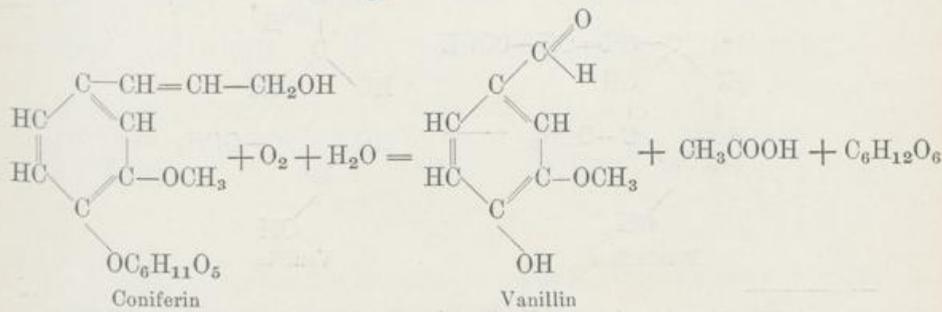




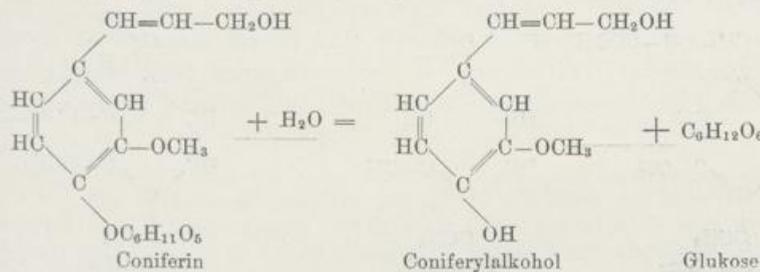
Oxydation führt zu Vanillinsäure:



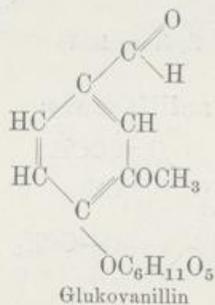
Vanillin kann dargestellt werden durch Oxydation des Coniferins¹⁾ oder des Coniferylalkohols mit Chromsäure:



¹⁾ Tiemann und Haarmann, B. 7 (1874) 613. Coniferin (Laricin) ist ein, im Cambialsaft der Coniferen, im Spargel, in der Wurzel von Scorzonera hispanica, in der Zuckerrübe enthaltenes Glykosid, das bei der Spaltung Coniferylalkohol (Oxymethoxyzimtalkohol) liefert:

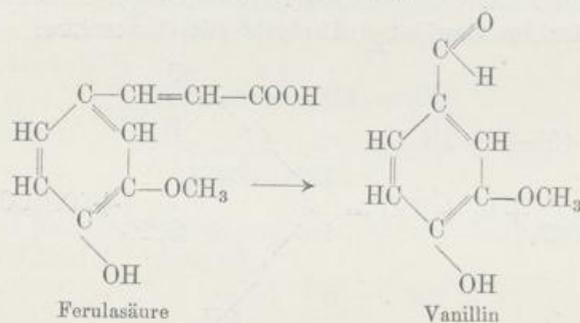


Bei vorsichtiger Oxydation (Abwesenheit von Mineralsäuren) gelingt es, die Abspaltung des Zuckers zu vermeiden, es entsteht Glukovanillin¹⁾,



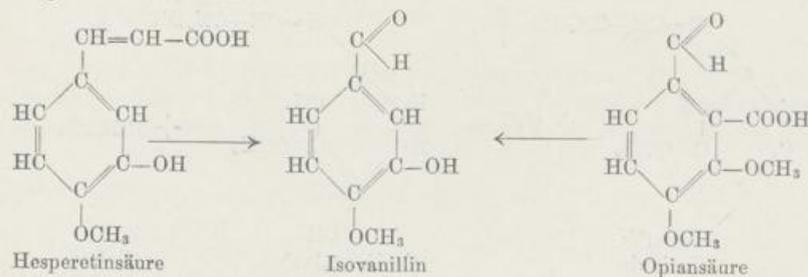
das durch Emulsin oder verdünnte Säuren hydrolysiert werden kann.

Auch die, dem Coniferylalkohol entsprechende Säure, die Ferulasäure, liefert bei der Oxydation Vanillin²⁾:



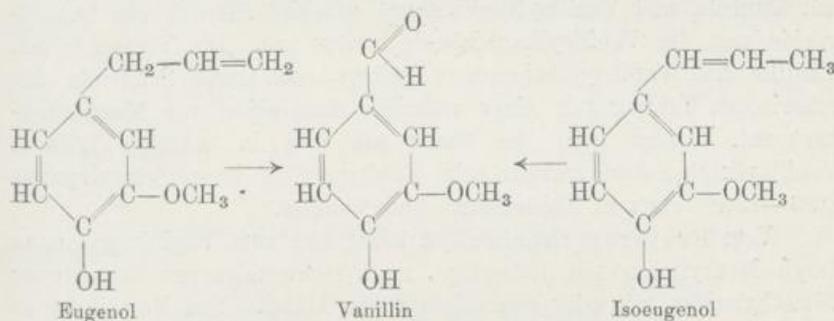
¹⁾ Möglicherweise ist das Vanillin in den Pflanzen als Glukovanillin enthalten (Czapek, Biochemie). Rawton, (Compt. rend. 125 (1897) 797) hat in den Früchten und in der Wurzel von *Avena sativa* Vanillinglykosid nachgewiesen.

²⁾ Aus der isomeren Hesperetinsäure (Isoferulasäure) entsteht durch Oxydation Isovanillin, das auch aus Opiansäure durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt werden kann:



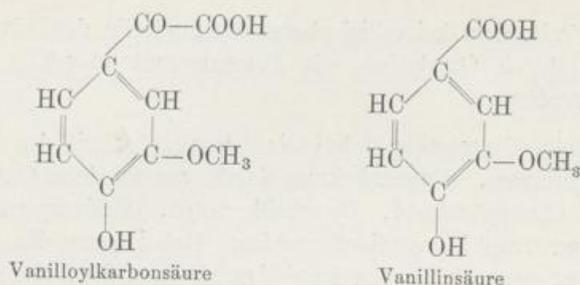
Aus Olivil, dem kristallisierbaren Bestandteile des Olivenbaumharzes kann durch Oxydation mit Permanganat ebenfalls Vanillin dargestellt werden.

Technische Verwertung¹⁾ hat die Überführbarkeit des Eugenols in Vanillin gefunden. Eugenol kann durch verschiedene Oxydationsmittel, wie Chromylchlorid, Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat, Chromsäure zu Vanillin oxydiert werden. Dabei kann die Ausbeute dadurch erhöht werden, daß man durch Acetylierung die freie Hydroxylgruppe schützt. Zu noch besseren Ausbeuten gelangt man, wenn an Stelle des Eugenols das Isoeugenol benützt wird, das durch Einwirkung von Kalihydrat auf Eugenol entsteht:



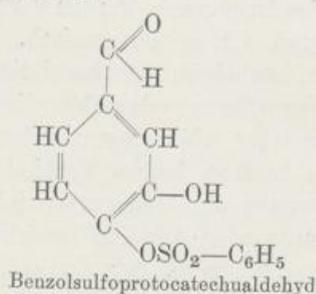
Zur Oxydation des Isoeugenols werden verwendet der elektrische Strom, Natriumsuperoxyd, Chromsäuregemisch. Meist wird, um die Ausbeute zu vergrößern, auch beim Isoeugenol die freie Hydroxylgruppe durch Acetylieren, Benzoylieren oder Benzylieren geschützt. Auch andere Gruppen organischer oder anorganischer Natur werden zum Schutz des Hydroxyls benützt behufs Verhinderung zuweitgehender Oxydation. Die Freilegung des Hydroxyls wird nach der Oxydation durch Kochen mit Säuren oder Alkalien bewirkt. Bei der Oxydation von Eugenol und Isoeugenol resp. der acylierten Verbindungen entstehen neben Vanillin Vanilloylkarbonsäure und Vanillinsäure:

¹⁾ Die zahlreichen, zum Teil patentierten Verfahren zur Darstellung von Vanillin sind zusammengestellt in Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatica und in Cohn, Die Riechstoffe, wo sich auch Lit.-Angaben finden.

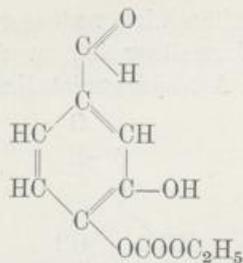


Zur Trennung des Gemenges wird die ätherische Lösung mit Natriumbisulfidlösung ausgeschüttelt, von derselben wird nur Vanillin und Vanilloylkarbonsäure aufgenommen, Vanillinsäure bleibt zurück. Aus der konzentrierten Lösung der Doppelverbindungen von Natriumbisulfid mit Vanillin und Vanilloylkarbonsäure scheidet Alkohol die Doppelverbindung der Vanilloylkarbonsäure zuerst aus. Die Trennung von Vanillin und Vanilloylkarbonsäure gelingt auch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wäßrigen Suspension von Magnesiumkarbonat. Dabei geht die Säure als Salz in wäßrige Lösung. Vanilloylkarbonsäure zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (133—134°) glatt in Kohlensäure und Vanillin.

Vom Protocatechualdehyd kann man zum Vanillin gelangen durch Methylieren mit Jodmethyl, methylschwefelsauren Salzen oder Dimethylsulfat, mit oder ohne Zusatz von Alkali. Von Vorteil ist es auch hier, das nicht zu methylierende Hydroxyl zu schützen. Es geschieht dies dadurch, daß man mit Benzolsulfochlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, Benzolsulfoprotocatechualdehyd



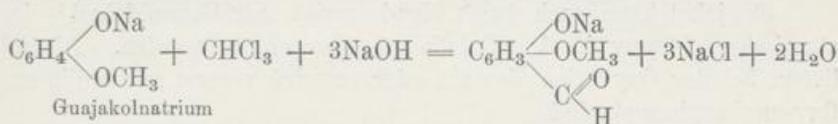
oder mit Chlorkohlensäureester, $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$, einen Ester des Protocatechualdehydes



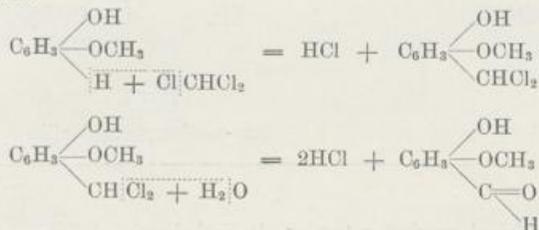
Protocatechualdehydkohlensäureäthylester

darstellt, die Verbindungen methyliert und nachträglich die schützenden Gruppen wieder abspaltet.

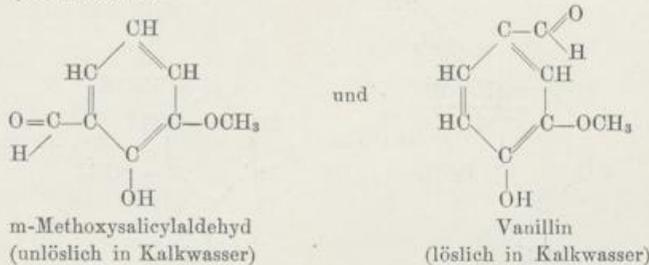
Aus Guajakol kann Vanillin dargestellt werden, indem man durch Erhitzen mit Chloroform und Alkali die Aldehydgruppe¹⁾ einführt:



¹⁾ Die Reaktion (Reimersche Reaktion) vollzieht sich wahrscheinlich in folgenden Phasen:

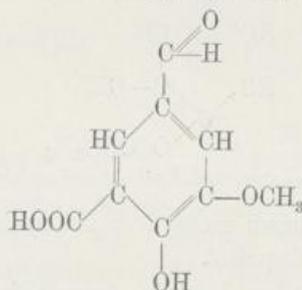


Die Aldehydgruppe tritt dabei in die o- und in die p-Stellung zum freien Hydroxyl ein, es entstehen:



m-Methoxysalicylaldehyd liefert bei der Kalischmelze 2-3-Dioxybenzoësäure, Vanillin dagegen Protocatechusäure. (Beweis d. Stellung der Aldehydgruppen.)

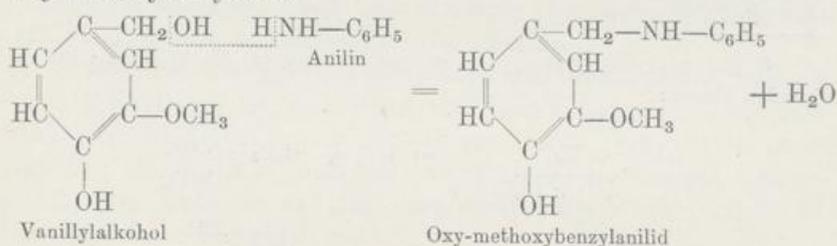
Die Ausbeute an Vanillin wird verbessert, wenn man Guajakol-o-karbonsäure, die glatt darstellbar ist, zu der Synthese verwendet und aus der entstandenen Aldehydoguajakolkarbonsäure



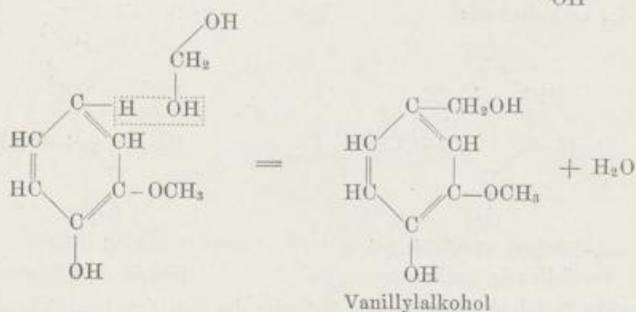
Aldehydoguajakolkarbonsäure

durch Erhitzen auf 200° Kohlensäure abspaltet.

Guajakol kann auch durch Kondensation mit Formaldehyd¹⁾ in alkalischer Lösung in Vanillylalkohol übergeführt werden. Dieser liefert bei der Oxydation Vanillin oder er wird vorerst mit Anilin zu Oxy-methoxybenzylanilid

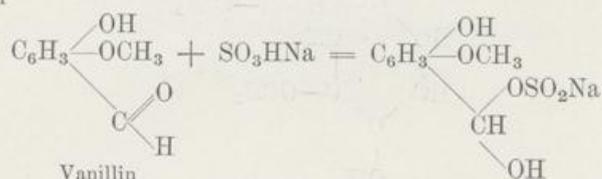


¹⁾ Formaldehyd reagiert entweder als Methylenglykol $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$



oder es findet eine aldolartige Anlagerung statt. (Manasse, B. 27 (1894) 2410.)

Auf der Fähigkeit des Vanillins sich mit Natriumbisulfit zu verbinden



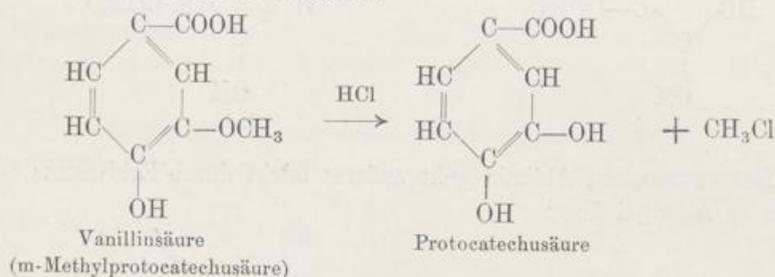
beruht die quantitative Bestimmung des Vanillins in der Vanille¹⁾. Der ätherische Auszug der Vanille wird mit Bisulfitlösung geschüttelt; die Doppelverbindung mit Schwefelsäure zerlegt, das Vanillin in Äther aufgenommen und, nach dem Abdestillieren des Äthers, gewogen.

Ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Vanillins beruht darauf, daß Vanillin bei der Behandlung mit Bromwasser und Eisenvitriol eine blaugrüne Färbung gibt²⁾.

Zur quantitativen Bestimmung ist auch die Fällung mit p-Bromphenylhydrazin³⁾ oder mit m-Nitrobenzhydrazin⁴⁾ sowie die Titration⁵⁾ in Vorschlag gebracht worden.

*Vanillinsäure*⁶⁾, C₈H₈O₄, bildet schwach nach Vanillin riechende Nadeln, welche bei 207° schmelzen und unzersetzt sublimierbar sind. Sie ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° zerfällt sie in Methylchlorid und Protocatechusäure:



¹⁾ Tiemann und Haarmann, *B.* 8 (1875) 1118.

²⁾ Moerk, *Zeitsch. f. analyt. Chemie* 32 (1893) 242.

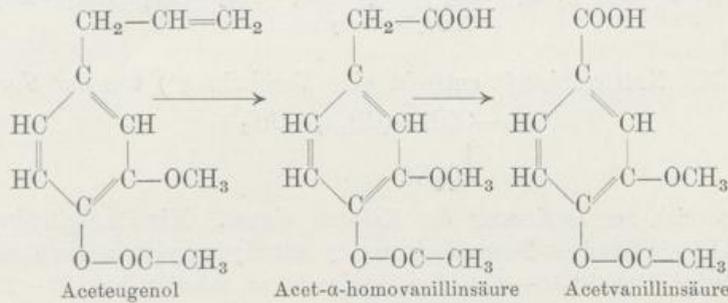
³⁾ Hanuš, *Zeitsch. Unters. Nahrungs- und Genußm.* 1900, 531.

⁴⁾ Hanuš, *Südd. Apoth. Zeitg.* 1906, 186.

⁵⁾ Welmans, *Pharm. Zeitg.* 1898, 634.

⁶⁾ Tiemann, *B.* 8 (1875) 511, 1123; 9 (1876) 53. Tiemann und Reimer, *B.* 8 (1875) 516. Tiemann und Mendelssohn, *B.* 9 (1876) 1278; 10 (1877) 59. Perkin und Martin, *Journ. of the Chem. Soc.* 71 (1897) 820.

Vanillinsäure entsteht durch Oxydation des Vanillins und des Coniferins, sowie durch Oxydation des Aceteugenols und nachträgliche Spaltung der entstandenen Acetvanillinsäure:



Herba Rutae.

Ruta graveolens L. — Rutaceae — Rutoideae — Ruteae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält ¹⁾ Methyl-n-nonylketon, Methyl-n-Heptylketon ²⁾, Methylanthranilsäuremethylester, Salicylsäure ³⁾], Rutin ⁴⁾.

— *Methyl-n-Nonylketon* ⁵⁾, C₁₁H₂₂O, ist ein farbloses, zitronenähnlich riechendes Öl, welches bei 225—226° siedet und bei + 6° erstarrt.

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1901, II 47. Thoms, Ber. d. d. pharm. Gesellsch. 11 (1901) 3. Mannich, Ber. d. d. pharm. Gesellsch. 12 (1902) 267; B. 35 (1902) 2144. Houben, B. 35 (1902) 3587.

²⁾ Methyl-n-Heptylketon ist namentlich in algerischem Ruta-Öl gefunden worden. (Soden und Henle, Pharm. Zeitung 46 (1901) 1026. Schimmel & Cie. Ber. 1902, I, 52.)

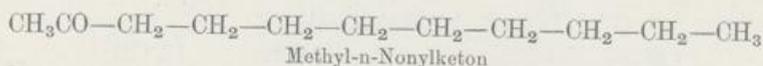
Als Bestandteile eines algerischen Rautenöles fanden Power und Lees (Journ. of the chem. Soc. 81 (1902) 1585) Methyl-n-Heptylketon, Methyl-n-Nonylketon, Methyl-n-Heptylkarbinol (CH₃(CH₂)₆CHOHCH₃), Methyl-n-Nonylkarbinol (CH₃(CH₂)₈CHOHCH₃), ein blaues Öl, Essigsäure, eine basische chinolinartig riechende Substanz, eine Mischung freier Fettsäuren, Salicylsäuremethylester, einen Ester der Valeriansäure, Pinen, l-Limonen, Cineol. Nach Untersuchungen von Williams (A. 107 (1858) 374) soll im Rautenöl eine sehr geringe Menge Laurinaldehyd, C₁₂H₂₄O, enthalten sein.

³⁾ Die Salicylsäure stammt wahrscheinlich aus ursprünglich vorhandenem Methylsalicylat.

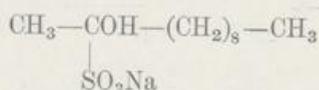
⁴⁾ Außer diesen Bestandteilen wurde von Zwenger und Dronke (Arch. d. Pharm. 1842, 166) eine cumarinähnliche Verbindung beobachtet. Das in der Gartenraute vermutete Alkaloid ist wahrscheinlich Cholin. (Waliasehko, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 225.

⁵⁾ Mährl, Trommsd. Journ. d. Pharm. 20, II (1811) 29. Will, A. 35 (1840) 235. Cahours, Compt. rend. 26 (1848) 262. Houben, B. 35 (1902) 3587.

Das spezifische Gewicht beträgt 0,8295 (17,5°). Die Konstitution entspricht der Formel:

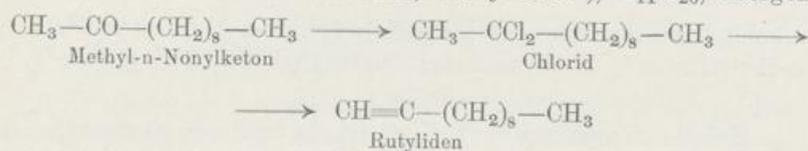


Mit Natriumbisulfit entsteht eine Verbindung¹⁾ von der Formel

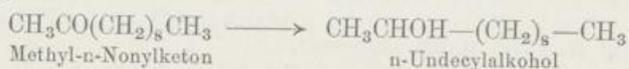


welche sich zur Isolierung des Ketones eignet. Mit Phenylhydrazin entsteht ein flüssiges Phenylhydrazon²⁾, mit Hydroxylamin ein Oxim³⁾ vom Schmelzpunkt 46—47°. Das Semicarbazon schmilzt bei 123—124°.

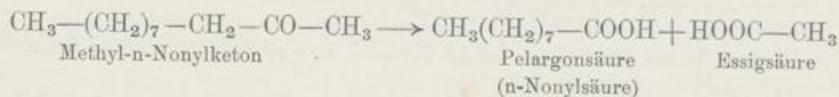
Durch Phosphorpentachlorid wird Methyl-n-Nonylketon in ein Chlorid übergeführt, das, in alkoholischer Lösung mit Kali im Rohre erhitzt, in einen Kohlenwasserstoff, Rutylden⁴⁾, C₁₁H₂₀, übergeht:



Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht n-Undecylalkohol:



Oxydation mit alkalischer Bromlösung liefert Caprinsäure, mit Chromsäure entstehen Pelargonsäure und Essigsäure:



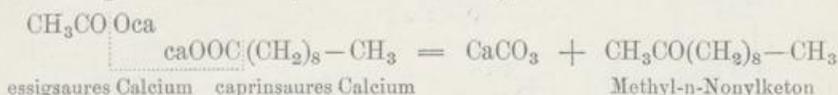
¹⁾ Williams, Gazzetta chimic. italian. 1858, 159; A. 107 (1858) 374, Wagner, Journ. f. prakt. Ch. [I] 46 (1849) 155; [I] 52 (1851) 48.

²⁾ Grimaldi, Gazzetta chim. italian. 20, 96.

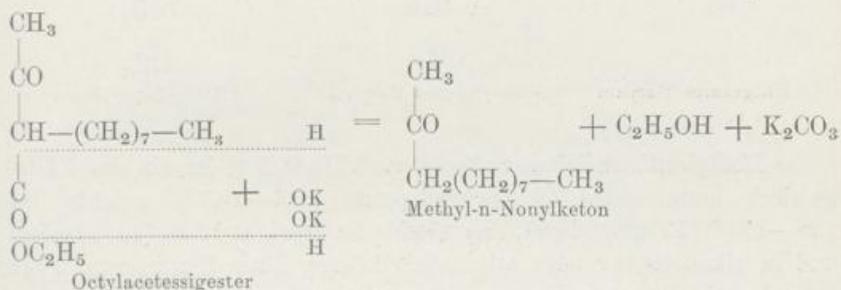
³⁾ Carette, Journ. d. Pharm. et de Chim. [VI] 10, 255; 13, 412, Jahresh. d. Ch. 1901, 825.

⁴⁾ Bruylants, B. 8 (1875) 412. Giesecke, Zeitsch. f. Chem. 1870, 431.

Synthetisch ist Methyl-n-Nonylketon darstellbar durch Destillation von essigsauerm und caprinsauerm Kalk¹⁾,

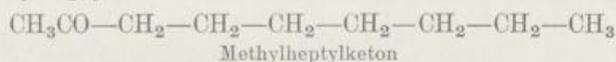


oder durch Spaltung des Octylacetessigesters mit Kalihydrat²⁾:



— *Methyl-n-Heptylketon*, C₉H₁₈O, ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 194—196° siedet und bei —19° erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,831 (20°).

Methylheptylketon



bildet mit Natriumbisulfit eine Doppelverbindung, mit Semicarbazid ein bei 118—119° schmelzendes Semicarbazon, mit Hydroxylamin ein flüssiges Oxim.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Methylheptylkarbinol, durch Oxydation mit alkalischer Bromlösung n-Caprylsäure:



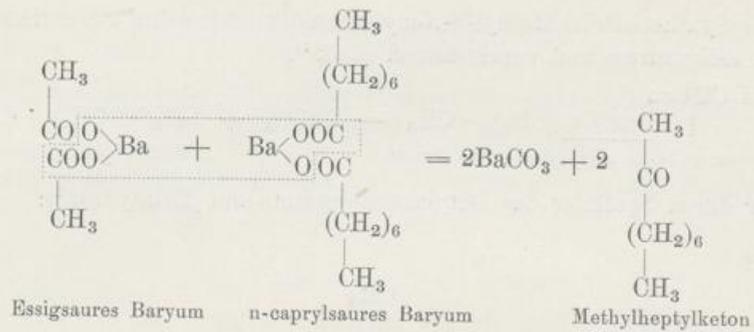
Synthetisch ist Methyl-n-Heptylketon dargestellt worden³⁾ durch Destillation molekularer Mengen von n-caprylsaurem und essigsauerm Baryum:

¹⁾ Gorup-Besanez und Grimm, B. 3 (1870) 518; A. 157 (1871) 275.

²⁾ Guthzeit, A. 204 (1880) 4.

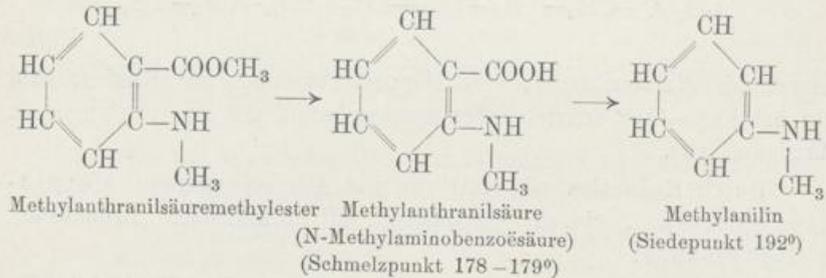
Octylacetessigester entsteht durch Einwirkung von Octyljodid auf Natriumacetessigester.

³⁾ Thoms, Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 11 (1901) 18.



Methylantranilsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}^1$, ist ein, im Kältemisch erstarrendes Öl (Schmelzpunkt $18,5-19,5^\circ$) welches bei $130-131^\circ$ (13 mm) siedet, das spezifische Gewicht 1,120 (15°) besitzt und in alkoholischer oder ätherischer Lösung blaue Fluorescenz zeigt. Der Geruch des unverdünnten Esters ist unangenehm, verdünnt erinnert der Geruch an Orangenblüten.

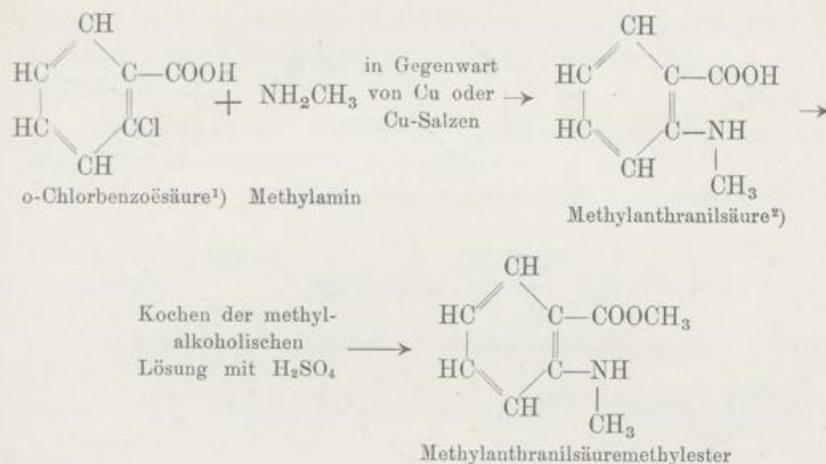
Durch Verseifen des Esters entsteht Methylantranilsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr Kohlensäure abspaltet und in Methylanilin übergeht:



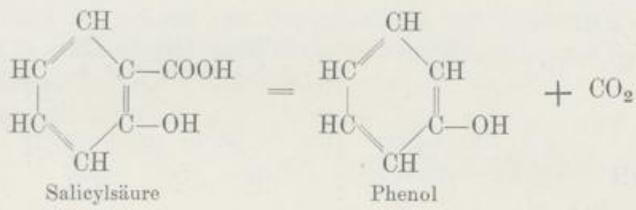
Synthetisch entsteht Methylantranilsäuremethylester nach folgenden Reaktionen²⁾:

¹⁾ Methylantranilsäuremethylester ist in größerer Menge im Mandarinenblätteröl (*Citrus madurensis*) enthalten. (Charabot, *Compt. rend.* **135**, 580, 137 (1902) 85. Charabot und Laloue, *Compt. rend.* **137** (1903) 996. Walbaum, *Journ. f. prakt. Ch.* [2] **62** (1900) 135. Schimmel & Cie., *Ber.* **1900**, II, 28; **1903**, I, 125.)

²⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Chem. Centralbl.* **1903**, II, 1099.

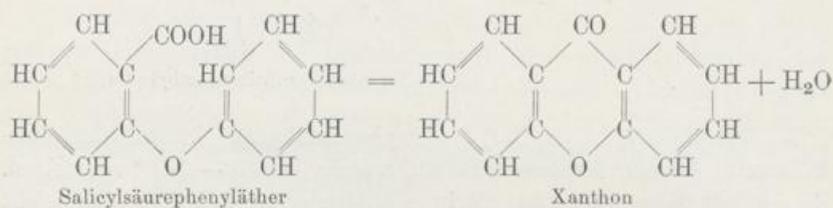
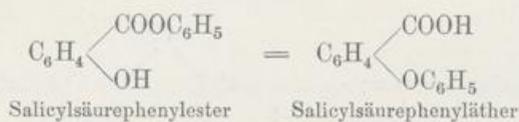
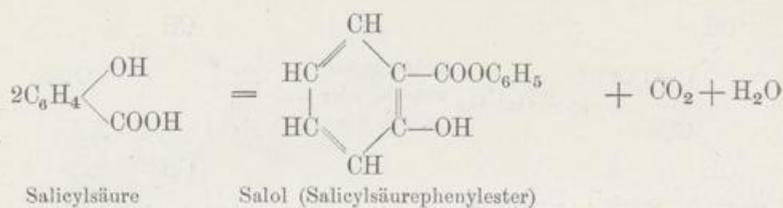


— *Salicylsäure*, C₇H₆O₃³⁾ (o-Oxybenzoesäure), kristallisiert aus Wasser in langen, farblosen Nadeln, welche bei 156—157° schmelzen. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimierbar und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim raschen Erhitzen zerfällt Salicylsäure zum Teil in Phenol und Kohlensäure⁴⁾:

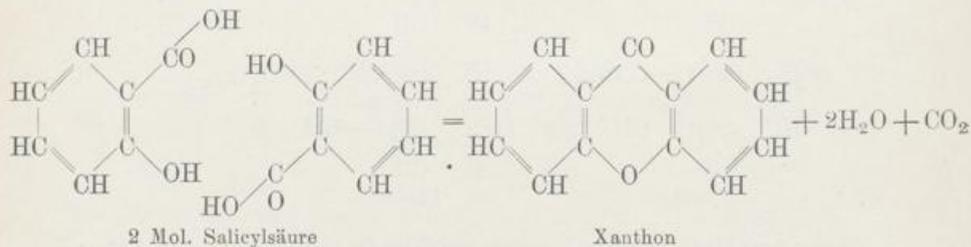


Beim längeren Erhitzen auf 200—220° geht sie zum größten Teil in Salol über, aus dem beim weiteren Erhitzen Xanthon entsteht⁵⁾:

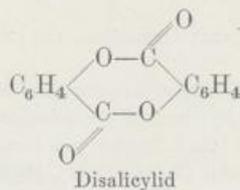
1) Aus o-Chlortoluol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Permanganat.
 2) Methylantranilsäure läßt sich auch darstellen aus Antranilsäure (s. b. Indigo) mit Soda und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung.
 3) Piria, A. 30 (1839) 165. Kolbe und Lautemann, A. 115 (1860) 157.
 4) Klepl, Journ. f. prakt. Chemie [2] 28 (1883) 217.
 5) Seifert, Journ. f. prakt. Chem. [2] 31 (1885) 472. Gräbe, A. 254 (1889) 265. Gräbe und Feer, B. 19 (1886) 2612. Gräbe und Eichengrün, A. 269 (1892) 323.



Auch durch längeres Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid entsteht aus Salicylsäure Xanthon¹⁾:



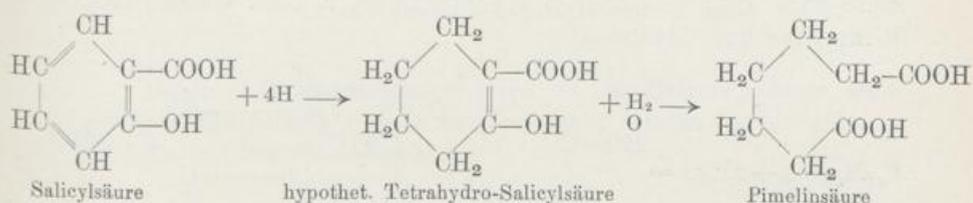
Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Salicylsäure in Pyridinlösung wird Disalicylid



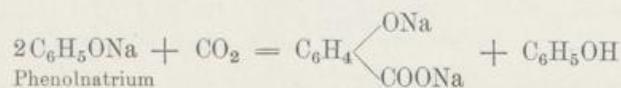
¹⁾ Perkin, B. 16 (1883) 339. Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 4 (1883) 123.

gebildet, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure in Toluol- oder Xylol-Lösung entsteht Tetrasalicylid und Polysalicylid¹⁾.

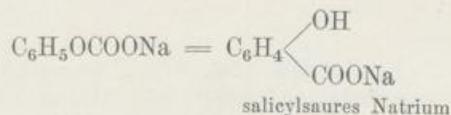
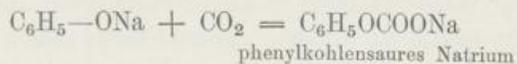
Bei der Reduktion mit Natrium in amyalkoholischer Lösung wird Salicylsäure in Pimelinsäure übergeführt²⁾:



Synthetisch wird Salicylsäure dargestellt durch Überleiten von Kohlensäure über trockenes Phenolnatrium in der Hitze³⁾,



oder durch Behandlung von Phenolnatrium mit Kohlensäure und Erhitzen des entstandenen phenylkohlensauren Natriums mit Kohlensäure unter Druck⁴⁾:



¹⁾ Schiff, A. 163 (1872) 220. Anschütz, A. 273 (1893) 73, 94. Anschütz und Schroeter, A. 273 (1893) 97. Einhorn und Pfeiffer, B. 34 (1901) 2951.

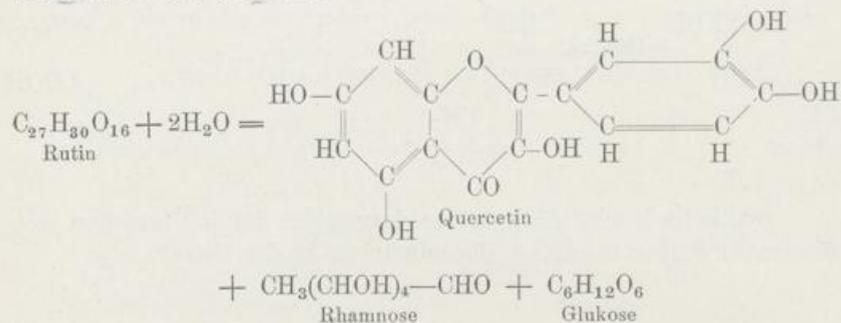
²⁾ Einhorn und Willstätter, B. 26 (1893) 2913; B. 27 (1894) 331.

³⁾ Kolbe und Lautemann, A. 115 (1860) 201.

⁴⁾ Schmitt, B. 17 (1884) Ref. 624.

Die Darstellung des Natriumphenolates kann umgangen werden dadurch, daß man Phenol und Kaliumcarbonat mit Kohlensäure im geschlossenen Gefäße erhitzt. (Marasse, B. 28 (1895) Ref. 309.)

— *Rutin*¹⁾, C₂₇H₃₀O₁₆, kristallisiert in hellgelben, schwach seiden-glänzenden kleinen Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser enthalten²⁾ die bei 110° vollständig entweichen. Bei 185° sintert Rutin zusammen und schmilzt zwischen 188—190°. Es löst sich in heißem Wasser, in Alkohol und in Eisessig und ist fast ganz unlöslich in Äther, Petrol-äther, Benzol und Aceton. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefel-säure wird Rutin gespalten in Quercetin (s. b. Cort. Querc. tinct.) Rhamnose und Glukose:



Cortex radicis Paeoniae.

Paeonia Moutan Sims. — Ranunculaceae — Paeoniaeae.

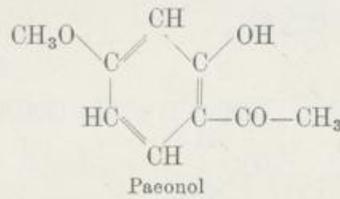
Bestandteile: Paeonol, Benzoësäure (s. S. 207).

*Paeonol*³⁾, C₉H₁₀O₃, bildet farblose, glänzende, aromatisch riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln, welche bei 50° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in heißem und nur wenig in kaltem Wasser. Paeonol besitzt die Struktur:

¹⁾ Weiß, Pharm. Centralbl. 1842, 903. Kümmell, Arch. d. Pharm. [2] 31 (1842) 166. Borntträger, A. 53 (1845) 385. Zwenger und Dronke, A. 123 (1863) 145. Hlasiwetz, A. 96 (1855) 123. Foerster, B. 15 (1882) 204. Schunck, Journ. Chem. Soc. 67 (1896) 30. Wischo, Pharm. Post 29, 333, Jahresb. d. Chem. 1896, 1621. Schmidt, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 212. Waliaschko, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 225. Identisch mit Rutin ist das Sophorin der chinesischen Gelbbeeren (Blütenknospen von *Sophora japonica*) (Brauns, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 547). Das Cappern-Rutin (aus den Blütenknospen von *Capparis spinosa*) liefert dieselben Spaltungsprodukte wie das Rutin, es unterscheidet sich von ihm nur dadurch, daß es schon bei 175° zusammensintert (Schmidt, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 210).

²⁾ Durch Verwittern an der Luft verliert Rutin 1 Mol. Wasser sehr leicht.

³⁾ Nagai, B. 24 (1891) 2847. Martin und Yagi, Arch. d. Pharm. 1878, 335.



(Resacetophenonmonomethyläther)

Durch Jodwasserstoffsäure wird es in Resacetophenon übergeführt. Synthetisch¹⁾ kann es dargestellt werden durch partielle Methylierung von Resacetophenon²⁾.

Rhizoma Iridis.

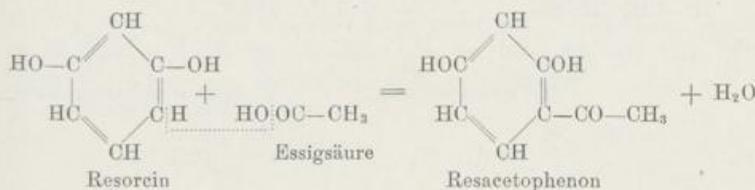
Iris germanica L., I. pallida Lamarck, I. florentina L. — Iridaceae Iridoideae — Moraceae.

Bestandteile: Irisöl [enthält: Myristinsäure (s. b. Macis), deren Methyl-ester, Ölsäure und deren Ester, Ölsäurealdehyd, Iron³⁾], Iridin.

— Iron, C₁₃H₂₀O⁴⁾, der veilchenartig riechende Bestandteil des Irisöles, siedet bei 144° (16 mm Druck) und besitzt das spezifische Gewicht 0,939 (20°). Es ist rechtsdrehend, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Die Konstitution entspricht dem Formelbild:

¹⁾ Tahara, B. 24 (1891) 2459.

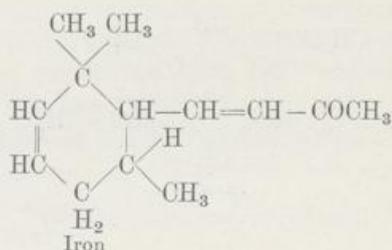
²⁾ Resacetophenon wird dargestellt durch Erhitzen von Resorcin mit Eisessig und Chlorzink auf 150°:



Nencki und Sieber, Journ. f. prakt. Chem. [2] 23 (1881) 147.

³⁾ Der Vorlauf enthält d-Terpen, Furfurol, Nonyl- und Decylaldehyd, ein Keton, C₁₀H₁₈O, Naphthalin. In den Kohobationswässern wurde nachgewiesen: Acetaldehyd, Methylalkohol, Diacetyl, Furfurol. (Schimmel & Cie., Ber. 1907, I, 53; Ber. 1908, II, 62.)

⁴⁾ Tiemann und Krüger, B. 26 (1893) 2675.

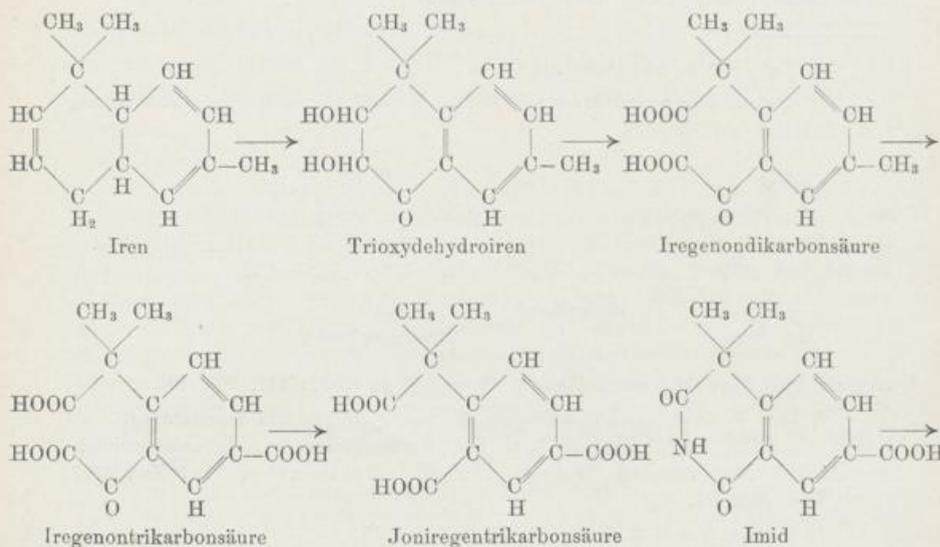


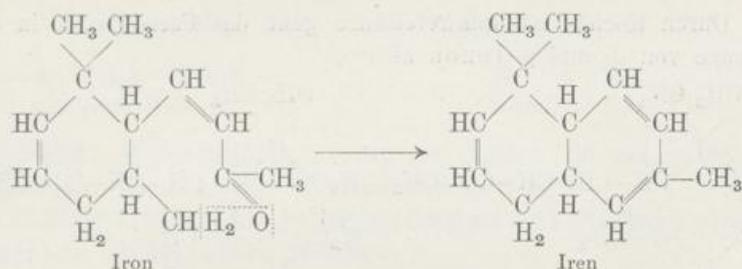
(Trimethyltetrahydrocinnamylmethylketon)

Mit Hydroxylamin bildet Iron ein Oxim (Schmelzpunkt 121,5°), mit Phenylhydrazin entsteht ein nicht kristallisierbares Produkt, dagegen eignet sich das p-Bromphenylhydrazon (Schmelzpunkt 168—170°) zur quantitativen Bestimmung des Irons.

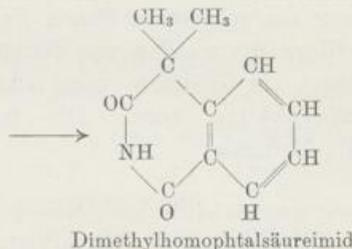
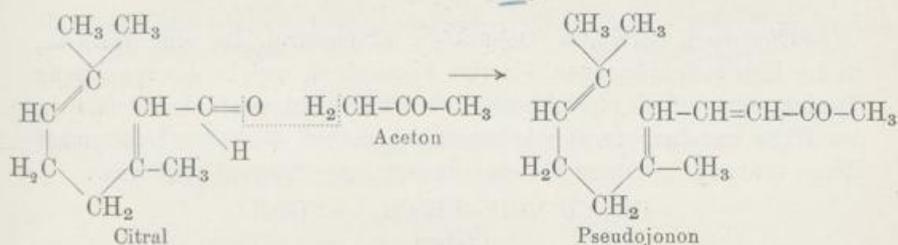
Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor spaltet Iron ein Molekül Wasser ab und geht über in Iren ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}$)¹⁾, das sich von einem tetrahydrierten Naphthalin ableitet:

¹⁾ Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus dem Iren Trioxydehydroiren, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$, aus diesem durch Permanganat Iregenondikarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$, und Iregenontrikarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$, als Endprodukt der Oxydation bildet sich Joniregentrikarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$, deren Imidverbindung durch Erhitzen des Silbersalzes in Dimethylhomophtalsäureimid übergeht:



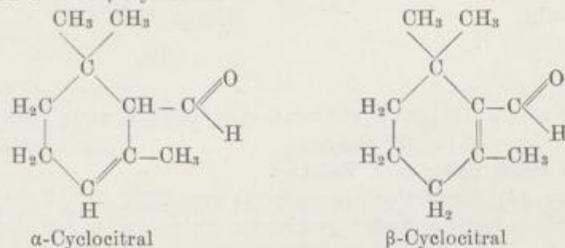


Die Versuche Iron synthetisch darzustellen¹⁾ führten zu isomeren Verbindungen, dem α - und β -Jonon, die ebenfalls Veilchengeruch besitzen. Citral²⁾ wird in Gegenwart von Hydraten der Alkalien oder Erdalkalien mit Aceton zu Pseudojonon kondensiert:



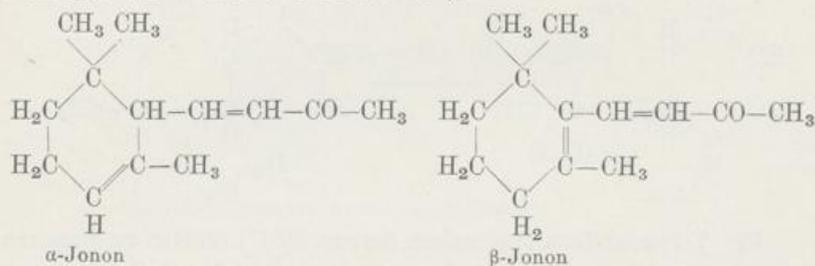
¹⁾ Tiemann und Krüger, **B.** 26 (1893) 2691. Haarmann und Reimer, **B.** 27 (1894) Ref. 319, 768. Tiemann, **B.** 31 (1898) 808, 867, 1736, 2313; **B.** 32 (1899) 827. Tiemann und Schmidt, **B.** 33 (1900) 827.

²⁾ Auch α - und β -Cyclocitral



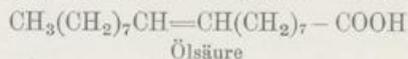
lassen sich mit Aceton zu Jonon kondensieren.

Durch Kochen mit Schwefelsäure geht das Pseudojonon in ein Gemenge von α - und β -Jonon über¹⁾,



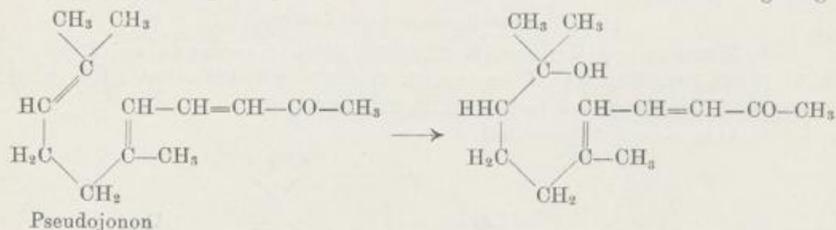
deren Trennung durch Auskristallisieren der α -Jononbisulfitverbindung beim Abkühlen erzielt werden kann.

—*Ölsäure*²⁾, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (Oleinsäure, Elainsäure), ist eine farblose, an der Luft sich bräunende, öartige Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht 0,900 (bei 14,8°) besitzt, bei 223° (10 mm) siedet und in der Kälte zu einer weißen kristallinischen, bei + 14° schmelzenden Masse erstarrt. Ölsäure ist eine ungesättigte Säure der Formel:



Durch Einwirkung von salpetriger Säure, Erhitzen mit wäßrigen Lösungen von schwefliger Säure oder von Natriumbisulfit auf 200° geht sie in die isomere, in Blättern vom Schmelzpunkt 51—52° kristallisierende *Elaidin*säure über. Die Isomerie der beiden Säuren wird durch die Formeln

¹⁾ Die Bildung erfolgt wahrscheinlich unter intermediärer Wasser-Anlagerung:

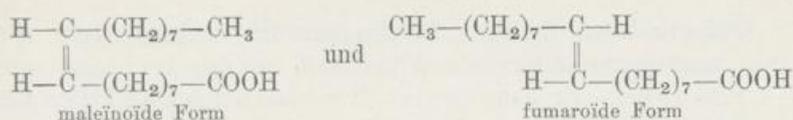


α -Jonon Siedepunkt 127,6° (12 mm), spezifisches Gewicht 0,9301 (20°).

β " " " 127° (10 mm), " " " 0,9442 (20°)

α -Jonon riecht voller nach Veilchen.

²⁾ Chevreul, Recherches sur les corps gras 1823, 75. Gottlieb, A. 57 (1846) 38. Ölsäure findet sich als Glycerinester, Triolein, in fast allen Fetten und namentlich in den fetten Ölen.

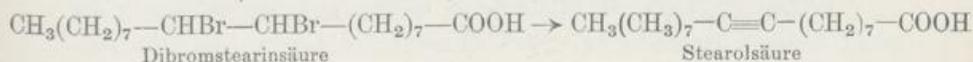


angedeutet. Wahrscheinlich kommt der Ölsäure die maleinoide, der Elaïdinsäure die fumaroide Konfiguration zu¹⁾.

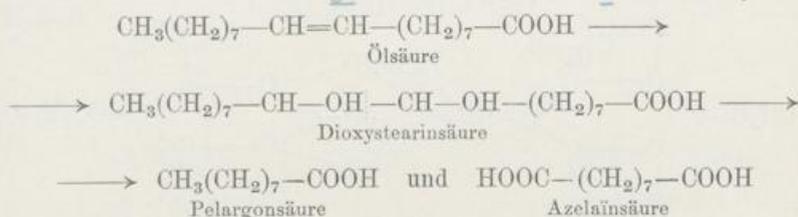
Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird die Ölsäure zu Stearinsäure reduziert:



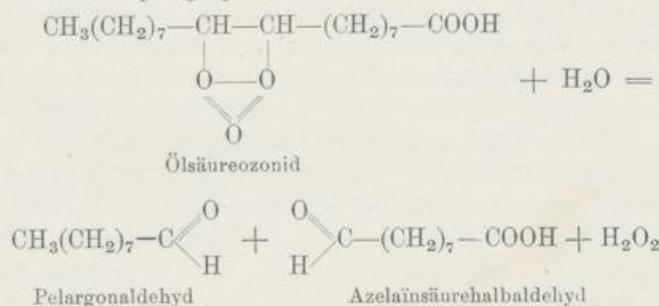
Mit Brom entsteht Dibromstearinsäure, aus welcher, durch alkoholisches Kali, Stearolsäure gebildet wird:



Durch Kaliumpermanganat wird die Ölsäure zu Dioxystearinsäure und weiter zu Pelargonsäure und Azelaïnsäure oxydiert:



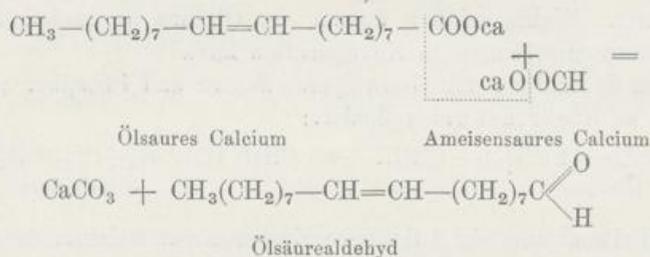
Durch Einwirkung von Ozon auf Ölsäure entsteht ein Ozonid²⁾, das durch Erwärmen mit Wasser in Pelargonaldehyd und Azelaïnsäurehalbalddehyd gespalten wird:



¹⁾ Andere Strukturisomere der Ölsäure sind die Isoölsäure und die Rapinsäure.

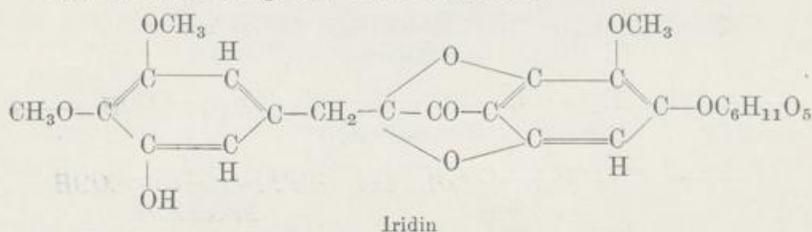
²⁾ Harries, A. 343 (1905) 333. Harries und Thieme, A. 343 (1905) 354.

Ölsäurealdehyd, $C_{18}H_{34}O$, ist eine schwach riechende, beim Abkühlen wachsartig erstarrende Flüssigkeit, welche bei $168-169^{\circ}$ ($3-4$ mm) siedet. Er kann dargestellt werden durch Destillation von ölsaurem mit Ameisensaurem Calcium¹⁾:



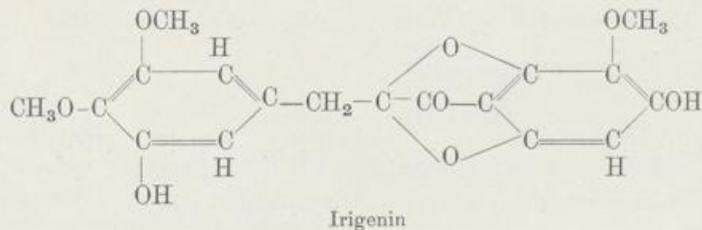
Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$ ²⁾, bildet feine, weiße, sich an feuchter Luft leicht hellgelb färbende, bei 208° schmelzende Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser, etwas leichter in Aceton, leicht in heißem Alkohol, nicht in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform.

Die Struktur entspricht dem Formelbilde:



Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird Iridin bei $80-100^{\circ}$ zerlegt in Traubenzucker und in Irigenin.

Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser in Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 186° ab. Es besitzt die Konstitution:



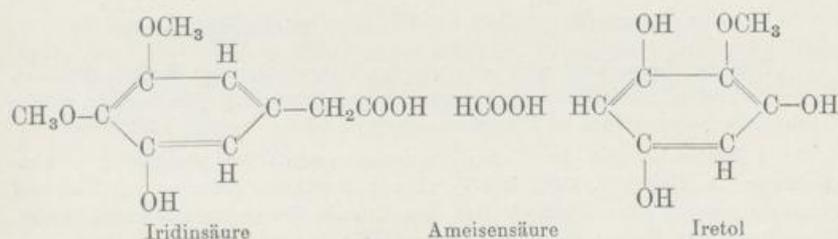
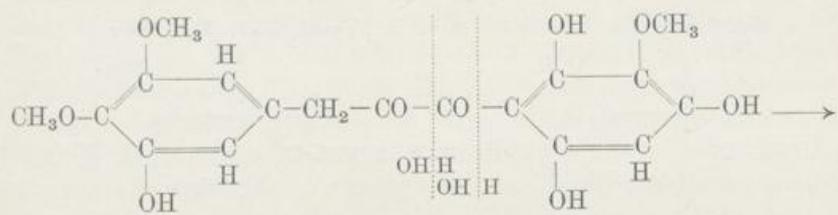
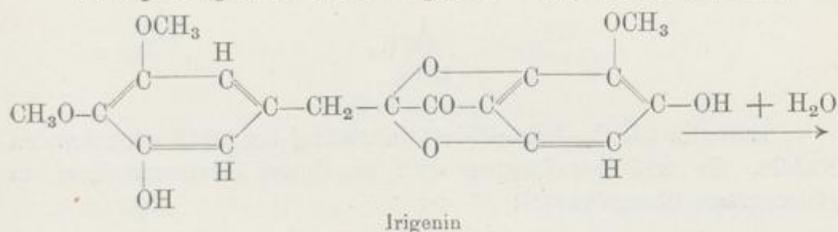
¹⁾ Schimmel & Cie., Chem. Centralbl. 1907, I, 1413.

²⁾ de Laire und Tiemann, B. 26 (1893) 2010.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Lauge, unter Abschluß von Luft, spaltet es sich in Ameisensäure, Iridinsäure und Iretol nach der Gleichung:



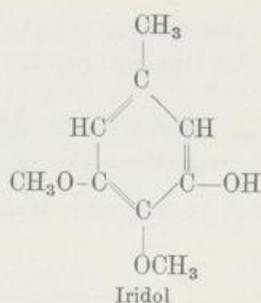
Die Spaltung läßt sich in folgender Weise veranschaulichen:



Iridinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (Dimethoxy-oxyphenyllessigsäure), bildet farblose bei 118° schmelzende Prismen und ist in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol löslich. Bei der trockenen Destillation entsteht bei 239° unter Kohlensäure-Abspaltung

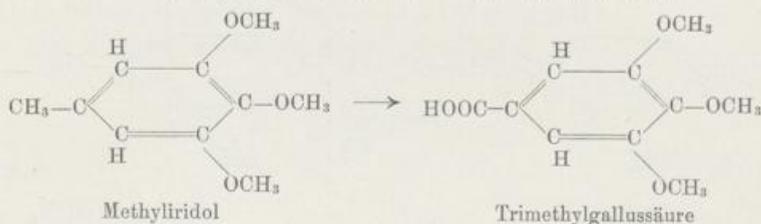
Iridol, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$, welches als farbloses Öl überdestilliert und bald zu großen, weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 57° erstarrt. Es besitzt die Struktur¹⁾:

¹⁾ Iridol liefert durch Behandlung mit Chloroform und Alkali zwei isomere Aldehyde, enthält daher im Benzolkern zwei substituierbare Wasserstoffatome, von denen das eine in ortho-, das andere in para-Stellung zum freien Hydroxyl steht. (Beweis der Stellung der freien Hydroxylgruppe.)



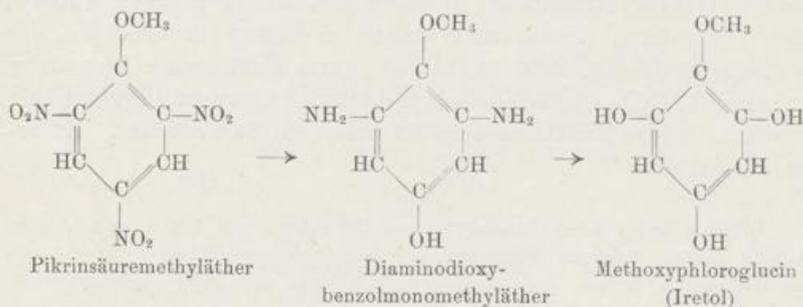
Iretol, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$, kristallisiert in weißen, bei 186° schmelzenden Nadeln. In wäßriger Lösung wird es durch Natriumamalgam in Phloroglucin übergeführt¹⁾:

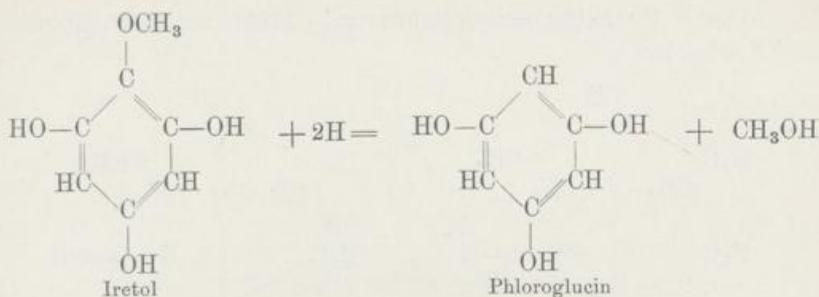
Methyliridol geht bei der Oxydation in Trimethylgallussäure über:



Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Oxydation der Methyliridinsäure. Methyliridinsäure liefert ferner mit Bromwasser eine Dibrommethyliridinsäure, welche durch heiße Salpetersäure zu Dibromtrimethylgallussäure oxydiert wird.

¹⁾ Synthetisch ist Iretol aus Pikrinsäuremethyläther dargestellt worden (Köhner, Ch. Centralbl. 1900, I, 417). Durch Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure entsteht das Dichlorhydrat des Diaminodioxybenzolmonomethyläthers. Wird dieses mit Wasser, dem etwas Zinnchlorür zugesetzt ist, 24 Stunden unter Durchleiten von Kohlensäure am Rückflußkühler erhitzt, so werden die beiden NH_2 -Gruppen durch Hydroxyle ersetzt:



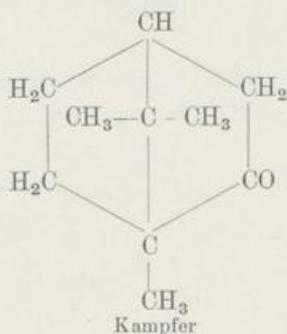


Camphora.

Cinnamomum Camphora Nees und Ebermayer. — Lauraceae —
Perseoideae — Cinnamomeae.

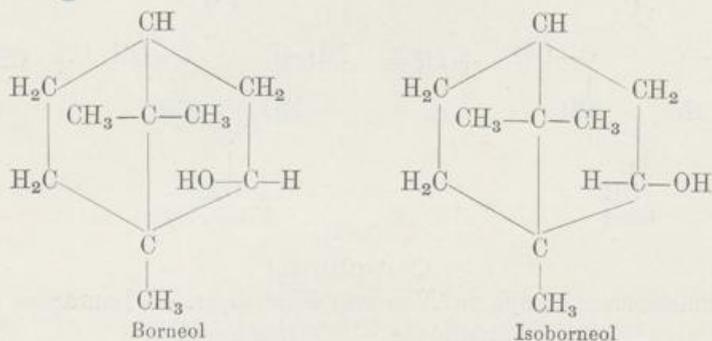
— *Kampfer*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (Japankampfer)¹⁾, bildet durchscheinende, körnig kristallinische, zähe Massen. Aus Alkohol kristallisiert er in glänzenden, hexagonalen Kristallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 175° , der Siedepunkt bei 204° . Kampfer ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigsäure, flüssigen Kohlenwasserstoffen, in fetten und in ätherischen Ölen. In Lösung, in geschmolzenem und in dampfförmigem Zustande ist Kampfer rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung. Der optische Antipode des gewöhnlichen Kampfers ist der linksdrehende Matricaria-Kampfer (in *Matricaria Parthenium*, *Tanacetum vulgare*, *Artemisia herba alba* *Asso*).

Die Konstitution des Kampfers wird ausgedrückt durch das Formelbild:

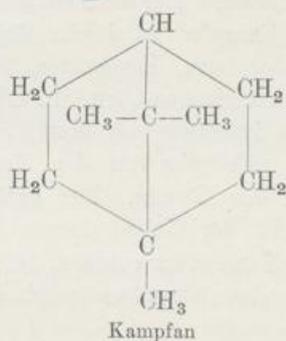


¹⁾ Ossian Aschan, Die Konstitution des Kampfers und seiner wichtigsten Derivate, Braunschweig, Vieweg & Sohn 1903. Derselbe, Über die Konstitution des Kampfers *A.* 316 (1901) 196. Bredt, *B.* 26 (1893) 3047; 27 (1894) 2092; 28 (1895) 316; *A.* 226 (1885) 249; 289 (1896) 1; 292 (1896) 55; 299 (1898) 131; 310 (1900) 112; 313 (1901) 369.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Borneol und Isoborneol,

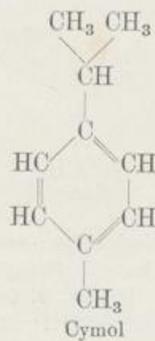


bei weitergehender Reduktion entstehen Kohlenwasserstoffe, unter denen wahrscheinlich das Kampfan

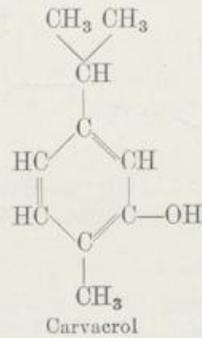


enthalten ist.

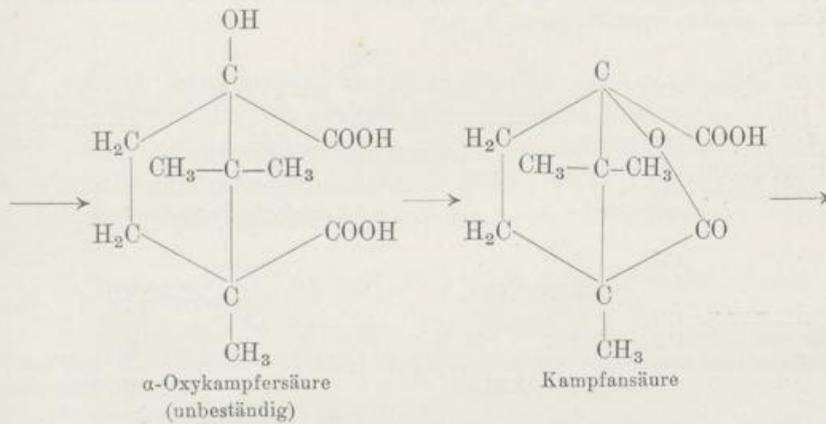
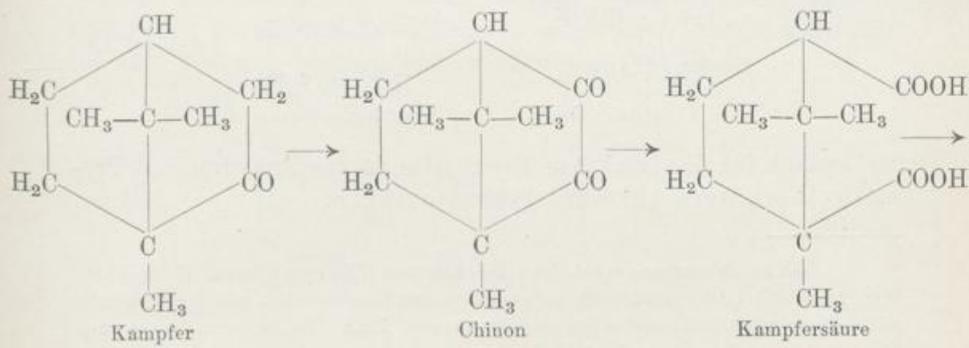
Durch Destillation mit Phosphorpentoxyd oder Phosphorpentasulfid entsteht Cymol (Methylisopropylbenzol),

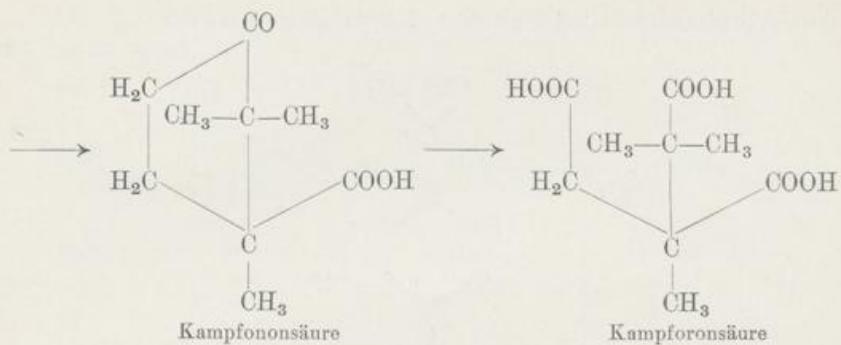


durch Erhitzen mit Jod Carvaerol (Cymophenol):

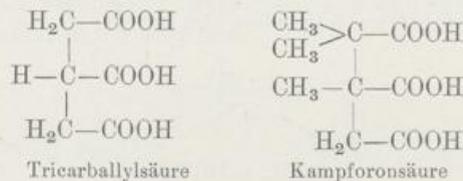


Oxydation führt zu folgenden Produkten:



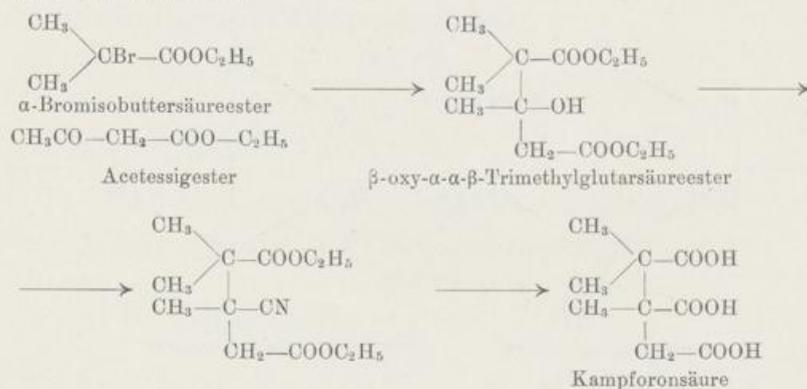


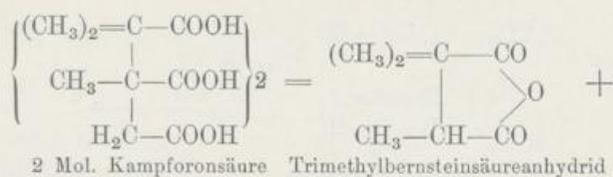
Die Kampforonsäure¹⁾ ist aufzufassen als Trimethylsubstitutionsprodukt der Tricarballysäure:



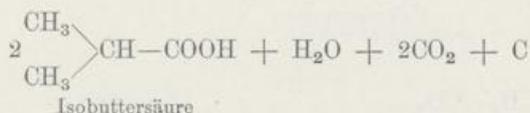
Sie zerfällt bei der trockenen Destillation in das Anhydrid der Trimethylbernsteinsäure und Isobuttersäure:

¹⁾ i-Kampforonsäure wurde von Perkin und Thorpe (Journ. of the chem. Soc. 71 (1897) 1190) synthetisch dargestellt durch Kondensation von Acetessigester mit α -Bromisobuttersäureester bei Gegenwart von Zink. Es entsteht β -oxy- α - α - β -Trimethylglutarsäureester; die β -Hydroxylgruppe wird gegen Chlor und dann gegen Cyan ausgetauscht und der entstandene β -Cyan- α - α - β -Trimethylglutarsäureester zu Kampforonsäure verseift:



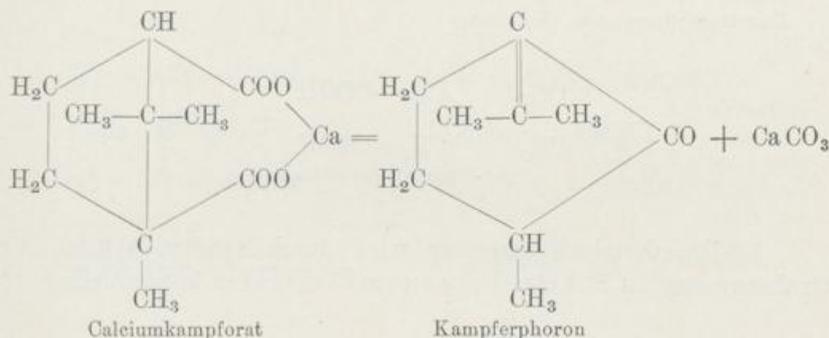


2 Mol. Kampforonsäure Trimethylbernsteinsäureanhydrid



Isobuttersäure

Kampfersäure kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen und geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 186,5°. Die Lösungen sind rechtsdrehend. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Kampfersäureanhydrid, sublimierbare, glänzende bei 217° schmelzende Nadeln. Das Calciumsalz der Kampfersäure zerfällt bei der trockenen Destillation in Calciumkarbonat und Kampferphoron (Kamphoron), eine bei 200° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit:



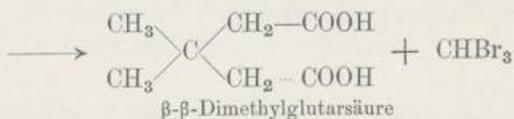
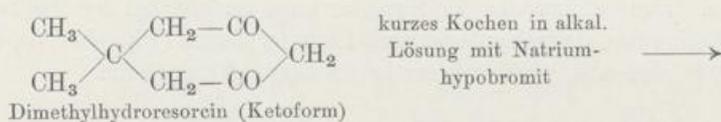
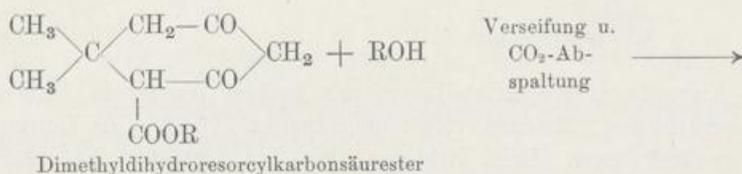
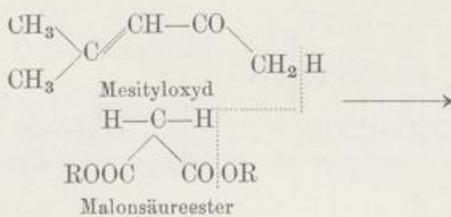
Sowohl Kampfersäure als auch Kampfer sind synthetisch darstellbar. Die Synthese¹⁾ verläuft nach folgenden Reaktionen:

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Mesityloxyd²⁾ in alkoholischer Lösung entsteht Dimethylhydroresorcin³⁾ und daraus durch Natriumhypobromit β-β-Dimethylglutarsäure:

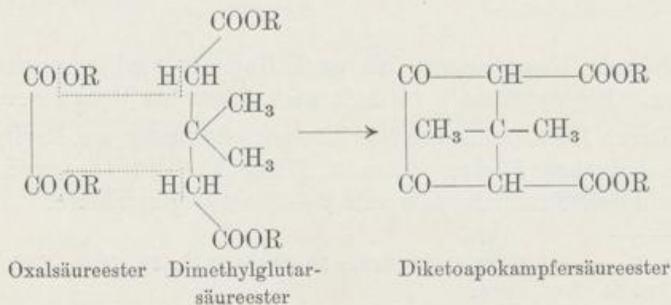
¹⁾ Komppa, B. 32 (1899) 1421; 34 (1901) 2472; 36 (1903) 4332. Dieckmann, B. 34 (1901) 1930.

²⁾ Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, entsteht (neben Phoron $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) durch Behandlung von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln.

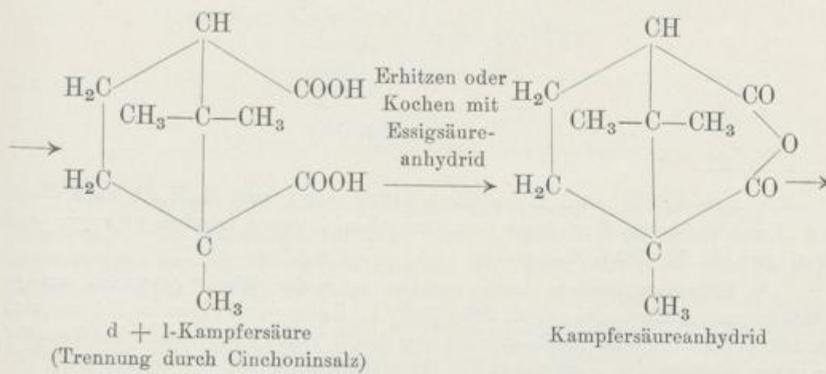
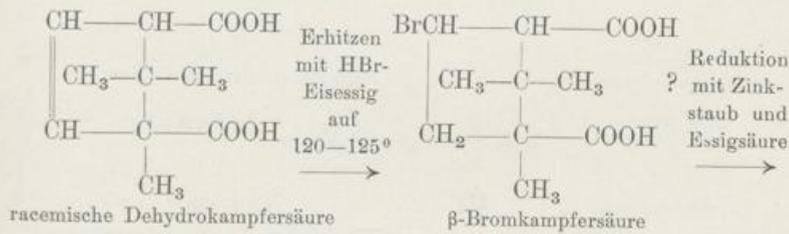
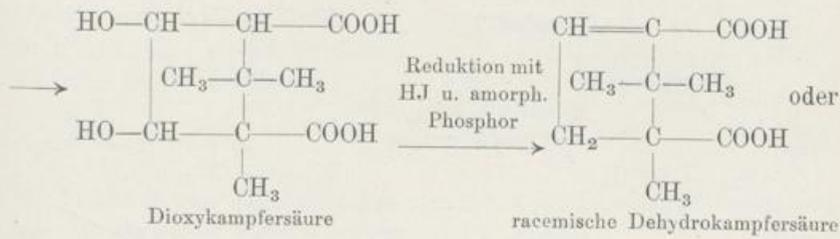
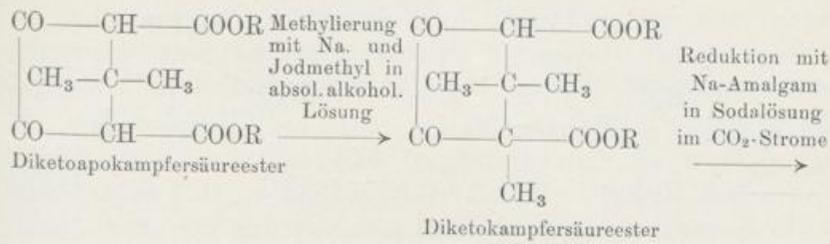
³⁾ Vorländer, A. 294 (1897) 314.

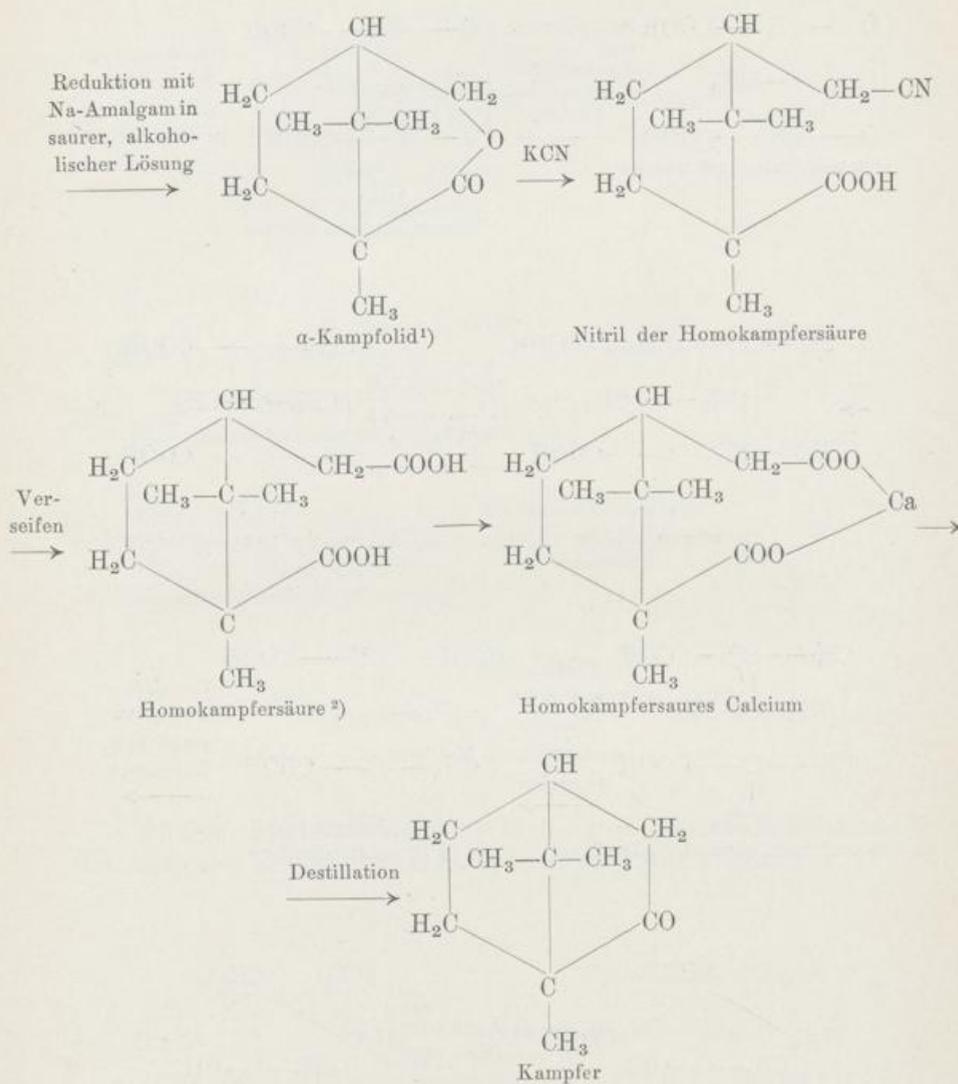


β - β -Dimethylglutarsäureester wird durch Natriumalkoholat mit Oxalsäureester zu Diketoapokampfersäureester kondensiert:



Vom Diketoapokampfersäureester aus verläuft die Synthese nach folgenden Reaktionen:



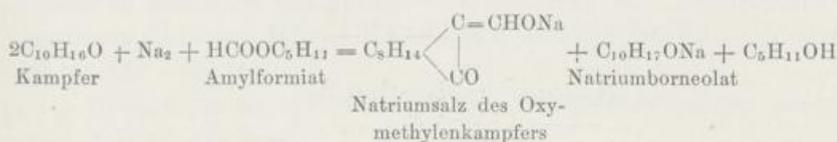


¹⁾ α -Kampfolid wird neben einem Lakton der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ auch direkt aus Kampfer durch Einwirkung von Caroschem Reagens erhalten (Baeyer und Villiger, *B.* 32 (1899) 3619.)

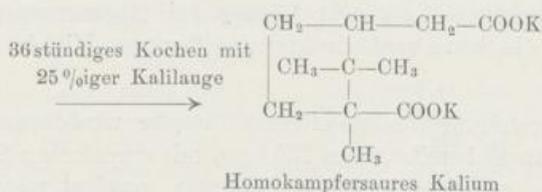
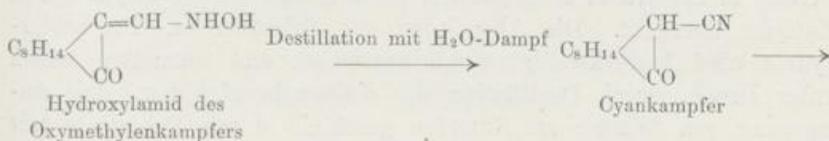
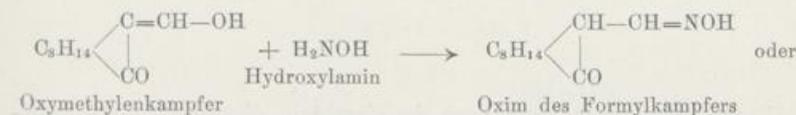
²⁾ Homokampfersäure kann auch in folgender Weise gewonnen werden (Bredt und v. Rosenberg, *A.* 289 (1896) 1; Bishop, Claisen und Sinclair, *A.* 281 (1894) 314): Durch Einwirkung von Amylformiat und Natrium auf Kampfer in Äther entsteht das Natriumsalz des Oxymethylenkampfers (Formylkampfer),

Die technischen Verfahren¹⁾ zur Darstellung von künstlichem Kampfer benützen als Ausgangsmaterial Terpentinöl, das zum größten Teil aus Pinen besteht und beruhen auf folgenden Reaktionen:

Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in trockenes, abgekühltes Terpentinöl entsteht Pinenchlorhydrat²⁾ (s. S. 165), aus diesem durch Erhitzen mit Acetaten (Kalium — Blei — Zinkacetat) Bornyl- und Isobornylacetat, das durch Oxydation in Kampfer übergeführt werden kann:

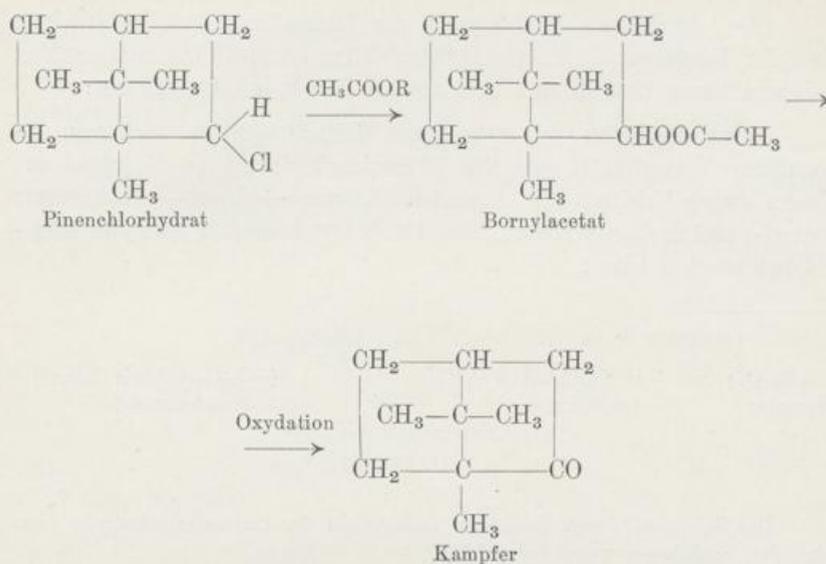


Das Salz wird durch Essigsäure zerlegt und der Oxymethylenkampfer nach folgenden Reaktionen weiter behandelt:



¹⁾ Vgl. Otto Schmidt, Die künstliche Darstellung des Kampfers aus Terpentinöl. Die chemische Industrie 1906 p. 241. A. Hempel, Über den gegenwärtigen Stand der Kampferfabrikation. Ch. Zeitg. 1907 p. 6. Rochussen, Zeitschr. f. angew. Chemie 20 (1907) 1401.

²⁾ Kindt, Tromsdorffs Journ. d. Pharmacie 11 II (1803) 132. Pinenchlorhydrat wurde früher auch als „künstlicher Kampfer“ bezeichnet.



Pinenchlorhydrat kann auch in Kampfen, dieses durch Hydratisierung in Isorneol umgewandelt werden, das bei der Oxydation in Kampfer übergeht. Die Abspaltung von Salzsäure aus Pinenchlorhydrat wird bewerkstelligt durch Ammoniak und sekundäre Basen unter Druck, durch Destillation mit Kaliumphenolat usw. Die Anlagerung von Wasser an Kampfen geschieht durch Behandeln mit Eisessig und Schwefelsäure. Isorneol läßt sich leicht und glatt durch Permanganate in saurer Lösung bei Gegenwart von Wasser oder andern, die Säure verdünnenden, indifferenten Mitteln zu Kampfer oxydieren ¹⁾.

Zur Darstellung von künstlichem Kampfer wird ferner die Eigenschaft des Pinens benutzt, beim Erhitzen mit organischen Säuren Ester des Borneols zu liefern, die zu Kampfer oxydiert werden können. Als Säuren werden Oxalsäure, Salicylsäure, Chlorbenzoesäure usw. verwendet.

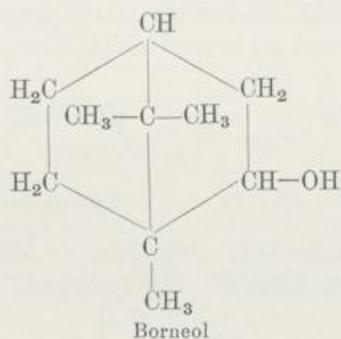
¹⁾ D. R. P. 197161 d. Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ch. Zeitg. 32 (1908) Rep. 291.

Folia Rosmarini.

Rosmarinus officinalis L. — Labiatae — Ajugoideae — Rosmarineae.
Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Pinen (s. S. 164), Kampfen (s. S. 175), olefinisches Terpen²⁾, Cineol (s. b. Fol. Eucalypti), Kampfer (s. S. 285), Borneol, Bornylacetat.]

— *Borneol*³⁾, C₁₀H₁₈O (Borneokampfer, Sumatrakampfer), kristallisiert in weißen, glänzenden Blättchen oder hexagonalen Tafeln, welche kampferartigen und zugleich pfefferartigen Geruch besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 203—204°, der Siedepunkt bei 212°. Borneol kommt in beiden optisch aktiven Modifikationen vor. Das Drehungsvermögen (in 20prozentiger alkoholischer Lösung) beträgt $[\alpha]_D = +37.44^\circ$ und -37.74° .

Borneol ist der, dem Kampfer (s. S. 285) entsprechende, sekundäre Alkohol und besitzt die Konstitution:



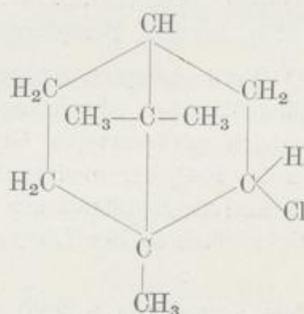
Halogene wirken zum Teil oxydierend auf Borneol, zum Teil bilden sie unbeständige Verbindungen. Halogenwasserstoffsäuren lagern

¹⁾ Lallemand, A. 114 (1860) 197. Montgolfier, Bull. soc. chim. d. Paris II 25 (1876) 17. Bruylants, Journ. d. Pharm. et d. Chim. II 29 (1879) 508; Pharm. Journ. III 10 (1879) 327; Jahresb. d. Ch. 1879 944. Weber, A. 238 (1887) 89. Haller, Compt. rend. 108 (1889) 1308. Gildemeister und Stephan, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 585.

²⁾ Das olefinische Terpen wurde noch nicht näher charakterisiert.

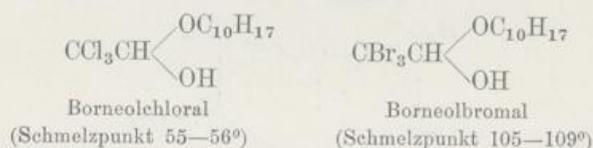
³⁾ Beckmann, B. 21 (1888) Ref. 321; Journ. f. prakt. Chem. [2] 55 (1897) 31; A. 250 (1889) 353. Plowmann, Pharm. Journ. III 4 (1874) 710. Haller, Compt. rend. 108 (1889) 1308; 109 (1889) 30, 456; 130 (1900) 688. Über isomere Borneole siehe Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, Braunschweig 1905 S. 1002; B. 41 (1908) 1092.

sich in der Kälte an¹⁾. Durch Einwirkung feuchter Halogenwasserstoffsäuren wird die Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt. So entsteht z. B. durch Chlorwasserstoffsäure Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat):

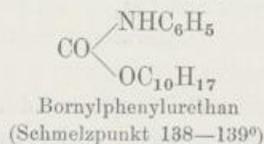


Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat)

Dasselbe Produkt wird auch durch Phosphorpentachlorid gebildet²⁾. Mit Chloral und mit Bromal bildet Borneol Additionsprodukte³⁾,



welche zur Charakterisierung des Borneols benützt werden können. Zu demselben Zwecke dient das Bornylphenylurethan⁴⁾,



das durch Vereinigung von Borneol mit Phenylcarbimid entsteht.

Durch Oxydation wird Borneol zuerst in Kampfer übergeführt⁵⁾ und liefert bei weiterer Oxydation dieselben Produkte wie Kampfer

¹⁾ Wallach, A. 230 (1885) 226.

²⁾ Kachler, A. 164 (1872) 77; 197 (1879) 92; B. 11 (1878) 460. Wagner und Brickner, B. 32 (1899) 2317; B. 33 (1900) 2121. Zelinsky, B. 35 (1902) 4417.

³⁾ Haller, Compt. rend. 112 (1891) 145. Minguin, Compt. rend. 116 (1893) 889.

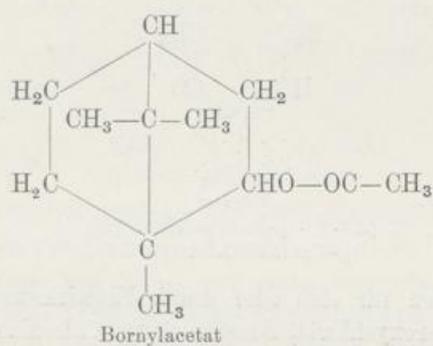
⁴⁾ Leuckart, B. 20 (1887) 115. Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 49 (1894) 5.

⁵⁾ Pelouze, A. 40 (1841) 328. Schwanert, A. 128 (1863) 111.

(s. S. 287). Synthetisch kann Borneol dargestellt werden durch Reduktion des Kampfers in alkoholischer Lösung mit Natrium¹⁾ (s. S. 286).

— *Bornylacetat*²⁾, C₁₂H₂₀O₂, kristallisiert aus Petroläther in langen, bei 29° schmelzenden, nach Tannennadeln riechenden Kristallen. Der Siedepunkt liegt bei 106—107° (15 mm).

Das natürlich vorkommende Bornylacetat ist linksdrehend, seine Konstitution entspricht der Formel:



Synthetisch wird es dargestellt durch Erhitzen von Borneol mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid oder durch Behandlung von Pinenchlorhydrat mit trockenem Blei-, Magnesium- oder Quecksilberacetat bei Gegenwart von Essigsäure und wasserfreiem Chlorcalcium³⁾.

Fructus Carvi.

Carum Carvi L. — Umbelliferae — Apioideae — Ammineae — Carinae.

Bestandteile⁴⁾: Ätherisches Öl [enthält: Carvon, d-Limonen (s. S. 199), Dihydrocarvon, Dihydrocarveol, Diacetyl (s. S. 353), Methylalkohol (s. S. 350), Furfurol (s. S. 351), Acetaldehyd].

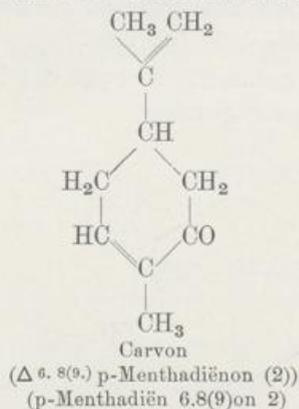
¹⁾ Berthelot, A. 110 (1859) 368. Jackson und Mencke, Americ. chem. Journ. 5 (1883) 270; 6 (1884) 404. Immendorff, B. 17 (1884) 1036.

²⁾ Bertram und Walbaum, Arch. d. Pharm. 231 (1893) 303.

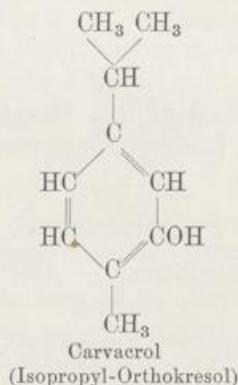
³⁾ Leemans, Chem. Zeitg. 1908 Rep. 460.

⁴⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1899 II 32; 1905 I 50.

— Carvon¹⁾, C₁₀H₁₄O (Carvol), ist eine farblose, nach Kümmel riechende Flüssigkeit, welche bei 230° siedet²⁾ und bei starker Abkühlung erstarrt. Das spezifische Gewicht beträgt 0,9645 (15°). Carvon ist als d-, l- und i-(d+l)-Carvon bekannt, die aktiven Carvone besitzen ein Drehungsvermögen von ca. ± 62°. Die Konstitution entspricht der Formel:



Beim Erhitzen für sich oder durch Einwirkung von Phosphor-pentoxyd, Phosphoroxychlorid, Ameisensäure, Chlorzink lagert es sich in Carvacrol um³⁾:

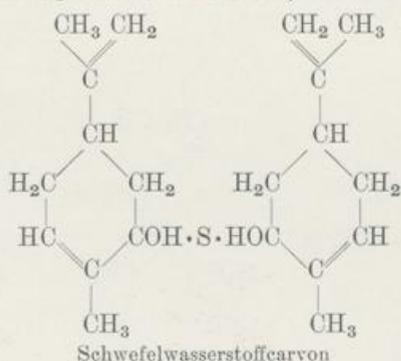


¹⁾ Völckel, A. 35 (1840) 308; 85 (1853) 246. Schweizer, Journ. prakt. Chemie 24 (1841) 271; 26 (1842) 118. Kekulé, B. 6 (1873) 933. Kekulé und Fleischer, B. 6 (1873) 1087. Beyer, Arch. d. Pharm. 221 (1883) 283. Goldschmidt, B. 17 (1884) 1577. Goldschmidt und Zürzer, B. 18 (1885) 1729. Goldschmidt und Kisser, B. 20 (1887) 486, 2071. Brühl, B. 20 (1887) 2307; B. 21 (1888) 473; B. 32 (1899) 1224. Rupe und Liechtenhan, B. 38 (1905) 1119.

²⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1905 I 50.

³⁾ Kreysler, B. 18 (1885) 1700. Reyehler, B. 26 (1893) Ref. 29. Klages, B. 32 (1899) 1516.

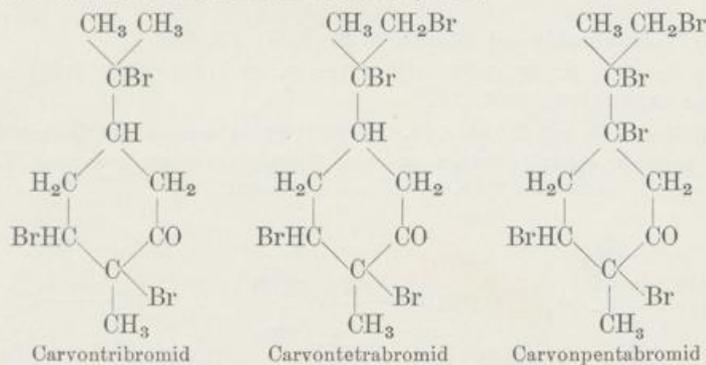
Mit Schwefelwasserstoff bildet Carvon eine Verbindung¹⁾, welche aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 224—225° kristallisiert und zur Isolierung des Carvons aus ätherischen Ölen benützt werden kann. Der Verbindung wird die Formel²⁾



zugeschrieben. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird aus der Schwefelwasserstoffverbindung Carvon regeneriert.

Beim Kochen mit einer, mit Soda versetzten Natriumbisulfittlösung entsteht das Natriumsalz der Carvondihydrodisulfonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ ³⁾. Das Salz bildet ein weißes, hygroskopisches Pulver; die Reaktion verläuft quantitativ und ist zur Bestimmung des Carvons empfohlen worden.

Durch Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff entstehen aus dem Carvon verschiedene Bromide⁴⁾ wie:



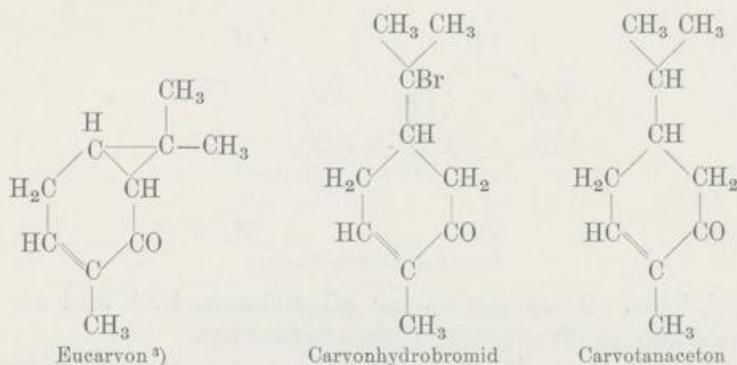
¹⁾ Varrentrapp, Handwörterbuch v. Liebig, Fittig & Wöhler, 1849 IV 686. Flückiger, B. 9 (1876) 470. Baeyer, B. 28 (1895) 640. Wallach, A. 305 (1899) 224.

²⁾ Harries und Stirm, B. 34 (1901) 1931.

³⁾ Labbé, Bull. soc. chim. [3] 23 (1900) 280.

⁴⁾ Wallach, A. 286 (1895) 119

Salzsäure bildet mit Carvon eine flüssige Verbindung, Bromwasserstoffsäure, das bei 32° schmelzende Carvonhydrobromid¹⁾; aus demselben entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali unter Bromwasserstoffabspaltung Eucarvon²⁾, durch Reduktion Carvotanacetone:

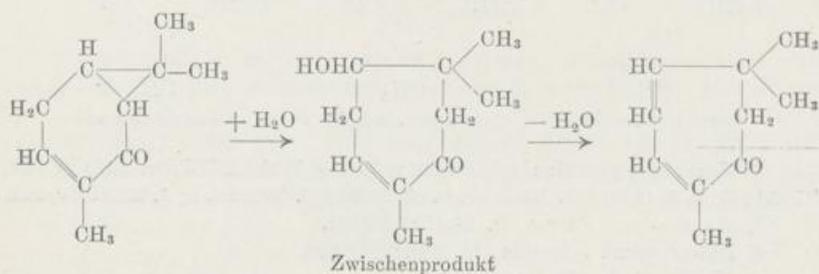


Hydroxylamin verbindet sich mit Carvon zu Carvoxim (Schmelzpunkt 71° für Oxim aus aktivem Carvon, 93° für Oxim aus inaktivem

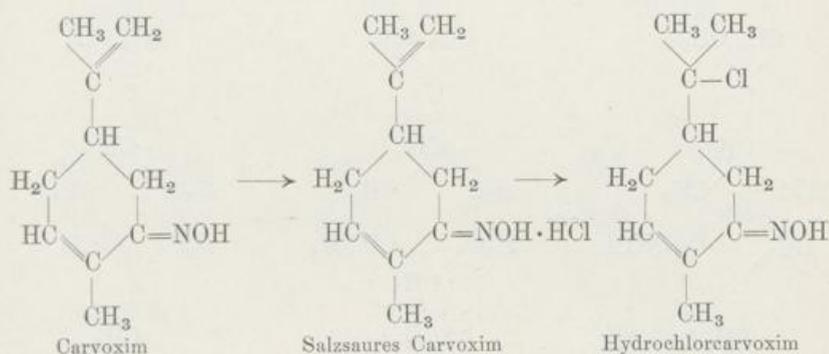
¹⁾ Goldschmidt und Kisser, B. 20 (1887) 487, 2071.

²⁾ Baeyer, B. 27 (1894) 810, 1912; B. 28 (1895) 646. Baeyer und Villiger, B. 31 (1898) 2068.

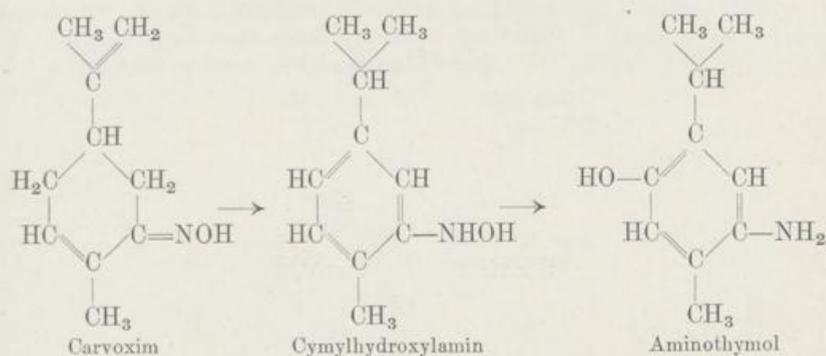
³⁾ Wallach und Köhler, (A. 339 (1905) 94) nehmen an, daß das bicyclische Eucarvon primär entstehe, dann aber, unter Hydrolyse und nachfolgender Wasserabspaltung, in ein stabiles Cycloheptadienon übergehe:



Carvon). Die salzsauren und bromwasserstoffsäuren Salze lagern sich in die isomeren Additionsprodukte um¹⁾:



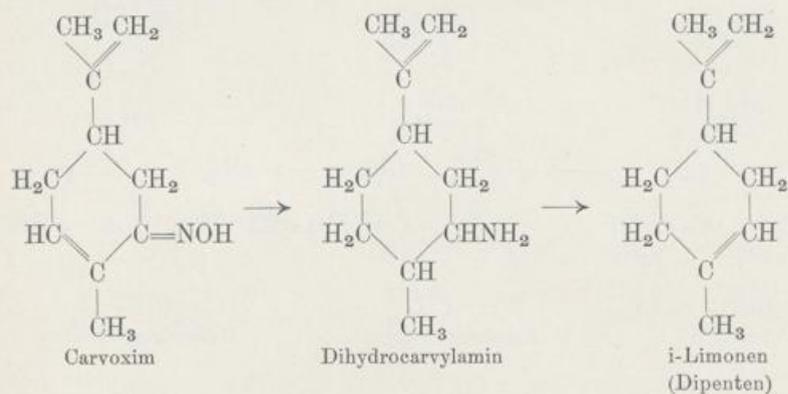
Wird Carvoxim in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, so wird es, indem sich als Zwischenprodukt Cymylhydroxylamin bildet, in Aminothymol umgewandelt²⁾:



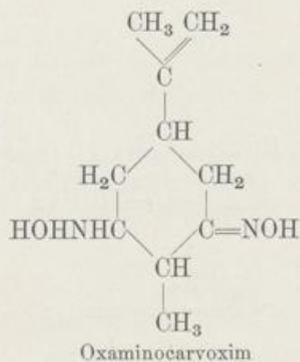
¹⁾ Goldschmidt, B. 17 (1884) 1577. Goldschmidt und Zürrer, B. 18 (1885) 1730. Goldschmidt und Kisser, B. 20 (1887) 488. Wallach, A. 270 (1892) 178. Baeyer, B. 29 (1896) 3.

²⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 369. Wallach, A. 346 (1906) 271.

Durch Reduktion entsteht aus dem Carvoxim das Dihydrocarvylamin, welches mit salpetriger Säure i-Limonen liefert¹⁾:



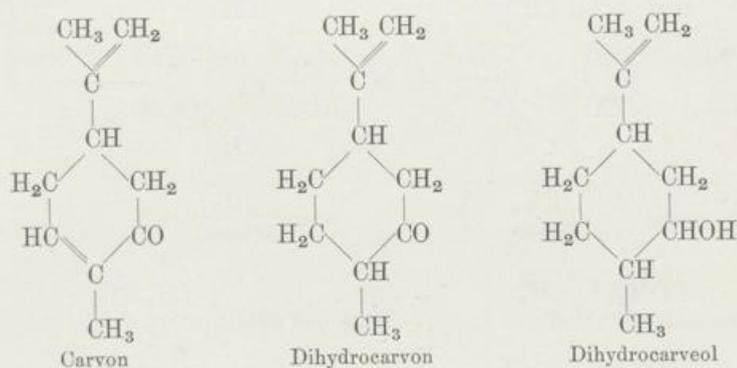
Bei Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin auf Carvon entsteht, neben Carvoxim, Oxaminocarvoxim²⁾:



¹⁾ Wallach, Kruse und Kerkhoff, A. 275 (1893) 129.

²⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 367. Harries und Mayrhofer, B. 32 (1899) 1345.

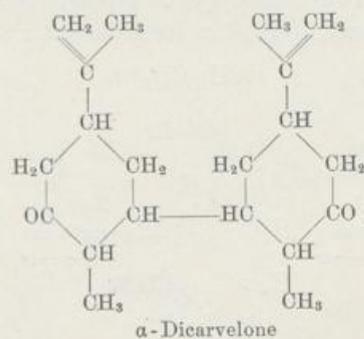
Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge führt Carvon in Dihydrocarvon¹⁾ über, Reduktion mit Natrium und Alkohol liefert Dihydrocarveol²⁾:



Durch Oxydation³⁾ mit Kaliumpermanganat entsteht aus Carvon Oxyterpenylsäure, welche durch Reduktion in Terpenylsäure übergeführt werden kann. Als Zwischenglied bildet sich bei der Oxydation wahrscheinlich ein Diketon:

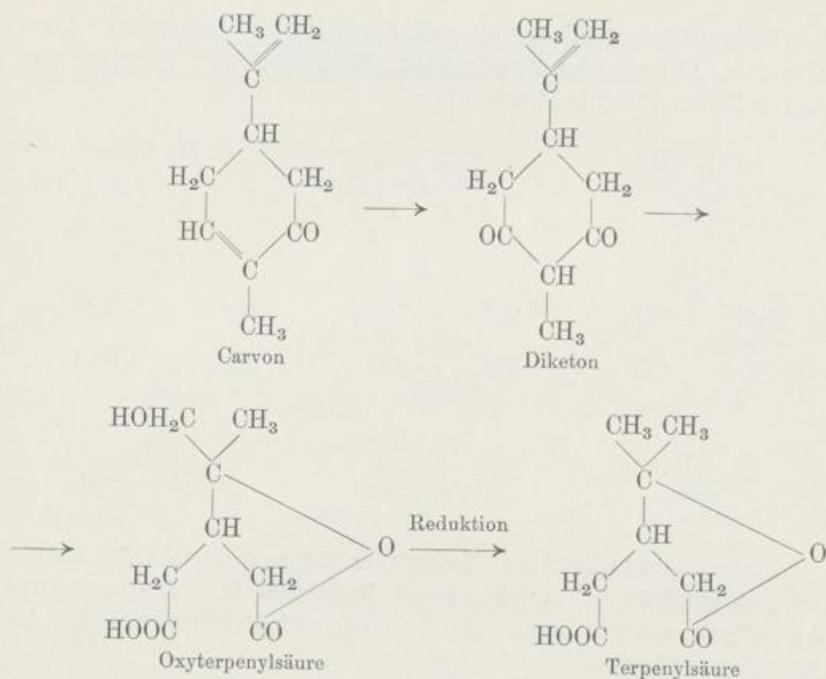
¹⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 377. Wallach, Löhr und Lipeinzki, A. 305 (1899) 223. Harries und Kaiser, B. 32 (1899) 1323.

Neben dem Dihydrocarvon entstehen eine Anzahl isomerer Dicarvelone; den α -Dicarvelonen erteilt Wallach die Formel:



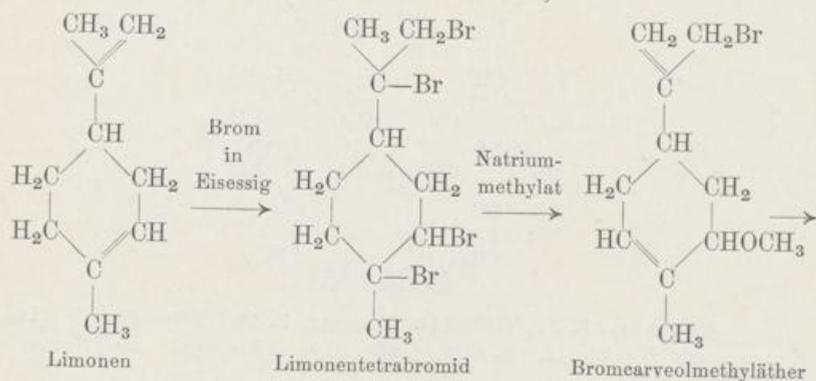
²⁾ Leuckart, B. 20 (1887) 114. Baeyer, B. 26 (1893) 821. Wallach, Kruse und Kerkhoff, A. 275 (1893) 110. Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2141.

³⁾ Wallach, B. 27 (1894) 1495. Best, B. 27 (1894) 1218, 3333. Harries; B. 34 (1901) 2105.

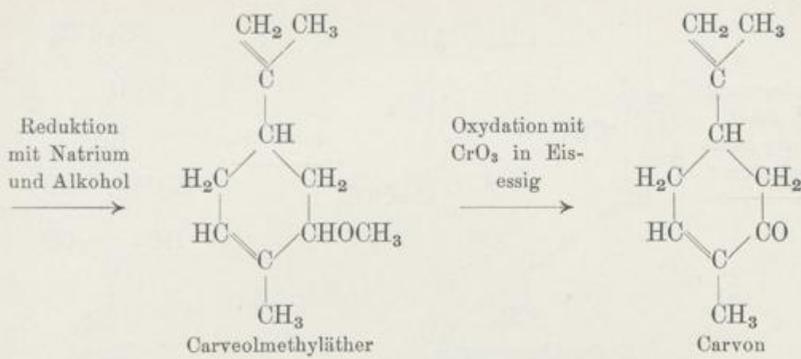


Von Nitrosylchlorid

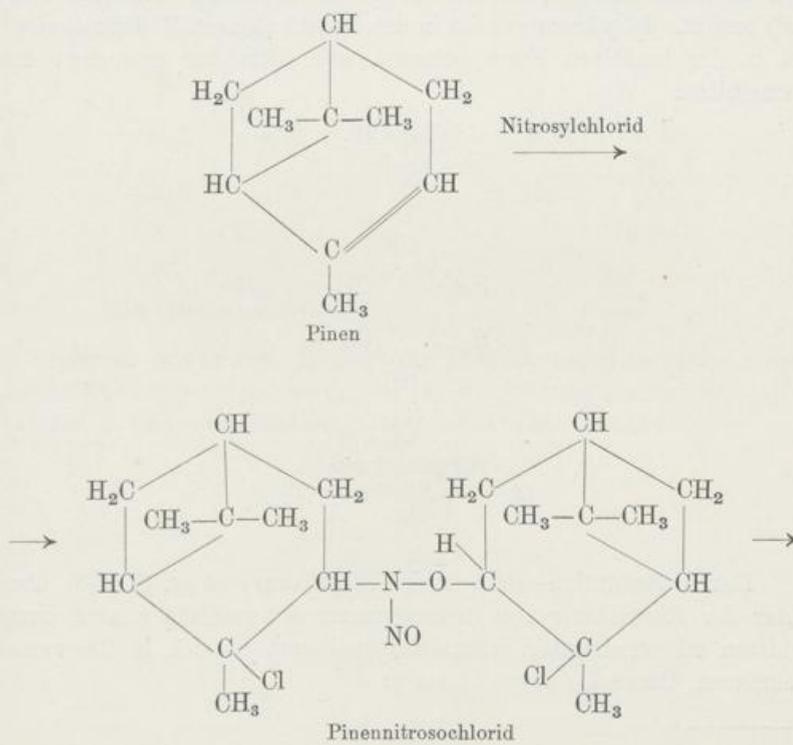
Synthetisch ist Carvon aus dem Limonen darstellbar durch Überführung desselben in Bisnitrosochlorid. Aus diesem wird durch Kalilauge Carvoxim gebildet, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Carvon liefert (vgl. S. 203). Aus Limonen entsteht Carvon außerdem nach folgenden Reaktionen¹⁾:



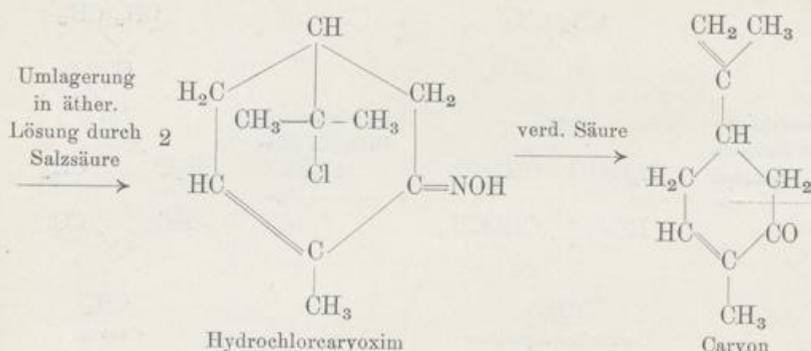
¹⁾ Wallach, A. 225 (1884) 318; 281 (1894) 129.



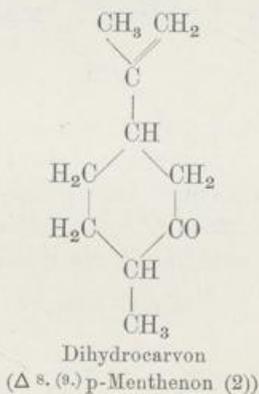
Aus Pinen gelangt man zum Carvon durch folgende Umsetzungen¹⁾:



¹⁾ Baeyer, B. 29 (1896) 12.
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.



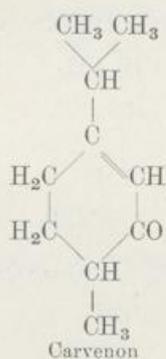
— Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, ist ein, bei $221-222^\circ$ siedendes Öl, das nach Menthon und Carvon riecht und das spezifische Gewicht $0,928$ (19°) besitzt. Dihydrocarvon ist in den optisch aktiven Modifikationen¹⁾ und in der inaktiven Form bekannt, seine Struktur entspricht dem Formelbilde:



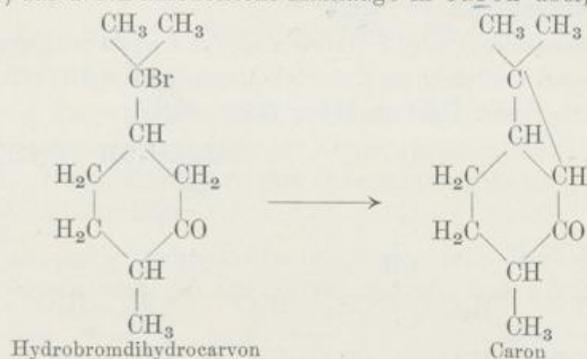
Durch Reduktion geht es in Dihydrocarveol (s. S. 308) über. Unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure lagert es sich in Carvenon (Camphren, Carveol, Carvenol) um²⁾:

¹⁾ Das Drehungsvermögen des aus Kümmelöl isolierten Dihydrocarvons beträgt $\alpha_D = -16^\circ 18'$.

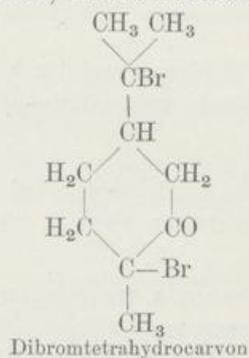
²⁾ Baeyer, B. 27 (1894) 1917. Wallach, A. 286 (1895) 103.



Durch Eisessig-Bromwasserstoff entsteht Hydrobromdihydrocarvon, das durch alkoholische Kalilauge in Caron übergeführt wird:

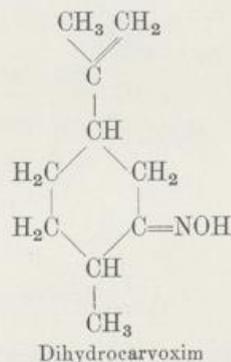


Brom, das in eine Lösung von Dihydrocarvon in Eisessig-Bromwasserstoff eingetragen wird, bewirkt die Bildung des, bei 69,5—70,5° (aktive Form) schmelzenden, Dibromtetrahydrocarvons¹⁾:



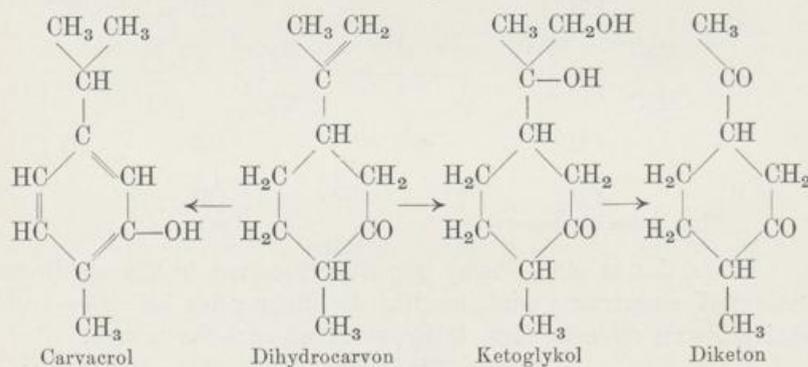
¹⁾ Wallach und Schrader, A. 279 (1894) 389; A. 286 (1895) 127.

Mit Hydroxylamin entsteht Dihydrocarvoxim¹⁾,



dessen Schmelzpunkt bei 89° liegt.

Durch Eisenchlorid wird Dihydrocarvon zu Carvacrol oxydiert²⁾, durch Permanganat entsteht ein Ketoglykol, das durch weitere Oxydation mit Chromsäure in ein Diketon übergeführt wird³⁾:



Synthetisch kann Dihydrocarvon durch Reduktion des Carvons (s. S. 303) mittels Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Natronlauge dargestellt werden.

*Dihydrocarveol*⁴⁾, C₁₀H₁₈O, siedet bei 224—225°; es besitzt einen angenehm terpineolartigen Geruch. Das spezifische Gewicht

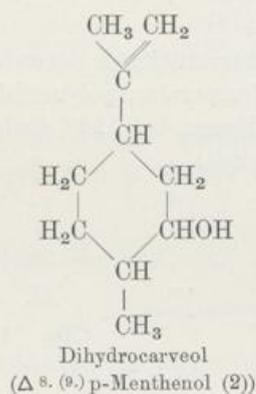
¹⁾ Wallach und Kerkhoff, **A.** 275 (1893) 116. Baeyer, **B.** 26 (1893) 823.

²⁾ Wallach, **A.** 286 (1895) 134.

³⁾ Tiemann und Semmler, **B.** 28 (1895) 2141. Wallach **B.** 28 (1905) 2704.

⁴⁾ Leukart, **B.** 20 (1887) 114.

beträgt 0,927 (20°). Dihydrocarveol ist der, dem Dihydrocarvon entsprechende sekundäre Alkohol von der Formel:

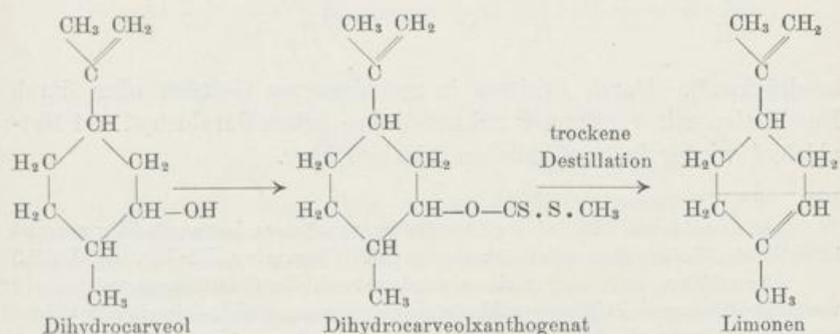


Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Terpinen¹⁾, durch Wasserabspaltung nach der Xanthogenatmethode²⁾ wird Limonen gebildet. Durch Oxydation mit Chromsäure geht Dihydrocarveol in Dihydrocarvon über.

Synthetisch wird Dihydrocarveol gewonnen durch Reduktion von Dihydrocarvon oder von Carvon mit Natrium und Alkohol³⁾.

¹⁾ Wallach, B. 24 (1891) 3984; A. 275 (1893) 113.

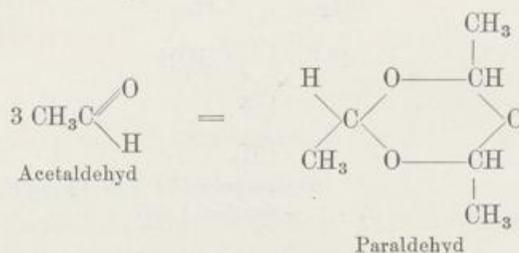
²⁾ Tschugaeff, B. 32 (1899) 3332; 33 (1900) 735.



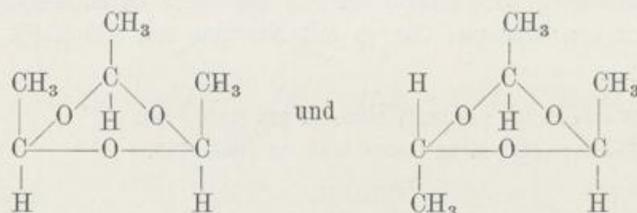
³⁾ Je nach den optischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials entstehen die entsprechenden Modifikationen. Die Drehung des im Kümmelöl aufgefundenen Dihydrocarveols beträgt nach Schimmel & Cie., Ber. 1895, I, 51 $\alpha_D = -6^\circ 14'$.

— *Acetaldehyd*¹⁾, C₂H₄O, ist eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 21°, welche bei starker Abkühlung erstarrt und bei — 120,6° wieder schmilzt. Das spezifische Gewicht beträgt (16°) 0,7876.

Durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure, Chlorzink, bei gewöhnlicher Temperatur, polymerisiert sich Acetaldehyd zu Paraldehyd, einer farblosen, bei 124° siedenden und unter + 10° kristallisierenden Flüssigkeit:



Bei Temperaturen unter 0° polymerisieren sich 3 Moleküle Acetaldehyd zu dem schön kristallisierenden und sublimierbaren Metaldehyd. Die Isomerie der beiden polymeren Formen läßt sich durch die Strukturbilder



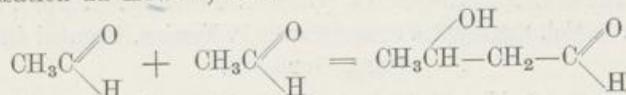
ausdrücken²⁾. Durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen oder durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure gehen Paraldehyd und Metaldehyd wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

¹⁾ Acetaldehyd tritt bei der Destillation von Samen fast regelmäßig auf und ist daher ein häufiger Bestandteil ätherischer Öle. (Semmler, Die äth. Öle, I, 565.)

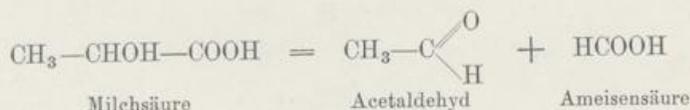
Acetaldehyd kann nachgewiesen werden durch die Blaufärbung, welche sehr verdünnte Lösungen mit Nitroprussidnatrium geben, wenn gleichzeitig ein sekundäres, aliphatisches Amin oder Piperidin in kleiner Menge vorhanden ist. (Rimini, Chem. Centralbl. 1898, II, 277. Lewin, B. 32 (1899) 3388.) Im übrigen zeigt Acetaldehyd die gewöhnlichen Aldehydreaktionen.

²⁾ Meyer und Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie I, 714.

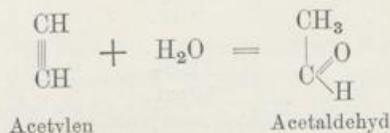
Durch längere Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder beim Erhitzen mit Chlorzink und Wasser oder andern Salzlösungen tritt Polymerisation zu Aldol¹⁾ ein:



Acetaldehyd kann dargestellt werden durch Oxydation von Äthylalkohol, durch Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure,



aus Acetylen durch Hydratation mit Säure bei Gegenwart von Quecksilberoxyd:

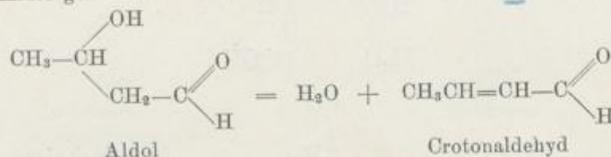


Fructus Anethi.

Anethum graveolens L. — Umbelliferae — Apioideae — Peucedaneae — Ferulinae.

Bestandteile²⁾: Ätherisches Öl [enthält Carvon (s. S. 298), d-Limonen (s. S. 199), Phellandren³⁾ (s. S. 181), Paraffin⁴⁾].

¹⁾ Aldol geht durch Wasseraustritt leicht in Crotonaldehyd über:



²⁾ Gladstone, Journ. chem. Soc. 25 (1872) 1; Jahresb. d. Chem. 1872, 816. Nietzki, Arch. d. Pharm. 204 (1874) 317. Beyer, Arch. d. Pharm. 221 (1883) 283. Wallach, A. 227 (1885) 292. Ciamician und Silber, B. 29 (1896) 1799. Schimmel & Cie., Ber. 1897, I, 13; 1898, II, 20.

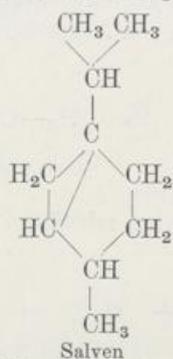
³⁾ Phellandren ist namentlich im englischen und spanischen Dillöl enthalten; der Gehalt an Phellandren rührt vielleicht davon her, daß Kraut mit zur Destillation verwendet wurde.

⁴⁾ Das Paraffin bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 64°. Im ostindischen Dillöl ist Dillapiol (s. b. Fol. Matico) enthalten.

Folia Salviae.

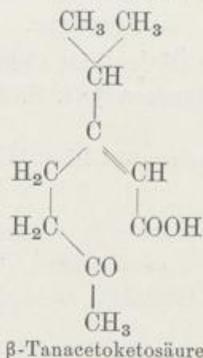
Salvia officinalis L. — Labiatae — Stachydoideae — Salviae.
Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Pinen (s. S. 164), Salven, Cineol (s. b. Fol. Eucalypt.), Sesquiterpen²⁾, Thujon, Borneol (s. S. 295)], Harz, Gerbstoff.

— Salven³⁾, C₁₀H₁₈ (Dihydrotanacetin?) ist vielleicht ein hydriert bicyklischer Kohlenwasserstoff, dem möglicherweise die Konstitution



Salven
(Dihydrotanacetin?)

zukommt. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 142—145°, ist rechtsdrehend und läßt sich durch Kaliumpermanganat zu einer Ketosäure oxydieren, die vielleicht mit der β-Tanacetoketosäure



identisch ist.

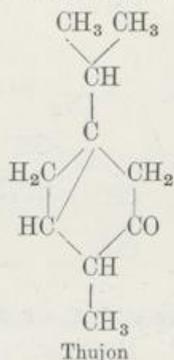
β-Tanacetoketosäure

¹⁾ Ilisch, Trommsdorff Journ. d. Pharm. 20, II (1811) 7. Herberger, Buchners Repert. f. Pharm. 34 (1830) 131. Rochleder, A. 44 (1842) 4. Tilden, Journ. chem. Soc. 31 (1877) I, 554; Jahresb. d. Chem. 1877, 427. Muir und Sugiura, Journ. chem. Soc. 37 (1880) 678; Jahresb. d. Chem. 1877, 957; 1878, 980; 1880, 1080. Wallach, A. 252 (1889) 103. Schimmel & Cie., Ber. 1894, II, 51; 1895, II, 40.

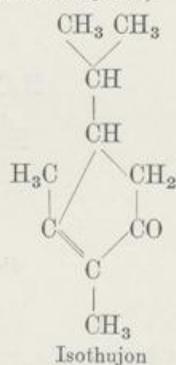
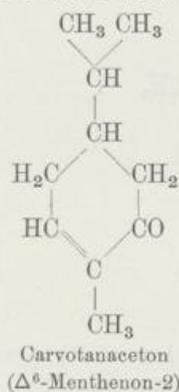
²⁾ Das Sesquiterpen, C₁₅H₂₄, siedet bei 264—270°.

³⁾ Seyler, B. 35 (1902) 550.

— *Thujon*¹⁾, C₁₀H₁₆O (β -Thujon, Tanaceton, Salviol), ist eine farblose, angenehm riechende, etwas ölige Flüssigkeit, welche bei 200—201° siedet, das spezifische Gewicht (20°) von 0,9126 besitzt und nach rechts dreht. Es wird aufgefaßt als bicyklisches Keton von der Formel²⁾:



Thujon (Tanaceton) läßt sich in zwei isomere Ketone umwandeln. Durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen auf 280° entsteht das carvonähnlich riechende Carvotanacetone³⁾, durch Behandlung mit Schwefelsäure isomerisiert sich Thujon zu Isothujon⁴⁾:



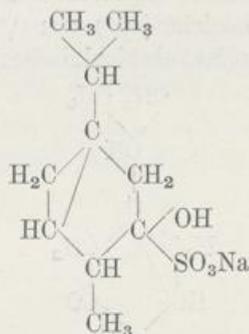
¹⁾ Man betrachtet Thujon und Tanaceton als physikalisch isomere Verbindungen und unterscheidet das linksdrehende α -Thujon und das rechtsdrehende β -Thujon = Tanaceton; das Salbeiöl enthält ein Gemenge von α - und von β -Thujon. (Wallach, A. 336 (1904) 270.)

²⁾ Semmler, B. 33 (1900) 275.

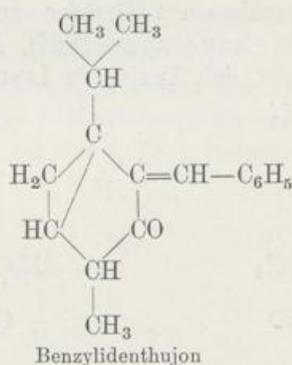
³⁾ Semmler, B. 27 (1894) 895; B. 33 (1900) 2454. Harries, B. 34 (1901) 1924. Wallach, A. 275 (1893) 182; A. 279 (1894) 384; B. 28 (1895) 1955.

⁴⁾ Baeyer, B. 27 (1894) 1922. Wallach, A. 286 (1895) 101; B. 30 (1897) 426. A. 323 (1902) 334.

Mit Natriumbisulfit bildet Thujon die Verbindung¹⁾



perlmutterähnliche, in Benzol und Äther unlösliche Schüppchen. Mit Benzaldehyd²⁾, Anisaldehyd, Piperonal³⁾ entstehen Kondensationsprodukte wie z. B. Benzylidenthujon(-tanacetone):



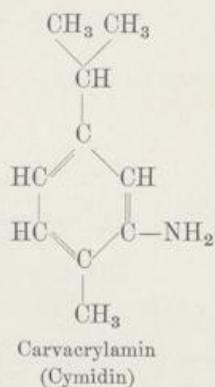
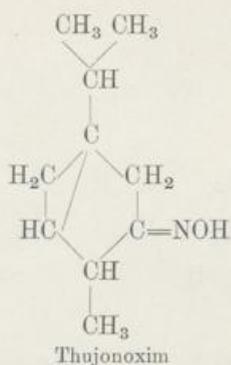
Mit Hydroxylamin verbindet sich Thujon zu Thujonoxim⁴⁾, aus dem durch verdünnte Schwefelsäure zum Teil Thujon regeneriert, zum Teil Carvacrylamin (Cymidin) gebildet wird:

¹⁾ Bruylants, *B.* 11 (1878) 451. Semmler, *B.* 25 (1892) 451.

²⁾ Semmler, *B.* 36 (1903) 4367.

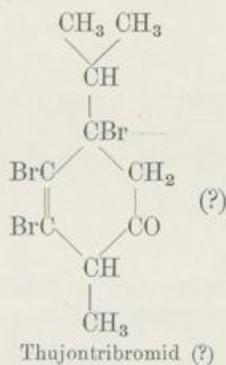
³⁾ Haller, *Compt. rend.* 140 (1905) 1626.

⁴⁾ Semmler, *B.* 25 (1892) 3344. Wallach, *A.* 277 (1893) 159; *A.* 336 (1904) 247. Tschugaeff, *B.* 34 (1901) 2277. Rimini, *Chem. Centralbl.* 1900, I, 1025.



Mit Semicarbazid entsteht ein Semicarbazon, welches Dimorphismus zeigt. Die hexagonale Modifikation schmilzt bei 174—175°, die rhombische bei 170—172°¹⁾.

Brom wirkt auf Thujon ein unter Bildung von Thujontribromid²⁾ (Schmelzpunkt 121—122°),



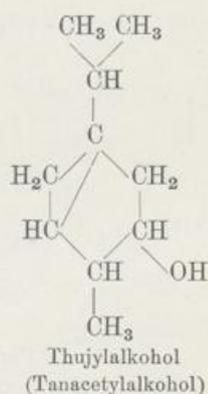
das sich zur Charakterisierung des Thujons eignet.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht Thujon in den sekundären Thujylalkohol³⁾ über:

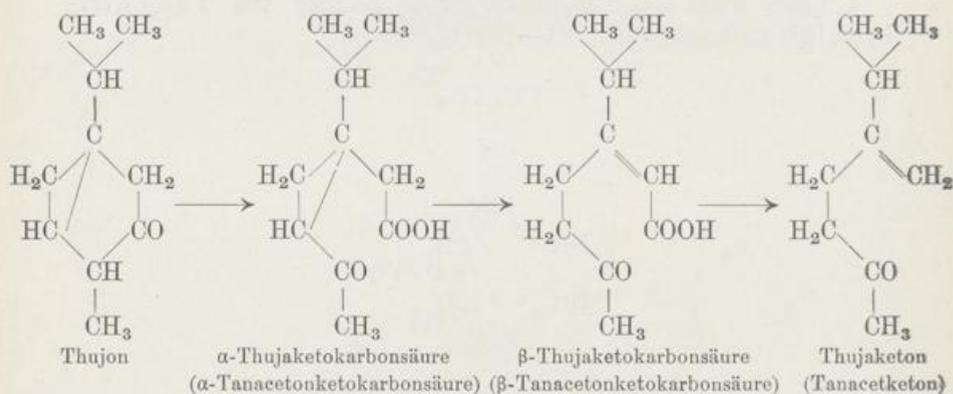
¹⁾ Wallach, A. 336 (1904) 253.

²⁾ Wallach, A. 275 (1893) 179; A. 286 (1895) 109.

³⁾ Semmler, B. 25 (1892) 3344. Wallach, A. 272 (1892) 109. Tschugaeff, B. 33 (1900) 3120. Haller und Martine, Compt. rend. 140 (1905) 1298.



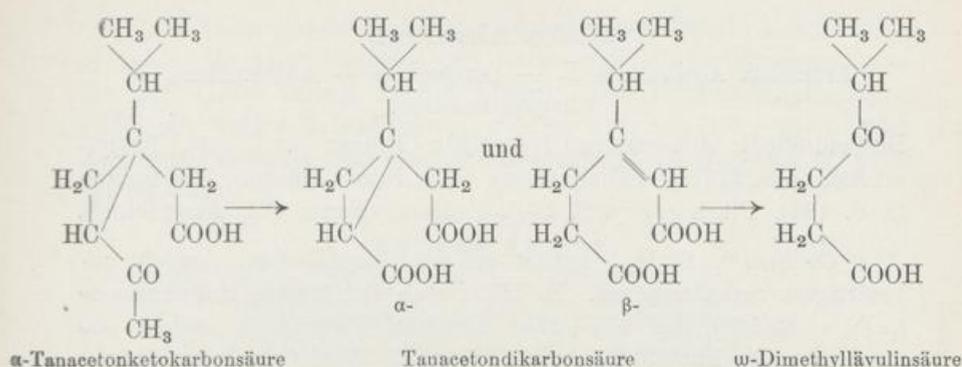
Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu der α -Thujaketokarbonsäure (α -Tanacetokarbonsäure), aus welcher durch Erwärmen die β -Thujaketokarbonsäure und bei weiterem Erhitzen das Thujaketon (Tanacetketon) entsteht¹⁾:



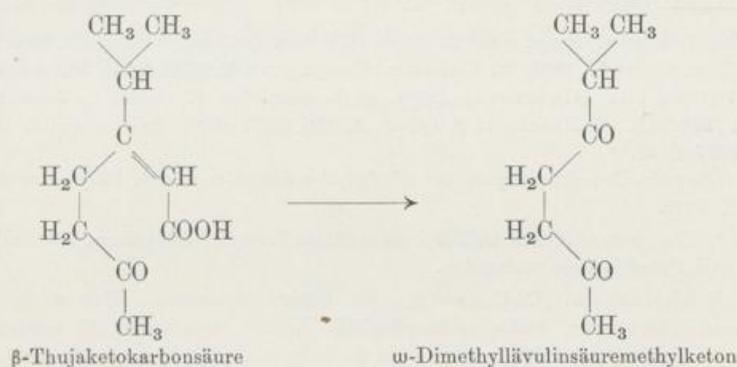
Durch Oxydation²⁾ der α -Thujaketokarbonsäure mit alkalischer Bromlösung entstehen die α -Tanacetondikarbonsäure (Tanacetogendikarbonsäure) und die β -Tanacetondikarbonsäure, aus welcher bei weiterer Oxydation ω -Dimethylävalinsäure gebildet wird:

¹⁾ Wallach, A. 272 (1892) 113. Semmler, B. 25 (1892) 3347; B. 33 (1900) 275. Tiemann und Semmler, B. 30 (1897) 431.

²⁾ Semmler, B. 25 (1892) 3348. Tiemann und Semmler, B. 30 (1897) 429; B. 31 (1898) 2311. Wallach, B. 30 (1897) 424.



Die β -Thujaketokarbonsäure liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat ω -Dimethylävalinsäuremethylketon:



Herba Tanaceti.

Tanacetum vulgare *L.* — Compositae — Anthemideae — Chrysantheminae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält Tanaceton (s. S. 313), 1-Kampfer (s. S. 285), Borneol (s. S. 295), Pinen (?), Tanacetin²⁾].

¹⁾ Persoz, *Compt. rend.* **13** (1841) 436; **A.** **44** (1842) 313; *Journ. f. prakt. Chem.* **25** (1842) 55. Vohl, *Arch. d. Pharm.* **124** (1853) 16. Bruylants, **B.** **11** (1878) 449. Semmler, **B.** **25** (1892) 3343. Schimmel & Cie, *Ber.* **1895**, II, 35.

²⁾ Tanacetin ist ein Bitterstoff. Er bildet eine amorphe, braune Masse, welche in Wasser und Weingeist leicht, in Äther nicht löslich ist und durch Tannin gefällt wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die in Braun und endlich in Blutrot übergeht (Leppig, **B.** **15** (1885) 1088).

Herba Absinthii.

Artemisia Absinthium L. — Compositae — Anthemideae —
Chrysantheminae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Thujon (s. S. 313), Thujylalkohol (s. S. 316)²⁾, Palmitinsäure (s. b. Fruct Amomi.), Phellandren (s. S. 181), Pinen (?) (s. S. 164), Cadinen, blaues Öl], Absinthiin³⁾.

— Cadinen⁴⁾, C₁₅H₂₄, gehört zu den bicyklischen, doppelt ungesättigten Sesquiterpenen. Es bildet eine dickflüssige, linksdrehende ($[\alpha]_D = 98,56^\circ$), bei 274—275° siedende Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht (20°) von 0,918 besitzt. Wird Cadinen in Chloroform oder Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so tritt eine grüne Färbung auf, die in Indigo-blau und beim Erwärmen in Rot übergeht.

¹⁾ Leblanc, Compt. rend. **21** (1845) 379; Ann. d. Chem. et Phys. III, **16** (1846) 333; Chem. Centralbl. **1846**, 62. Cahours, Compt. rend. **25** (1847) 725. Schwanert, A. **128** (1863) 110. Gladstone, Journ. of th. chem. Soc. **17** (1864) 1; Jahresb. d. Chem. **1863** 549. Beilstein u. Kupfer, A. **170** (1873) 290. Schimmel & Cie., Ber. **1897** I, 51.

Über die Charakterisierung des Absinthöles siehe Cuniasse, Chem. Centralbl. **1907** I, 1289.

²⁾ Thujylalkohol ist sowohl frei als auch als Ester der Essigsäure, Isovaleriansäure und Palmitinsäure vorhanden.

³⁾ Absinthiin, C₃₀H₄₀O₈ (?), der bitter schmeckende Bestandteil des Wermuts, bildet feine, weiße, seidenglänzende Nadeln, welche bei 68° schmelzen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Glukose, einen flüchtigen Bestandteil und in einen harzartigen Körper gespalten. (Mein, A. **8** (1831) 61. Luck, A. **54** (1845) 112. Kromeyer, Arch. d. Pharm. **108** (1861) 129. Duquesnel, Bull. Therapeut. **107** 438. Senger, Arch. d. Pharm. **230** (1892) 94. Bourcet, Bull. soc. chim. III, **19** (1898) 537.) Als Begleiter des Absinthiins isolierten Adrian und Trillat (Compt. rend. **127** (1898) 874; **128** (1899) 115) eine Substanz C₅₂H₈₂O₂₀ (gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 165°) und das farblos kristallisierende Anabsinthin, C₂₈H₂₄O₄ (Schmelzpunkt 258—259°). Konzentrierte Schwefelsäure löst Anabsinthin mit violetter, allmählich in Blau übergehender Farbe.

⁴⁾ Cadinen ist ein ziemlich verbreiteter Kohlenwasserstoff und ist unter verschiedenen Namen beschrieben worden (Sesquitereben, Sesquiterebenthen, Sesquiterpen, Parakampfen, Cedren, Galipen, Amyren). Es ist z. B. enthalten im Oleum Cadinum, im Cubebenöl, Sabinaöl, Fichten- und Kiefernadelöl, Asa foetida-Galbanum-Weihrauchöl usw. Soubeiran und Capitaine, A. **34** (1840) 323. Wallach, A. **238** (1887) 84; A. **239** (1887) 49; A. **252** (1889) 150; A. **271** (1892) 303; A. **279** (1894) 391. Schreiner und Kremers, Pharm. Arch. **2**, 299; Proc. Pharm. Assoc. **47** 180. Genvresse, Compt. rend. **138** (1904) 1228. Deussen und Lewinsohn, A. **359** (1908) 260.

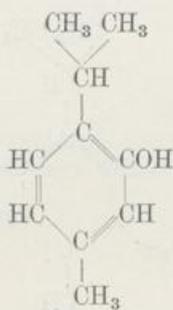
Mit Halogenwasserstoff bildet Cadinen kristallisierte Anlagerungsprodukte, die durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat und Eisessig wieder zerlegt werden können. Das Nitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, bildet ein weißes Kristallpulver, welches zwischen $105-110^\circ$ unter Zersetzung schmilzt, das Cadinennitrosochlorid, $C_{15}H_{24}NOCl$, schmilzt bei $93-94^\circ$.

Fructus Ajowan.

Carum Ajowan, *Benth. & Hook.* (Ptychotis Ajowan D. C.) —
Umbelliferae — Apioideae — Ammineae.

Bestandteile ¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Thymol, Cymol, Terpen ²⁾], Fett.

— *Thymol* ³⁾, $C_{10}H_{14}O$ (Thymiankampfer, Thymiansäure, Cymophenol), bildet farblose, durchsichtige, nach Thymian riechende Kristalle, welche bei $50-51^\circ$ schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 232° . Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich nur wenig in Wasser und ist in Natronlauge, Alkohol, Chloroform, Petroläther leicht löslich. Thymol besitzt die Konstitution:



Thymol
(Methyl-Isopropylphenol)
(Isopropyl-m-Kresol)

Durch Reduktion mit Phosphorpentasulfid geht es in Cymol über ⁴⁾, durch Reduktion mit Wasserstoff, in Gegenwart von metallischem Nickel, wird Hexahydrothymol (α -Thymomenthol) gebildet ⁵⁾.

¹⁾ Haines, Journ. chem. Soc. **8** (1856), Jahresb. d. Chem. **1856** 622. Stenhouse, **A. 93** (1855) 269; **A. 98** (1856) 309. Fittica, **B. 6** (1873) 943.

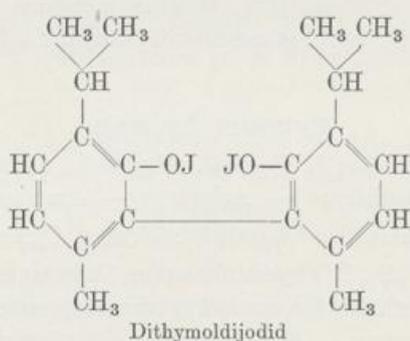
²⁾ Das Gemisch des nicht näher bekannten Terpens mit Cymol wird unter dem Namen „Thymen“ als Seifenparfüm benutzt.

³⁾ Lallemand, Compt. rend. **37** (1853) 498; **38**, 375, 1022; **A. 101** (1857) 119; **102** (1857) 119.

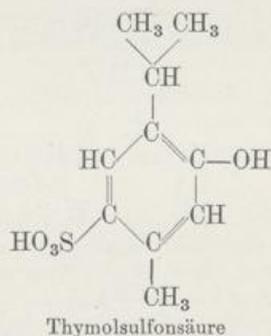
⁴⁾ Fittica, **A. 172** (1874) 305.

⁵⁾ Brunel, Compt. rend. **137** (1903) 1268; **140** (1905) 252.

Halogene wirken substituierend auf Thymol ein, durch Einwirkung von Jod auf alkalische Thymollösung entsteht Dithymoldijodid (Aristol):



Durch Schwefelsäure entsteht in der Kälte¹⁾ Thymolsulfonsäure



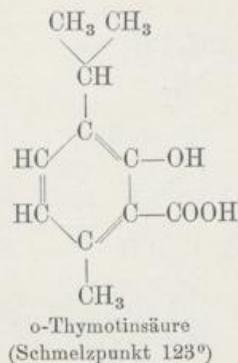
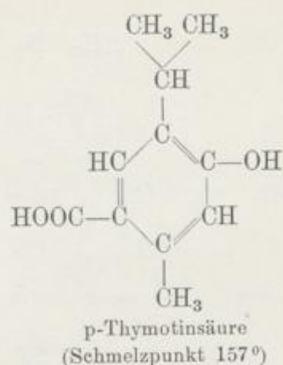
vom Schmelzpunkt 91—92°, die durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in Thymochinon (Thymoöl) übergeführt wird²⁾.

Bei der Behandlung eines Gemenges von Thymol und Natronhydrat mit Tetrachlorkohlenstoff unter Druck wird p-Thymotinsäure, bei der Behandlung von Thymol mit Natrium und Kohlensäure wird o-Thymotinsäure³⁾ gebildet:

¹⁾ Stebbins, Americ. chem. Journ. 3 106. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme entstehen isomere Thymolsulfonsäuren.

²⁾ Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Chemie 1869 44.

³⁾ Kotek, B. 16 (1883) 2101. Kolbe und Lautemann, A. 115 (1860) 205.

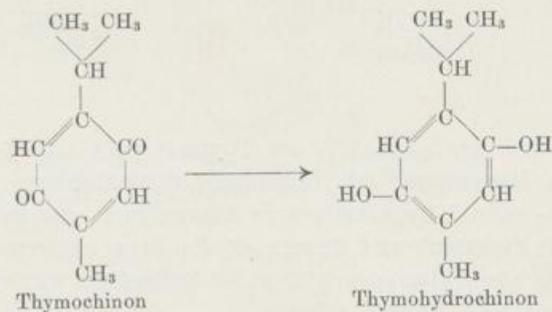


Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd wird Thymol in Propylen und m-Kresol aufgespalten¹⁾, durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht das, in gelben, bei 45,5° schmelzenden, durchdringend riechenden Nadeln kristallisierende Thymochinon²⁾.

Synthetisch kann Thymol nach folgenden Reaktionen³⁾ dargestellt werden:

¹⁾ Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Chemie 1869, 43.

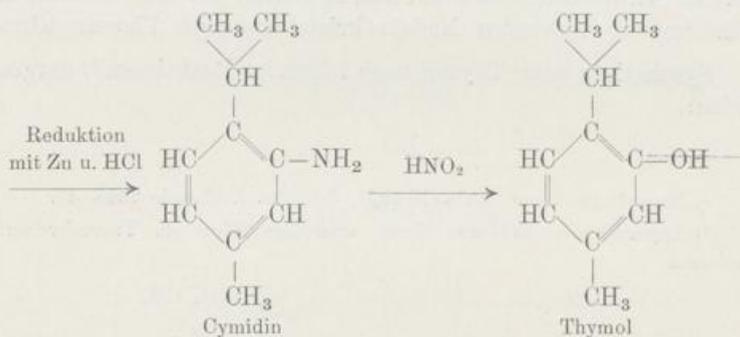
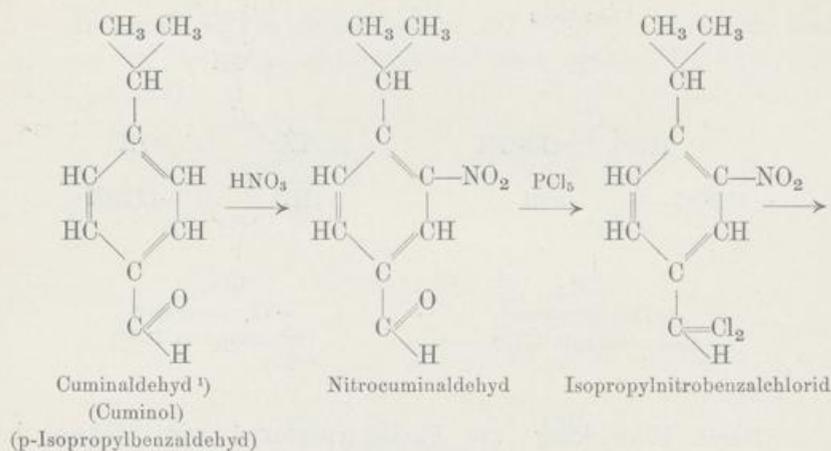
²⁾ Thymochinon läßt sich durch schweflige Säure zu Thymohydrochinon reduzieren:



Beide Verbindungen sind im Öl von *Thuja articulata* und im Öl von *Monarda fistulosa* aufgefunden worden. Der Dimethyläther des Thymohydrochinons findet sich im Arnica-wurzelöl.

Über die Oxydation des Thymols durch Fermente siehe Cousin und Hérissé, Journ. d. Pharm. et de Chim. [6] 26 (1907) 487.

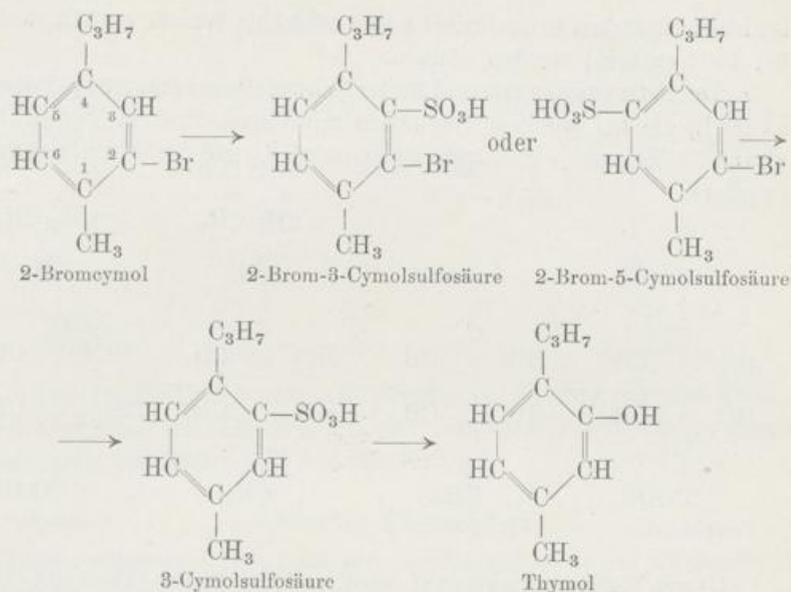
³⁾ Widmann, B. 15 (1882) 166.



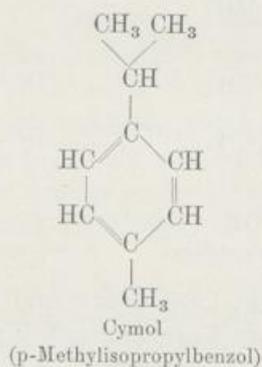
Die technische Synthese²⁾ des Thymols geht vom 2-Bromcymol aus. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird dieses in 2-Brom-3- oder 5-Cymolsulfosäure übergeführt, aus welcher durch Erhitzen mit Zinkstaub und Ammoniak das Brom entfernt wird. Aus dem Zinksalz der entstandenen Cymol-3-Sulfosäure wird durch Verschmelzen mit Kali Thymol erhalten:

¹⁾ Cuminaldehyd entsteht durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf ein Gemisch von Isopropylbenzol (Cumol), Benzol, Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (Gattermann, A. 347 (1906) 389). Isopropylbenzol wird gebildet aus Benzalchlorid (C₆H₅-CHCl₂) und Zinkmethyl (Zn(CH₃)₂).

²⁾ Dinesman, D. R. P. 125097.



— *Cymol*, $C_{10}H_{14}$ ¹⁾ (Kampffgen, Cymen, Thymylwasserstoff), ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,860 (15°), welche bei 175—176° siedet. Die Struktur des Cymols entspricht der Formel:

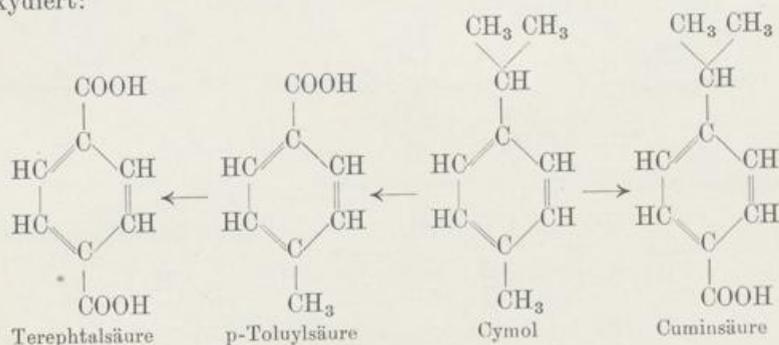


Halogene wirken je nach der Temperatur substituierend im Kern oder in der Seitenkette. Konzentrierte Schwefelsäure bildet eine Cymolsulfosäure, deren Baryumsalz in glänzenden, in Wasser schwer

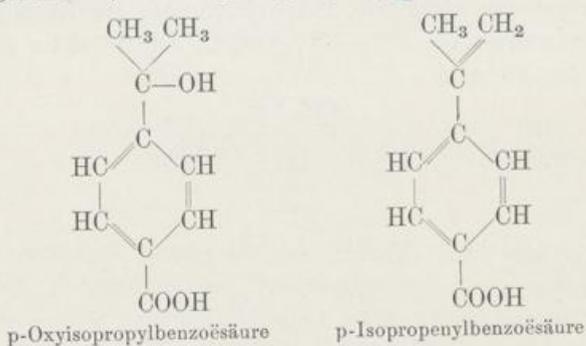
¹⁾ Beilstein und Kupfer, A. 170 (1873) 282. Guareschi, A. 171 (1874) 146. Kelbe, A. 210 (1881) 1.

löslichen Blättchen kristallisiert und 3 Moleküle Wasser enthält, welche bei 100° entfernt werden können.

Durch Oxydation mit verdünnter Schwefelsäure entsteht p-Toluylsäure¹⁾, die bei weiterer Oxydation mit Chromsäure in Terephtalsäure²⁾ übergeht; im Organismus wird Cymol zu Cuminsäure³⁾ oxydiert:

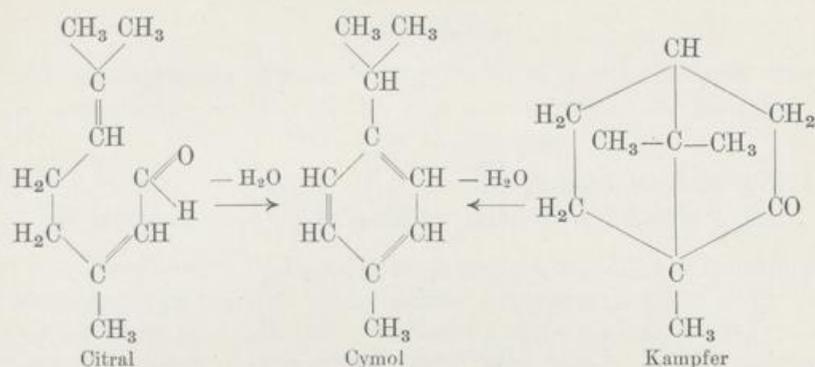


Durch Kaliumpermanganat wird p-Oxyisopropylbenzoësäure gebildet, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in p-Isopropenylbenzoësäure übergeht⁴⁾:



Synthetisch entsteht Cymol aus Citral durch Umlagerung und Entzug von Wasser⁵⁾, aus Kampfer durch Wasserentzug (Aufspaltung der Brückenbindung und Umlagerung: (P₂O₅))

¹⁾ Noad, A. 63 (1847) 289. Fittig, A. 145 (1868) 146.
²⁾ Beilstein und Issel, A. 137 (1866) 302. Brückner, A. 205 (1880) 113.
³⁾ Nenekı und Ziegler, B. 5 (1872) 749. Jacobsen, B. 12 (1879) 1512.
⁴⁾ R. Meyer, A. 219 (1883) 248. Widman und Bladin, B. 19 (1886) 583.
⁵⁾ Tiemann und Semmler, B. 28 (1895) 2134.



Aus Cuminalkohol und aus Carvon (s. S. 298) entsteht Cymol durch Erhitzen mit Zinkstaub¹⁾, aus p-Bromisopropylbenzol²⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium³⁾.

Herba Thymi.

Thymus vulgaris L. — Labiatae — Stachydoideae — Thyminae.

Bestandteile⁴⁾: Ätherisches Öl [enthält: Thymol (s. S. 319), Carvacrol⁵⁾, Cymol (s. S. 323), l-Pinen (s. S. 164), Borneol (s. S. 295), Linalool (s. S. 186)].

Herba Serpylli.

Thymus Serpyllum L. — Labiatae — Stachydoideae — Thyminae.

Bestandteile⁶⁾: Ätherisches Öl [enthält: Cymol (s. S. 323), Carvacrol Thymol (s. S. 319).]

— Carvacrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ⁷⁾ (Oxycymol, β -Cymophenol), ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, welches bei -20° erstarrt und bei $236-237^\circ$ siedet. Das spezifische Gewicht beträgt 0,981—0,985 (15°). Die Konstitution des Carvacrols wird durch die Formel

¹⁾ Kraut, A. 92 (1854) 66. Arndt, B. 1 (1868) 204.

²⁾ Aus Isopropylbenzol (s. Anmerkung S. 322) durch Bromieren in der Kälte in Gegenwart von Jod (Jacobsen, B. 12 (1879) 429).

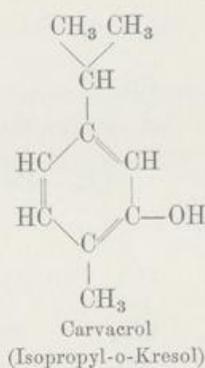
³⁾ Widman, B. 24 (1891) 439, 1362.

⁴⁾ Lallemand, Compt. rend. 37 (1853) 498; 101 (1885) 119; 102 (1886) 119. Schimmel & Cie., Ber. 1889 I 49; 1894 II 57. Labbé, Bull. soc. chim. III 19 (1898) 1009; nach Labbé soll Thymianöl auch Menthen enthalten.

⁵⁾ Im spanischen Thymianöl findet sich nur Carvacrol und kein Thymol.

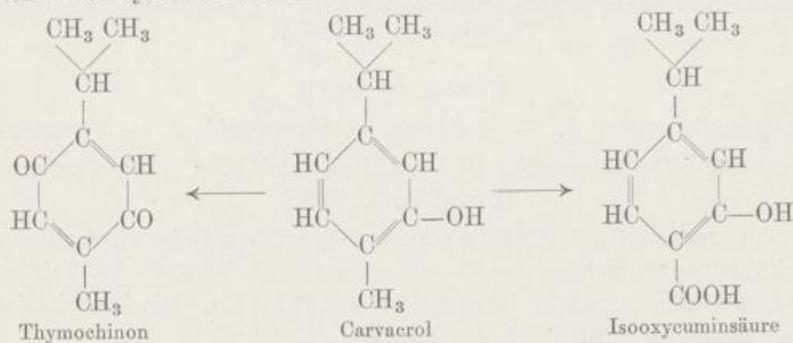
⁶⁾ Febve, Compt. rend. 92 (1881) 1290. Jahns, Arch. d. Pharm. 216 (1880) 277; B. 15 (1882) 819. Buri, Arch. d. Pharm. 212 (1878) 485.

⁷⁾ Jahns, Arch. d. Pharm. 215 (1879) 1; 216 (1880) 277.



ausgedrückt. Mit Halogenen bildet es Halogensubstitutionsprodukte¹⁾, durch Phosphorpentoxyd wird es in o-Kresol und in Propylen aufgespalten²⁾, durch Reduktion mit Phosphorpentasulfid entsteht Cymol. Durch Wasserstoff in Gegenwart von metallischem Nickel wird Carvacrol zu Hexahydrocarvacrol reduziert.

Oxydation mit Chromsäuregemisch³⁾ führt zu Thymochinon (s. S. 320). Durch anhaltendes mäßiges Erhitzen mit Ätzkali entsteht Isooxycuminsäure:



Carvacrol entsteht u. a. durch Umlagerung des Carvons (s. S. 298), durch Schmelzen von Cymolsulfosäure mit Kalihydrat⁴⁾ oder durch Erhitzen von Kampfer mit Jod (s. S. 287).

¹⁾ Wallach und Neumann, **B.** 23 (1895) 1664.

Durch Einwirkung von Jod auf eine alkalische Carvacrol-Lösung entsteht Jodoerol, $C_{16}H_{13}OJ$.

²⁾ Kekulé und Fleischer, **B.** 6 (1873) 1087. Kekulé **B.** 7 (1874) 1006. Jacobsen, **B.** 11 (1878) 1061.

³⁾ Reyehler, Bull. soc. chim. III 7 (1892) 32.

⁴⁾ Jacobsen, **B.** 11 (1878) 1060.

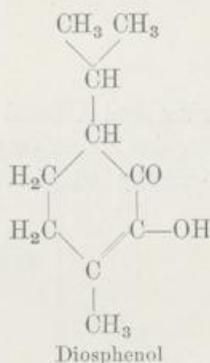
Folia Bucco.

Barosma crenatum Kunze, *B. betulinum* (Thunb.) Bartl. et Wendl.
B. serratifolium (Curt.) Willd. und andere Arten. — Rutaceae —
 Rutoideae — Diosmeae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Diosphenol, l-Menthon (s. S. 241),
 Kohlenwasserstoff²⁾], Salizylsäure (s. S. 273), Diosmin³⁾, Harz,

— *Diosphenol*⁴⁾, C₁₀H₁₆O₂ (Buccokampfer), kristallisiert in farblosen,
 sublimierbaren, bei 83° schmelzenden Prismen und siedet unter teil-
 weiser Zersetzung bei 233°. Es besitzt einen eigenartig pfefferminz-
 artigen Geruch. Eisenchloridlösung wird durch Diosphenol grün
 gefärbt.

Die Konstitution wird durch die Formel



¹⁾ Brandes, Arch. d. Pharm. 22 (1827) 229. Flückiger, Pharm. Journ. (London) III 11 (1880) 174, 219; Jahresb. d. Chem. 1880 1081. Spica, Gazzetta chim. ital. 15 (1885) 195; Jahresb. d. Chem. 1885 1821. Shimoyama, Arch. d. Pharm. 226 (1888) 403; Chem. Zeitg. 1888 167. Kondakow und Bjalobrčeski, Journ. f. prakt. Chem. [2] 54 (1896) 433.

Spica nannte den in Kalilauge unlöslichen, flüssigen Anteil des Buccoöles Diomelaopten, den in Kalilauge löslichen Anteil bezeichnete er als Diostearopten.

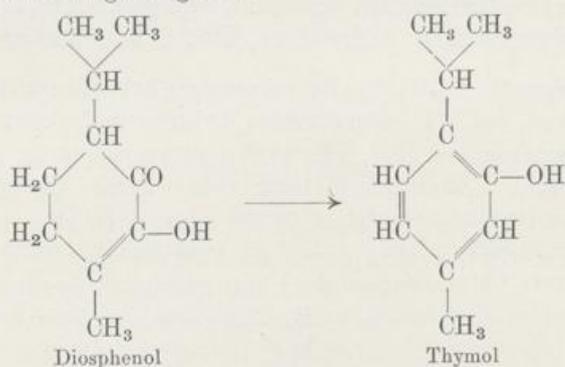
²⁾ Der Kohlenwasserstoff, C₁₀H₁₆, ist nach Kondakow und Bachtshiew (Journ. f. prakt. Chem. [2] 63 (1901) 49) ein Gemisch von Dipenten und d-Limonen.

³⁾ Diosmin (Barosmin) kristallisiert in mikroskopischen Nadeln, welche bei 243° schmelzen. Es wird als Glykosid betrachtet und ist möglicherweise mit Hesperidin (s. S. 226) identisch. (Spica, Gazz. chim. ital. 18 (1888) 18. Bjalobrčeski, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 1896 353.)

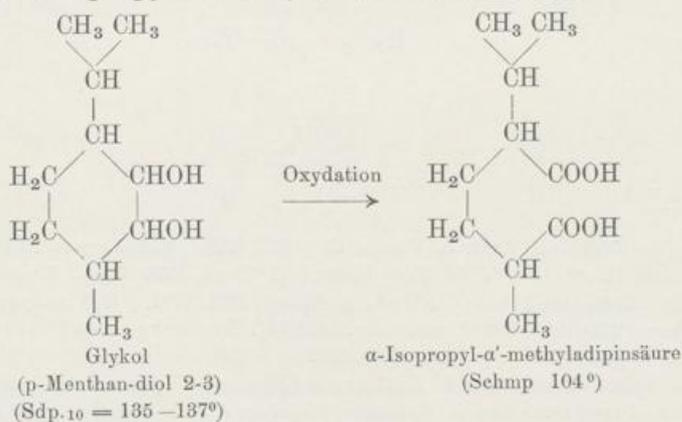
⁴⁾ Semmler und Mc. Kenzie, B. 39 (1906) 1158.

ausgedrückt. Mit Hydroxylamin entsteht Diosphenoloxim vom Schmelzpunkt 156^o1).

Erhitzt man Diosphenol mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr 2 Stunden lang auf 150—180^o, so entsteht Thymol, dem etwas Carvacrol beigemischt ist:

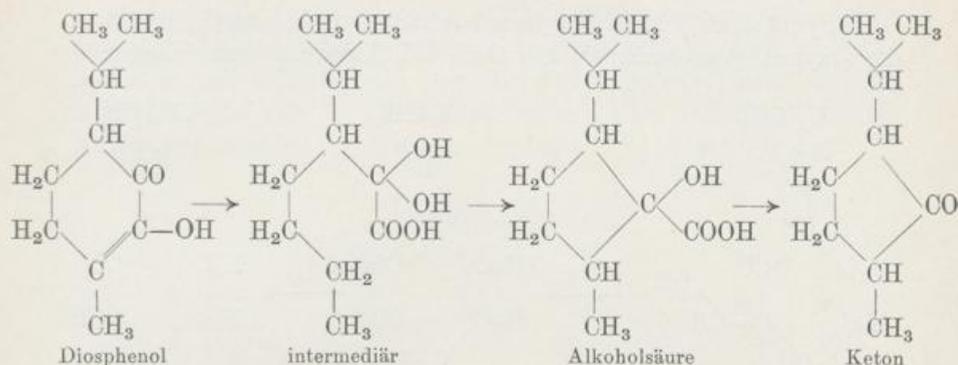


Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wird neben i-Menthol ein Glykol, C₁₀H₂₀O₂, gebildet, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, in α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure übergeht:

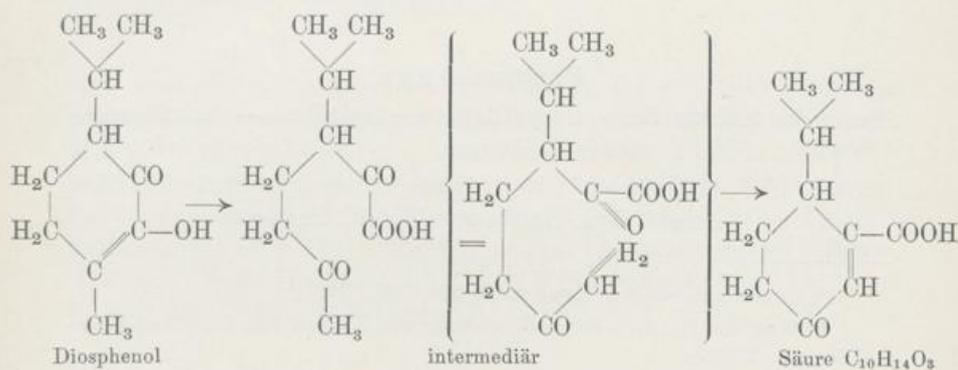


Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschlußrohr auf 150—160^o wird Diosphenol in eine Alkoholsäure, C₁₀H₁₈O₃ (Nadeln vom Schmelzpunkt 94^o), übergeführt. Aus dieser Säure entsteht bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure ein Keton, C₉H₁₆O, welches mit dem Dihydrokampferphoron identisch ist:

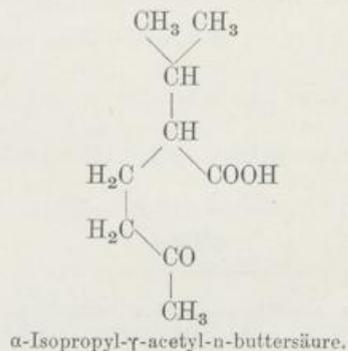
¹⁾ Kondakow und Bachtshiew, Journ. f. prakt. Chem. [2] 54 (1896) 434. Semmler und Mc. Kenzie, (l. c. 1167) erhielten ein Oxim v. Schmp. 125^o.



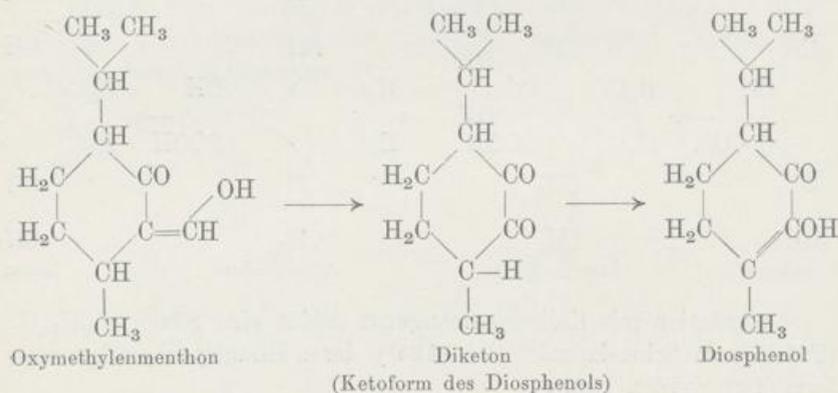
Oxydation mit Kaliumpermanganat ergibt eine Säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (Tafeln vom Schmelzpunkt $104-195^\circ$), deren Bildung folgendermaßen formuliert werden kann:



Oxydation mit Ozon, bei Gegenwart von Wasser, führt glatt zu α -Isopropyl- γ -acetyl-n-buttersäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$:



Synthetisch¹⁾ kann Diosphenol erhalten werden durch Oxydation des Oxymethylenmenthons²⁾ mit Ozon bei Gegenwart von Wasser:



Fructus Anisi.

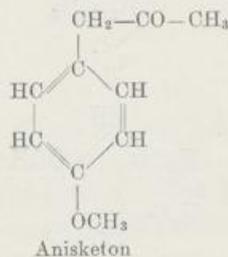
Pimpinella Anisum L. — Umbelliferae — Apioideae — Ammineae — Carinae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält: Anethol³⁾, Methylchavicol, Anisaldehyd, Anissäure⁴⁾], Fett, Zucker.

¹⁾ Semmler und Mc. Kenzie, B. 39 (1906) 1196.

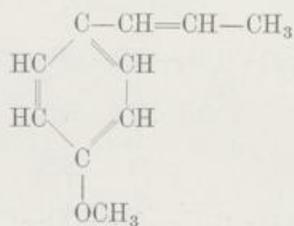
²⁾ Wird aus Menthon durch Einwirkung von Natrium und Amylformiat dargestellt (vgl. S. 292).

³⁾ Nach Untersuchungen von Bouchardat und Tardy (Compt. rend. 122 (1896) 198; Bull. soc. chim. 15 612) enthält russisches Anisöl außer Anethol auch Anisketon, eine bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 263°, deren Geruch etwas an Bittermandelöl erinnert. Anisketon hat die Konstitution:



⁴⁾ Im Vorlauf des Anisöles sind neben Acetaldehyd übelriechende, schwefelhaltige Produkte enthalten.

— Anethol¹⁾, C₁₀H₁₂O, bildet weiße, glänzende Kristalle, welche anisartig riechen, süßen Geschmack besitzen und bei 22,5 bis 22,7° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 233°, das spezifische Gewicht beträgt 0,985 (24,6°). Anethol ist leicht löslich in Alkohol und in Äther, fast unlöslich in Wasser. Es besitzt die Konstitution



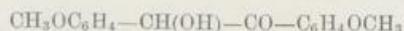
Anethol
(p-Propenylphenolmethyläther)
(p-Propenylanisol)

und wird durch verschiedene Agentien in polymere Modifikationen übergeführt. Durch längere Einwirkung des Sonnenlichtes bildet sich Photoanethol (C₁₀H₁₂O) x, vom Schmelzpunkt 207°²⁾. Schwefelsäure, Jodjodkalium, Antimontrichlorid, Benzoylchlorid wirken ebenfalls polymerisierend und führen Anethol in Anisoïn (C₁₀H₁₂O) x (Schmelzpkt. 140—145°) über³⁾. Durch Chlorzink entsteht Methanethol (festes Dianethol (C₁₀H₁₂O)₂) vom Schmelzpunkt 132° und Isoanethol (flüssiges Dianethol)⁴⁾.

¹⁾ Saussure, Ann. d. chim. et d. phys. II. 13 (1820) 280. Blanchet und Sell, A. 6 (1833) 287. Cahours, A. 35 (1840) 312; 41 (1842) 56. Gerhardt, A. 44 (1842) 318; A. 48 (1843) 234. J. f. prakt. Ch. 36 (1845) 267. Ladenburg und Leverkus, A. 141 (1866) 260.

²⁾ de Varda, Gazzetta chimic. ital. 21 (1891) 183; B. 24 (1891), Ref. 564.

³⁾ Orndorff und Morton, Americ. chem. Journ. 23 194. Cahours, A. 41 (1842) 63. Rosset, A. 151 (1869) 25. Das als Anisoïn bezeichnete Polymerisationsprodukt ist nicht zu verwechseln mit dem durch Kondensation zweier Moleküle Anisaldehyd entstehenden Anisoïn, welches dem Benzoïn analog konstituiert ist und die Formel



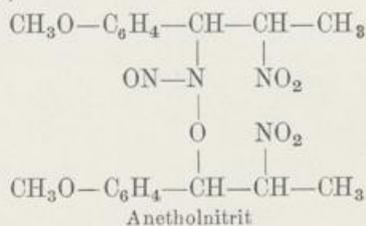
Anisoïn
(Anisoylmethoxyphenylkarbinol)

besitzt.

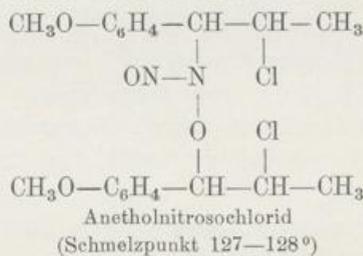
⁴⁾ Schlun und Kraut, Jahresb. 1863 552. Perrenoud, A. 187 (1877) 68.

Durch Eintragen von überschüssigem Brom in eine Lösung von Anethol in Äther wird Bromanetholdibromid (Tribromanethol) $\text{CH}_3\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}-\text{OCH}_3$ vom Schmelzpunkt $107-108^\circ$ ¹⁾ gebildet.

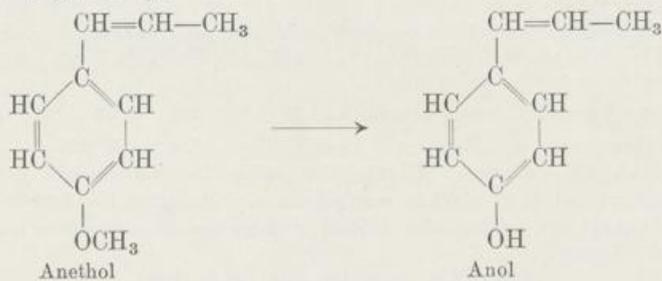
Salpetrige Säure liefert mit Anethol ein in Nadeln vom Schmelzpunkt 121° kristallisierendes Nitrit, dem nachstehende Konstitution zugeschrieben wird ²⁾:



Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Anethol in Eisessiglösung entsteht Anetholnitrosochlorid ³⁾:



Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf $200-230^\circ$ wird Anethol in Anol übergeführt ⁴⁾:



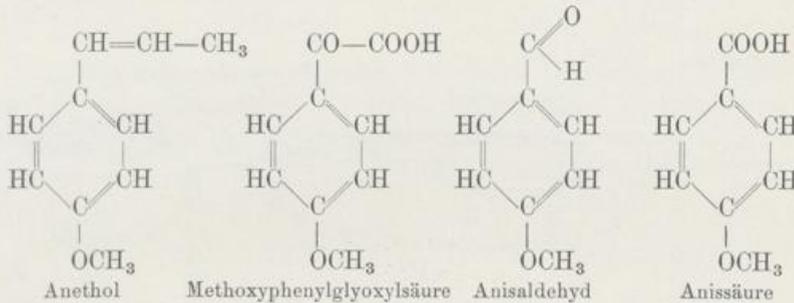
¹⁾ Hell und Gärtner, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51 (1895) 424.

²⁾ Wallach, A. 332 (1904) 305.

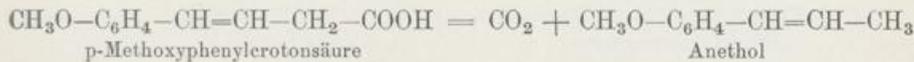
³⁾ Wallach und Müller, A. 332 (1904) 326.

⁴⁾ Ladenburg, A. Suppl. 8 (1872) 88

Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu Methoxyphenylglyoxylsäure und Anissäure, verdünnte Salpetersäure oxydiert zu Anisaldehyd (daneben entsteht ein Körper C₁₀H₁₆O), Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Anissäure:



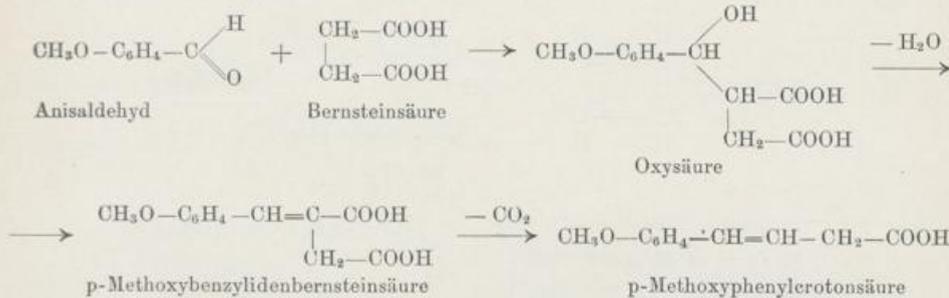
Synthetisch kann Anethol dargestellt werden durch Erhitzen von p-Methoxyphenylcrotonsäure¹⁾,



sowie durch Umlagerung des Chavicolmethyläthers (s. S. 336) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge²⁾:

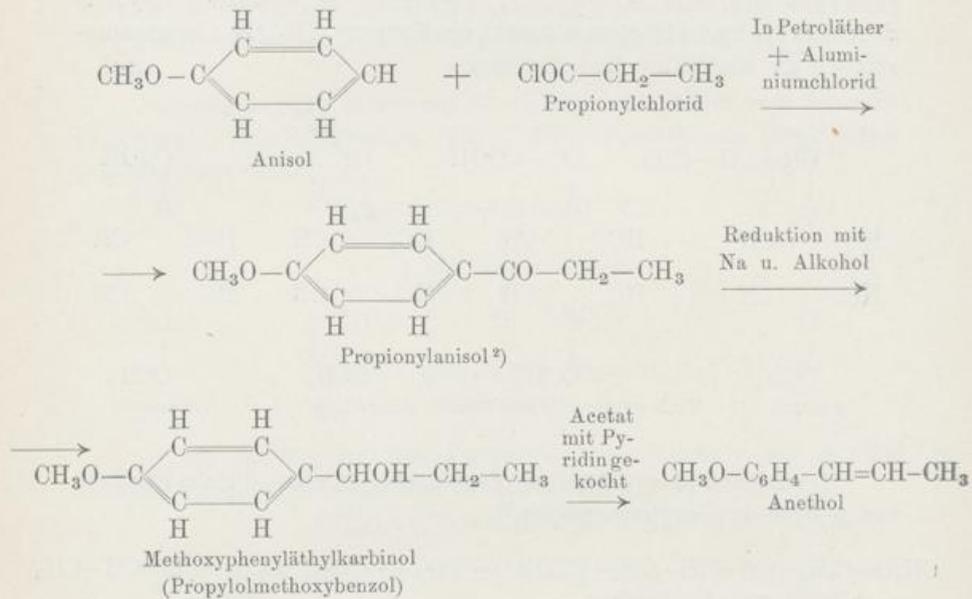


¹⁾ Perkin, Jahresb. 1877 382. p-Methoxyphenylcrotonsäure wird dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von Anisaldehyd mit bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid (Politis, A. 255 (1889) 293, Jahresb. 1890 1486):

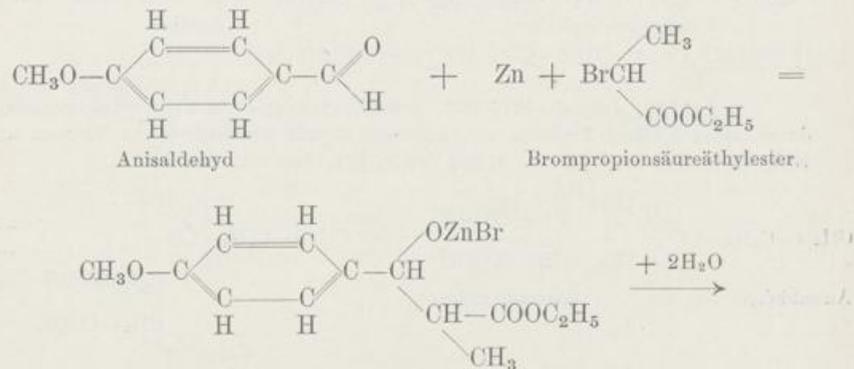


²⁾ Eykman, B. 23 (1890) 859.

Aus Anisol ist Anethol in folgender Weise dargestellt worden¹⁾:



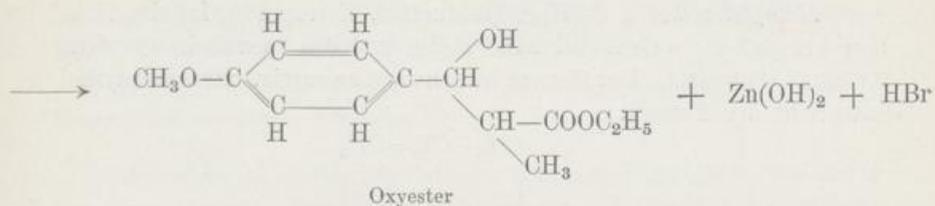
Eine andere Synthese³⁾ geht aus vom Anisaldehyd und Brompropionsäureäthylester, welche in Benzollösung mit granuliertem Zink umgesetzt werden:



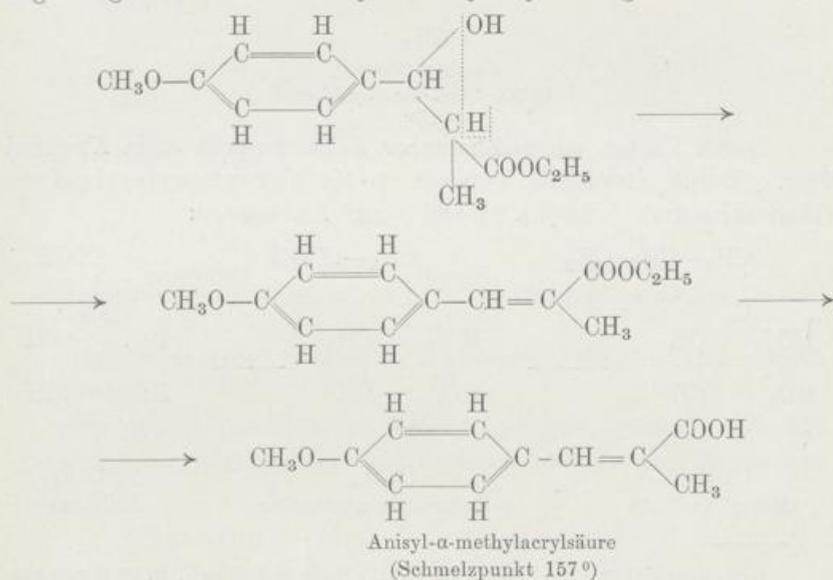
¹⁾ Klages, B. 35 (1902) 2262.

²⁾ Gattermann, B. 22 (1889) 1129.

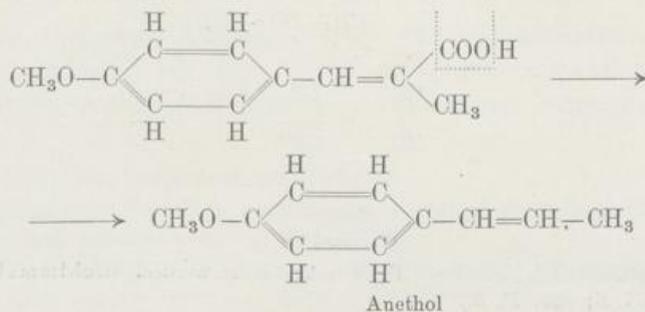
³⁾ Wallach und Evans, A. 357 (1907) 75.



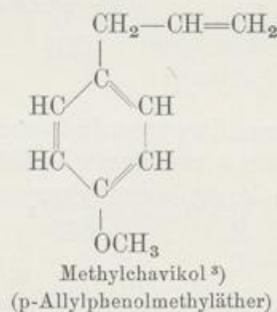
Aus dem entstandenen Oxyester wird durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat Wasser abgespalten und durch Verseifen des resultierenden, ungesättigten Esters die Anisyl- α -methylacrylsäure gewonnen:



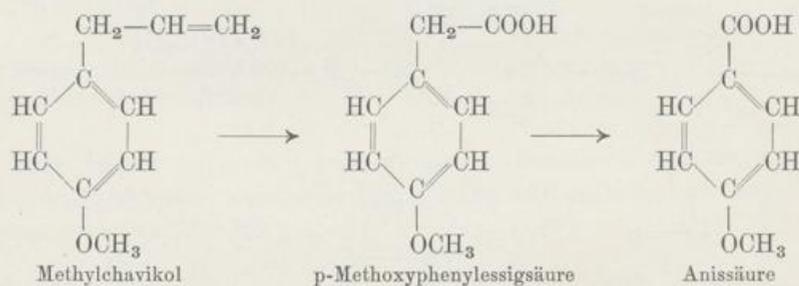
Bei der Destillation zerfällt Anisyl- α -methylacrylsäure in Kohlensäure und in Anethol:



— *Methylchavikol*¹⁾, C₁₀H₁₂O (Isoanethol, Estragol²⁾), ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 216° siedet und das spezifische Gewicht 0,9720 (15°) besitzt. Der Geruch ist schwach anisartig. Methylchavikol entspricht der Formel:



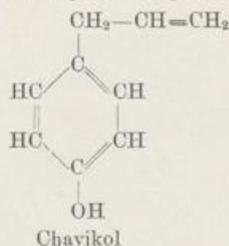
Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Anethol über. Durch Oxydation entsteht p-Methoxyphenylessigsäure (Homoanissäure) (Schmpkt. 85—86°) und Anissäure:



¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1895 II, 6. Hell und Gaab, B. 29 (1896) 344.

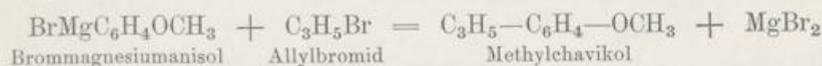
²⁾ Benennung des im Estragonöl (*Artemisia Dracunculus*) vorkommenden Methylchavikols.

³⁾ Das dem Methylchavikol zugrunde liegende Phenol, das Chavikol



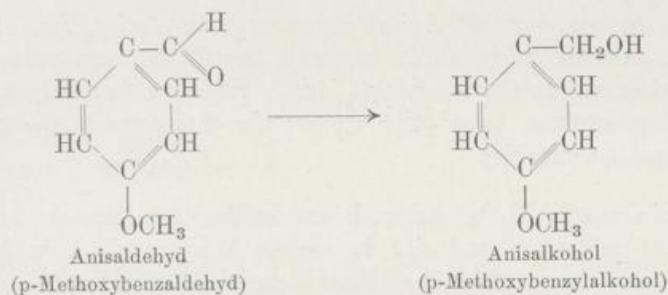
ist in gewissen Betel-Ölen (*Piper Betle*) aufgefunden worden. (Schimmel & Cie., Ber. 1890 I, 6; 1891 II, 5.)

Synthetisch wurde Methylchavikol durch Umsetzung von Brommagnesianisol mit Allylbromid dargestellt¹⁾:



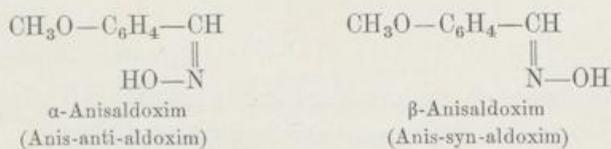
— *Anisaldehyd*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ ²⁾, ist eine farblose Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt. Der Siedepunkt liegt bei 245—246°, das spezifische Gewicht beträgt 1,126 (15°). Der Geruch erinnert an blühenden Weißdorn.

Anisaldehyd geht durch Reduktion über in Anisalkohol:



Durch Oxydation wird er in Anissäure, $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$, übergeführt.

Mit Hydroxylamin bildet Anisaldehyd zwei stereoisomere Aldoxime³⁾, deren Struktur durch die nachstehenden Formeln veranschaulicht wird:



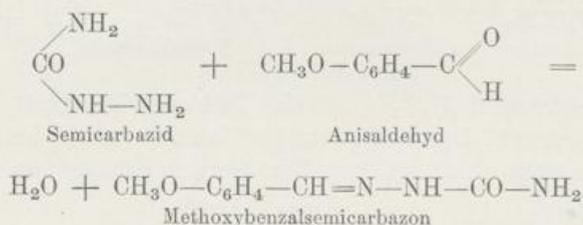
Das Antioxim schmilzt bei 61—62° und schmeckt süß, das Synoxim schmilzt bei 130—132° und besitzt keinen Geschmack. Durch Erhitzen mit Äther wird es in das Antioxim umgelagert. Mit

¹⁾ Tiefenau, Compt. rend. 139 (1904) 481.

²⁾ Anisaldehyd, wie auch Anissäure, ist in allen anetholhaltigen Ölen, wenn sie längere Zeit aufbewahrt werden, nachzuweisen.

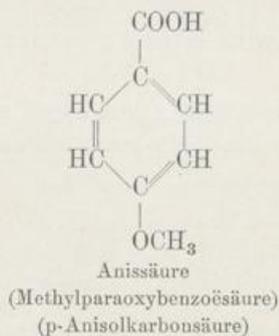
³⁾ Westenberger, B. 16 (1883) 2993. Beckmann, B. 23 (1890) 1687. Goldschmidt und Polonowska, B. 20 (1887) 2407.

Semicarbazid bildet Anisaldehyd ein Semicarbazon, welches bei 203—204° schmilzt:



Synthetisch entsteht Anisaldehyd durch Oxydation von Anethol oder von Anisalkohol¹⁾, durch trockene Destillation von anissaurem und ameisensaurem Calcium²⁾ und durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Anisol und wasserfreier Salzsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid³⁾.

— *Anissäure*, C₈H₈O₃, kristallisiert in farblosen Nadeln, welche bei 184,2° schmelzen und sich in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser kaum lösen. Die Konstitution entspricht der Formel:



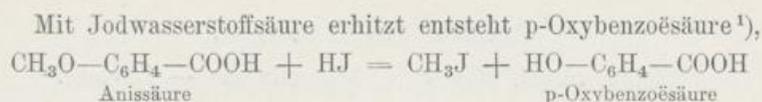
Beim Glühen mit Baryumhydroxyd zerfällt sie in Kohlendioxyd und Anisol:



¹⁾ Cahours, A. 56 (1845) 307. Rossel, A. 151 (1869) 28. Cannizzaro und Bertagnini, A. 98 (1856) 189.

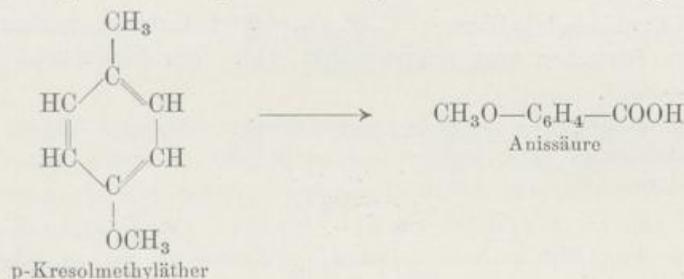
²⁾ Piria, A. 100 (1859) 105.

³⁾ Gattermann, B. 31 (1898) 1151. A. 357 (1907) 347.

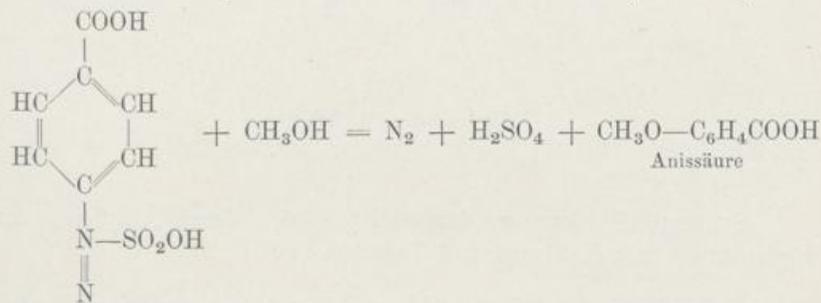


aus welcher durch Methylierung wieder Anissäure dargestellt werden kann²⁾.

Außer durch Oxydation des Anethols (s. S. 333) entsteht Anissäure durch Oxydation von p-Kresolmethyläther mit Chromsäuregemisch³⁾,

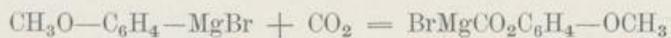
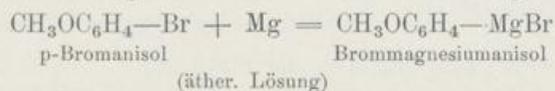


durch Kochen von p-Diazobenzoësäuresulfat mit Methylalkohol⁴⁾



p-Diazobenzoësäuresulfat

und durch Einwirkung von Kohlensäure auf Brommagnesianisol⁵⁾:



¹⁾ Saytzeff, A. 127 (1863) 129.

²⁾ Ladenburg, A. 141 (1867) 241.

³⁾ Körner, Zeitschr. f. Chemie 1868 326.

⁴⁾ Grieb, B. 29 (1896) 979.

⁵⁾ Bodroux, Compt. rend. 136 377; Chem. Centrbl. 1903 I, 636.

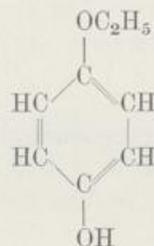
Fructus Anisi stellati.

Illicium verum, *Hooker fil.*, Magnoliaceae — Illicieae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Anethol (s. S. 331), d-Pinen (s. S. 164), l-Phellandren (s. S. 181), Methylchavicol (s. S. 336), Safrol (s. b. Cort. Sassafras), Anisaldehyd (s. S. 337), Anissäure (s. S. 338), Hydrochinonäthyläther], Shikimisäure, Protocatechusäure.

*Hydrochinonäthyläther*²⁾, $C_8H_{10}O_2$, bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 64° . Der Siedepunkt liegt bei $246-247^\circ$.

Die Konstitution entspricht der Formel:



Hydrochinonäthyläther

Synthetisch³⁾ kann er dargestellt werden durch Äthylieren von Hydrochinon mit Kalilauge und Jodäthyl.

*Shikimisäure*⁴⁾, $C_7H_{10}O_5$, bildet ein weißes, aus feinen Nadeln bestehendes Kristallpulver vom Schmelzpunkte 184° . Sie ist stark linksdrehend ($[\alpha]_D = -246,3^\circ$), löst sich in Wasser und in Weingeist und ist in Äther, Chloroform und Benzol nahezu unlöslich.

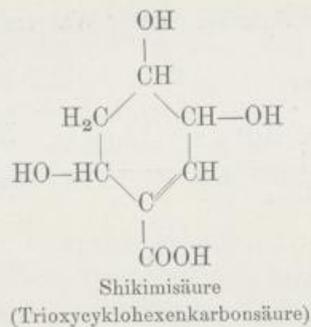
Sie besitzt wahrscheinlich die Struktur:

¹⁾ Nach Schlegel (Jahresb. d. Pharm. 1885 281) soll Sternanis ein Saponin enthalten.

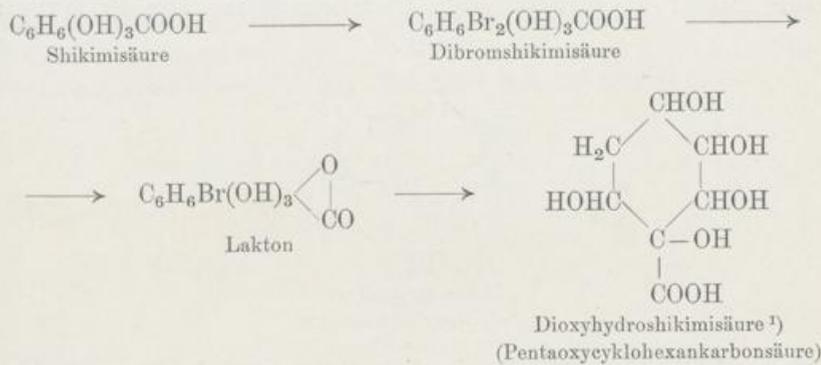
²⁾ Oswald, Arch. d. Pharm. 229 (1891) 86.

³⁾ Wichelhaus, B. 12 (1879) 1501.

⁴⁾ Eykman, Rec. d. trav. chim. d. Pays Bas. 1886 299; B. 24 (1891) 1278. Shikimisäure wurde zuerst in den Früchten von *Illicium religiosum* (jap. Shikimi) aufgefunden (Eykman, Rec. d. trav. chim. d. Pays Bas. 1885 32); sie ist nicht giftig.

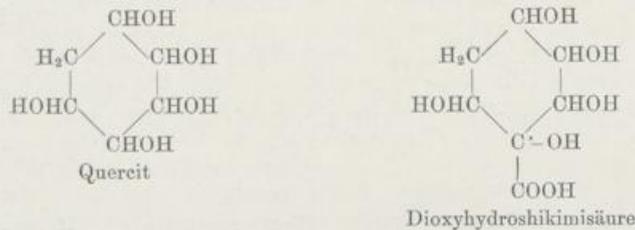


Durch Schmelzen mit Kalihydrat entsteht p-Oxybenzoësäure, mit Brom liefert sie ein Dibromderivat, welches beim Eindampfen unter Bromwasserstoffabspaltung oder beim Behandeln mit Silberoxyd in ein Monobromlaktone übergeht. Das Bromlaktone liefert bei der Behandlung mit Barytwasser Dioxyhydroshikimisäure:

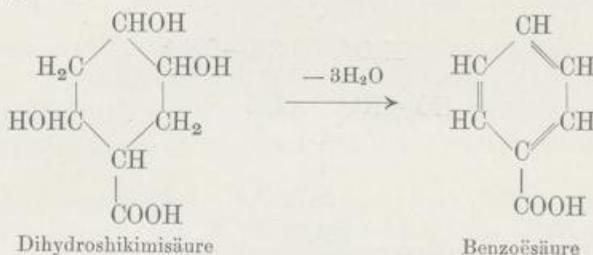


Wird eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Shikimisäure mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht Dihydroshikimisäure,

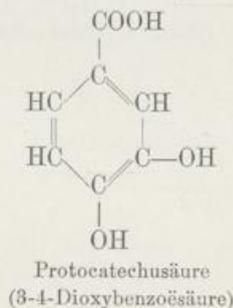
¹⁾ Dioxyhydroshikimisäure kann aufgefaßt werden als Monokarbonsäure des Quercits (Cyklohexanpentol):



die beim Erwärmen mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in Benzoësäure übergeht:

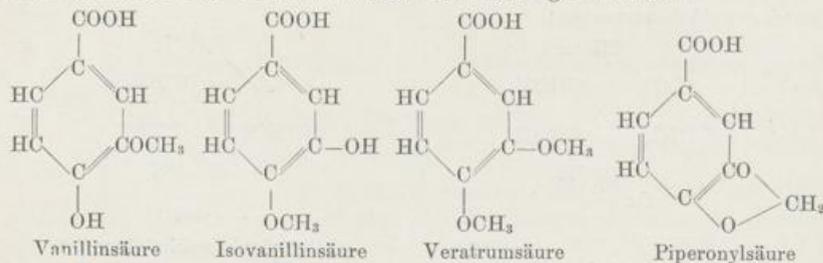


— *Protocatechusäure*¹⁾, C₇H₆O₄, kristallisiert mit einem Molekül Wasser in gelben Nadeln, welche wasserfrei bei 199° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt, auf Zusatz von Soda geht diese Färbung in Blau und schließlich in Rot über. Protocatechusäure besitzt die Struktur einer Dioxybenzoësäure von der Formel:



Durch Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und in Brenzcatechin. Protocatechusäure entsteht aus verschiedenen Harzen (Benzoë, Asa

¹⁾ Eykman, B. 18 (1885) (Ref.) 281. Häufiger als die Protocatechusäure finden sich in der Natur Äther derselben; auch als Abbauprodukte von Naturstoffen entstehen häufig Äther der Protocatechusäure. Derartige Äther sind:



foetida, Myrrhe), beim Verschmelzen mit Kalihydrat oder Ätznatron und wird auch gebildet durch Einwirkung von Brom auf eine wäßrige Lösung von Chinasäure (s. S. 88).

Synthetisch kann sie dargestellt werden¹⁾ durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Ammonkarbonatlösung auf 140°:

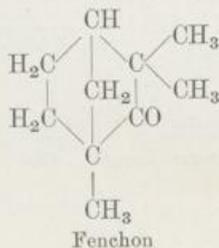


Fructus Foeniculi.

Foeniculum vulgare *Miller.* — Umbelliferae — Apioideae — Ammineae — Seselineae.

Bestandteile²⁾ Ätherisches Öl [enthält: Anethol (s. S. 331), d-Pinen (s. S. 164), Dipenten (s. S. 199), Phellandren (s. S. 181), d-Fenchon], Fett, Zucker.

— *Fenchon*³⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die intensiven, kampferartigen Geruch und bitteren Geschmack besitzt, bei 190—195° siedet und beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Die Kristalle schmelzen bei 5—6°. Fenchon ist in beiden optisch aktiven Modifikationen⁴⁾ bekannt ($[\alpha]_{\text{D}} = +71,97^\circ$ oder $-66,94^\circ$ in 13prozentiger alkoholischer Lösung). Es wird ihm die Konstitution



zugeschrieben⁵⁾.

¹⁾ Senhofer und Brunner, *Monatsh. f. Chem.* 1 (1880) 236, 468; 2 (1881) 448, 458.

²⁾ Schimmel & Cie., *Ber.* 1890 I 20; 1902 II 38. Nach Tardy (*Bull. soc. chim.* III 17 (1897) 660) enthält französisches Fenchelöl auch Methylchavicol (s. S. 336) und Anisketon (s. S. 330).

In alten Ölen ist häufig Anisaldehyd (s. S. 337) nachzuweisen.

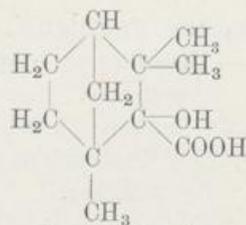
³⁾ Wallach und Hartmann, *A.* 259 (1890) 334. Wallach, *A.* 263 (1891) 129; *B.* 24 (1891) 1553; *A.* 269 (1892) 326, 358, 369; 272 (1892) 102; 275 (1893) 157; 276 (1893) 317; 284 (1895) 324; *B.* 28 (1895) 34; *A.* 300 (1898) 294; 302 (1898) 371; 315 (1901) 273; 353 (1907) 209; 362 (1908) 174. Gardner und Cockburn, *Journ. chem. Soc.* 73 (1898) 276, 708.

⁴⁾ l-Fenchon ist im Thujaöl enthalten.

⁵⁾ Semmler, *Chem. Zeitg.* 1905 1313; *B.* 39 (1906) 2577, 3960. Wallach, (*A.* 300 (1898) 319) stellt für das Fenchon folgende Formel auf:

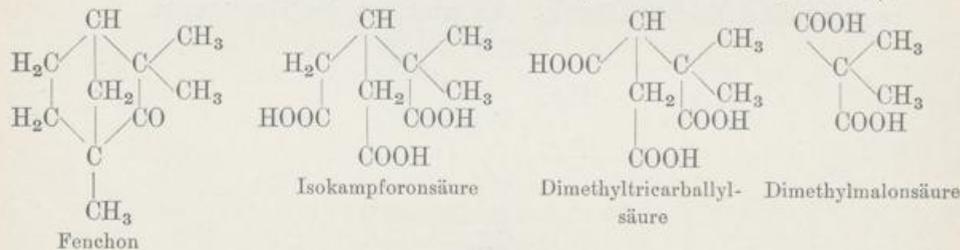
Mit Halogenen bildet es lose Additionsprodukte, bei längerem Stehen oder beim Erwärmen unter Druck wirkt Brom substituierend ein¹⁾.

Beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd liefert Fenchon m-Cymol. Durch Einwirkung von Natrium und trockener Kohlensäure auf Fenchon in ätherischer Lösung entsteht Fenchokarbonsäure (in zwei physikalisch isomeren Formen):

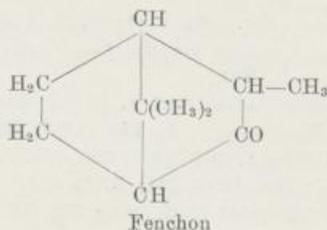


Fenchokarbonsäure
(Schmpkt. α 141—142°, β 76—77°)

Durch Oxydation wird aus dem Fenchon Isokampforonsäure, Dimethyltricarballylsäure und Dimethylmalonsäure gebildet²⁾:



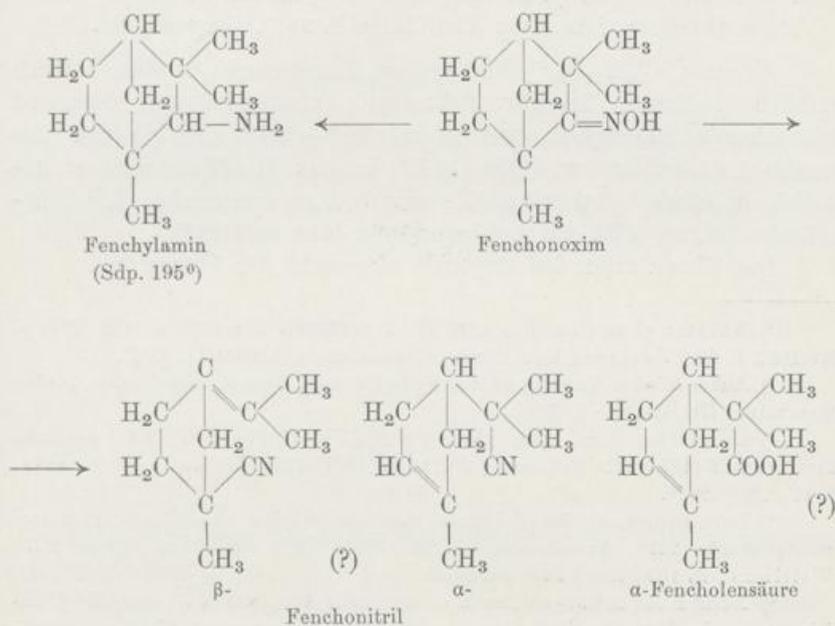
Mit Bisulfit verbindet sich Fenchon nicht und verhält sich auch gegen Phenylhydrazin indifferent. Durch Einwirkung von Hydroxyl-



¹⁾ Balbiano, Gazz. chim. ital. 30 (1900) II 382; Chem. Centralbl. 1900 II 1273. Czerny, B. 33 (1900) 2287.

²⁾ Semmler, Chem. Zeitg. 29 (1905) 1313.

amin entsteht Fenchonoxim¹⁾ (Schmpkt. 164—165°), aus dem durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, Fenchylamin²⁾ gebildet wird. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entstehen aus dem Fenchonoxim zwei isomere Nitrile³⁾, die bei der Verseifung Fencholensäure liefern:



Durch Reduktion des Fenchons mit Natrium und Alkohol entsteht Fenchylalkohol⁴⁾. Dabei findet Drehungswechsel statt, so daß aus d-Fenchon l-Fenchylalkohol (Schmp. 40—41°) gebildet wird. Durch konzentrierte Salpetersäure wird l-Fenchylalkohol wieder zu d-Fenchon oxydiert.

¹⁾ Wallach, A. 263 (1891) 136. Angeli und Rimini, Gaz. chim. ital. 26 (1896) 228 502. Bertram und Helle, Journ. f. prakt. Chem. [2] 61 (1900) 305.

²⁾ Wallach und Binz, A. 276 (1893) 317.

³⁾ Cockburn, Chem. Centralbl. 1899 I, 1195.

⁴⁾ Kondakow und Lutschinin, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62 (1900) 3.

Caryophylli.

Jambosa Caryophyllus (Spreng.) Niedenzu (Caryophyllus aromaticus L.)
Myrtaceae — Myrtoideae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält¹⁾: Eugenol, Aceteugenol, Eugenolacetylsalicylsäureester, Caryophyllen, Methylalkohol, Furfurol, Methyl-Heptylketon (s. S. 271), Methylamylketon²⁾, Benzoësäuremethylester, Diacetyl], Vanillin (s. S. 258), Caryophyllin.

— *Eugenol*, C₁₀H₁₂O₂³⁾ (Nelkensäure, Eugensäure), ist eine schwach gelblich gefärbte, intensiv nelkenartig riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 252—254° siedet⁴⁾ und das spezifische Gewicht von 1,072 (14,5°) besitzt. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Äther und Eisessig löst es sich leicht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt⁵⁾.

Die Konstitution des Eugenols entspricht der Formel⁶⁾:

¹⁾ Schimmel & Cie, Ber. 1896 II, 57; 1897 I, 50; 1899 II, 32; 1902 I, 44; 1903 I, 52. Jorissen und Hiars, Chem. Centralbl. 1890 II, 828.

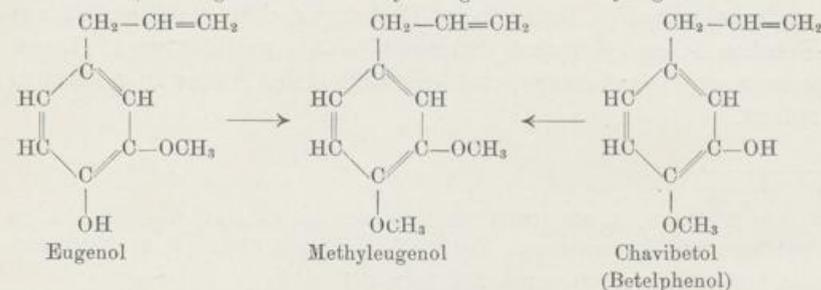
²⁾ Außer diesen Ketonen ist im Nelkenöl auch Aceton aufgefunden worden (Semmler, Die äth. Öle I, 713).

³⁾ Bonastre, Ann. chim. phys. (2) XXXV (1827) 274. Ettling und Liebig, A. 9 (1834) 68. Erlenmeyer, B. 10 (1877) 628. Tiemann und Kraatz, B. 15 (1882) 2059.

⁴⁾ Der Siedepunkt des Eugenols wird verschieden angegeben, als untere Grenze wurde 242° (Stenhouse, A. 95 (1855) 106), als obere Grenze 257° (Williams, A. 107 (1858) 240) gefunden.

⁵⁾ Nach Rosenthaler (Pharm. Centralhalle 49 (1908) 647) soll die Blaufärbung, welche Eisenchlorid in dem Gewebe der Nelken erzeugt, nicht ausschließlich durch Eugenol, sondern auch durch einen gerbstoffartigen Körper verursacht werden.

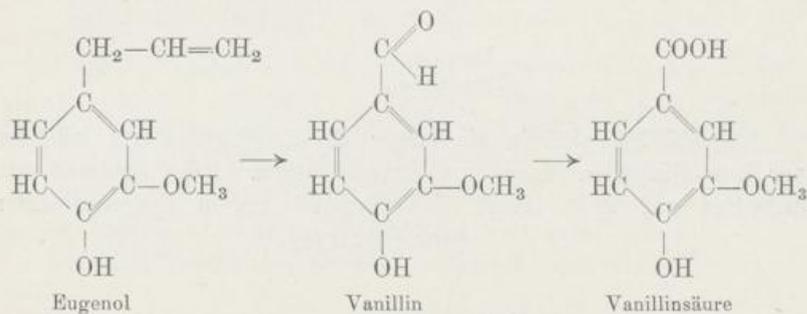
⁶⁾ Isomer mit Eugenol ist das im ätherischen Öl von Piper Betle enthaltene Chavibetol, beide gehen durch Methylierung über in Methyleugenol:



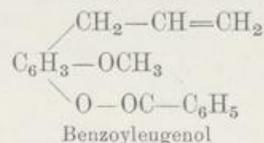
Das Allylbrenzcatechin, das diesen Verbindungen zugrunde liegt, ist in javanischem Betelblätteröl aufgefunden worden. Es kristallisiert aus Benzol-

bei 105—106° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin und Eisessig. In verdünnter Lauge löst es sich leicht. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Eugenol in Vanillin und Vanillinsäure übergeführt (s. S. 263):



Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entsteht Benzoyleugenol,



farb- und geruchlose, schwach bitterschmeckende Kristalle vom Schmelzpunkt 70,5°. Die Verbindung wird zur Charakterisierung des Eugenols und zur Wertbestimmung des Nelkenöles verwendet¹⁾.

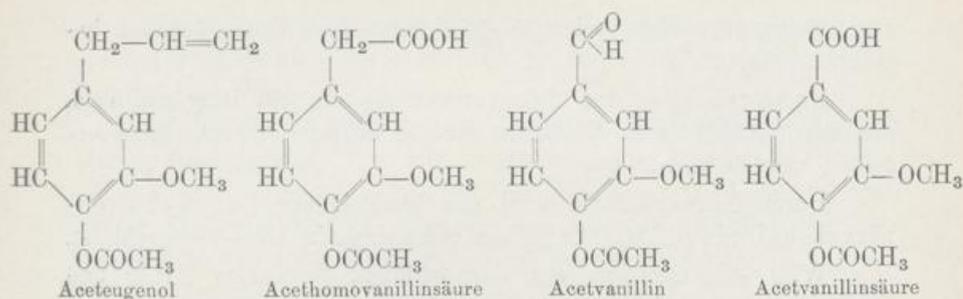
Synthetisch ist Eugenol darstellbar durch Reduktion des Coniferylalkohols mit Natriumamalgam²⁾.

*Aceteugenol*³⁾, C₁₂H₁₄O₃, bildet farblose Kristalle, welche bei 29—30° schmelzen und einen feinen gewürzhaften, aber nur schwachen Geruch besitzen. Der Siedepunkt liegt bei 281—282°. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Äther; in Wasser und in verdünnten Alkalien ist es unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief rot gefärbt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Acetovanillinsäure, Acetvanillin und Acetvanillinsäure:

¹⁾ Thoms, B. d. pharm. Gesell. 1 (1891) 278; Archiv d. Pharm. 241 (1903) 592.

²⁾ Tiemann, B. 9 (1876) 418.

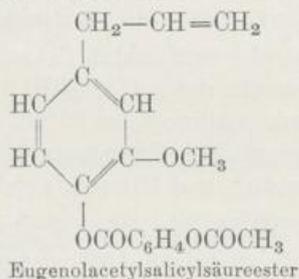
³⁾ Erdmann, J. f. prakt. Chem. 56 (1897) 143. Tiemann und Nagai, B. 10 (1877) 202.



Durch Erhitzen mit Alkalien wird Aceteugenol zerlegt in Eugenol und Essigsäure.

Synthetisch wird es gewonnen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Eugenol.

*Eugenolacetylsalicylsäureester*¹⁾, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$ konnte bis jetzt nicht isoliert werden. Die Annahme, daß diese Verbindung im Nelkenöl vorhanden ist, gründet sich auf den Nachweis der Spaltungsprodukte (Essigsäure und Salicylsäure) und auf die Tatsache, daß freie Salicylsäure im Nelkenöl nicht nachgewiesen werden kann. Die Struktur dieser Verbindung würde der Formel



entsprechen.

— *Caryophyllen*²⁾, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (Copaiven), ein bicyklisches Sesquiterpen, ist in ganz reiner Form noch nicht dargestellt worden³⁾.

¹⁾ Scheuch, A. 125 (1863) 15, Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 56 (1897) 152. Jahresb. d. Ch. 1897 2292.

²⁾ Ettling, A. 9 (1834) 68. Brüning, A. 104 (1857) 202. Williams, A. 107 (1858) 242. Wallach und Walker, A. 271 (1892) 285. Deussen und Lewinsohn, A. 356 (1907) 1; A. 359 (1908) 245.

Außer im Nelkenöl ist Caryophyllen auch enthalten im Copaivabalsamöl, im Pfefferöl, im Ceylon-Zimmtöl, im Öl von Canella alba und im Pimentöl.

³⁾ Das aus Nelkenöl dargestellte Caryophyllen enthält meist etwas Aceteugenol (Erdmann, Journ. f. prakt. Chemie [2] 56 (1897) 146).

Der Siedepunkt liegt bei 258—260°, das spezifische Gewicht beträgt 0,9085 (20°).

Durch Einleiten von Salzsäuregas entsteht ein Dihydrochlorid, das durch Abkühlen in Kristallen, welche bei 69—70° schmelzen, erhalten werden kann.

Durch Nitrosylchlorid wird das bimolekulare Caryophyllennitrosochlorid ($C_{15}H_{24}NOCl$)₂ vom Schmelzpunkt 158—160° gebildet.

Wird ein Gemisch von Caryophyllen, trockenem Äther und Petroläther mit einer konzentrierten Lösung von Natriumnitrit und Eisessig versetzt, so entsteht Caryophyllennitrosit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, welches in blauen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° kristallisiert und stark nach rechts dreht. Durch Belichtung der alkoholischen Lösung nimmt, indem sich α -Caryophyllennitrosit bildet, die Drehung ab oder verschwindet ganz. Wird die Benzollösung belichtet, so entsteht β -Caryophyllennitrosit, welches farblos ist und bei 146—148° schmilzt¹⁾.

Durch Einwirkung eines Gemisches von Eisessig und Salpetersäure auf eine abgekühlte Mischung von Caryophyllen, Isoamylnitrit und Eisessig entsteht Caryophyllennitrosat, $C_{15}H_{24}O_4N_2$, das in Nadeln vom Schmelzpunkt 148—149° kristallisiert²⁾.

Eisessig und Schwefelsäure führen Caryophyllen beim Erwärmen über in Caryophyllenalkohol, $C_{15}H_{25}OH$ (Isocaryophyllenhydrat), welcher, aus Alkohol umkristallisiert, bei 96° schmilzt und bei 287—289° siedet. Durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd wird aus Caryophyllenalkohol Wasser abgespalten und Cloven³⁾ gebildet⁴⁾.

— *Methylalkohol*, CH_3OH (Methyloxydhydrat, Karbinol), ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 65—66° siedende Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht 0,796 (15°) besitzt. Methylalkohol ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar und wird durch Oxydation in Formaldehyd, Ameisensäure und schließlich in Kohlensäure übergeführt. Mit wasserfreiem Chlorcalcium oder mit Baryumoxyd bildet er kristallisierende Verbindungen.

¹⁾ Schreiner und Kremers, Chem. Centralbl. 1899 I 108, II 943, 1119; 1902 I 41.

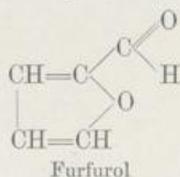
²⁾ Wallach und Tuttle, A. 279 (1894) 391.

³⁾ Das Sesquiterpen Cloven, $C_{15}H_{24}$, ist in der Natur bis jetzt noch nicht aufgefunden worden.

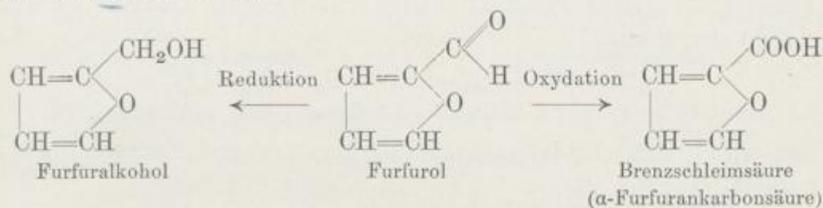
⁴⁾ Wallach und Walker, A. 271 (1892) 288. Gadamer und Ameno-mija, Arch. d. Pharm. 241 (1903) 38.

Zur Identifizierung wird der, bei 54° schmelzende, saure Oxal-säureester oder die Überführbarkeit in Jodmethyl durch Erwärmen mit Jod und Phosphor benutzt.

— *Furfurol*¹⁾, C₅H₄O₂ (Furul, Furanaldehyd, Furfuranaldehyd), bildet eine farblose, bei 161—162° siedende Flüssigkeit, welche aromatischen Geruch besitzt und sich an der Luft bräunt²⁾. Mit Anilin oder mit Xylidin entsteht eine intensive Rotfärbung. Die Konstitution³⁾ des Furfurols entspricht dem Formelbilde:

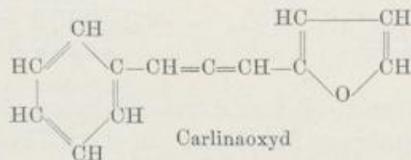


Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird Furfurol in Furfuralkohol übergeführt, durch Oxydation mit Silberoxyd entsteht Brenzschleimsäure:



¹⁾ Furfurol ist wahrscheinlich in der Pflanze nicht vorgebildet, sondern entsteht erst bei der Destillation aus der Zellsubstanz des verarbeiteten Rohmaterials. In vielen Destillationswässern ist Furfurol nachgewiesen worden.

Ein Derivat des Furfurols, das Carlinaoxyd, ist im ätherischen Öl der Wurzel von *Carlina acaulis* aufgefunden worden (Semmler, Chem. Zeitg. 13 1158 B. 39 (1906) 726). Es kann als Verbindung von Furfurol mit Styrol angesehen werden und besitzt wahrscheinlich die Konstitution:

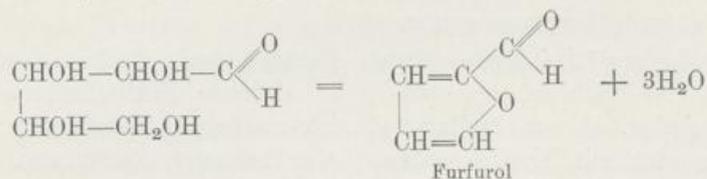


Durch Reduktion geht es über in Tetrahydrocarlinaoxyd, das durch Kondensation von Furfurol mit Acetophenon und nachfolgende Reduktion des intermediär entstehenden Benzoylfuryläthylens synthetisiert werden kann.

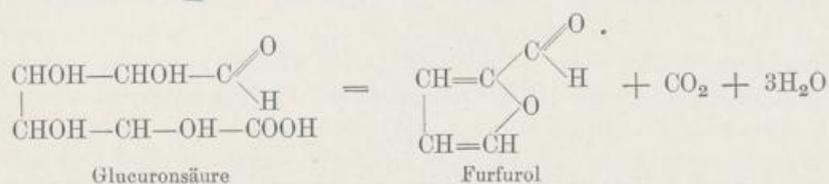
²⁾ Auf den Gehalt an Furfurol ist möglicherweise das Nachdunkeln des Nelkenöles zurückzuführen.

³⁾ Odernheimer, B. 16 (1883) 2988.

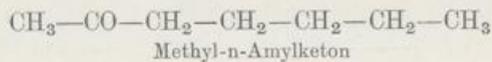
Furfurol entsteht durch Destillation von Pentosen (Arabinose, Xylose u. a.) mit Salzsäure,



sowie aus Glucuronsäure beim Erhitzen mit Salzsäure:



— *Methyl-Amylketon*¹⁾, C₇H₁₄O, ist eine, bei 151—152° siedende, Flüssigkeit, welche einen intensiven Fruchtgeruch besitzt. Es entspricht der Formel



und wird durch Oxydation in n-Valeriansäure und Essigsäure übergeführt.

Synthetisch²⁾ ist es dargestellt worden durch Oxydation des Methylamylkarbinols.

— *Benzoësäuremethylester*³⁾, C₈H₈O₂, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 199° siedet. Das spezifische Gewicht beträgt (16°) 1,0876. Bei der Verseifung wird er in Benzoësäure und Methylalkohol zerlegt:



Synthetisch wird Benzoësäuremethylester dargestellt⁴⁾ durch Sättigen einer Lösung von Benzoësäure in überschüssigem Methylalkohol

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1897 I, 50.

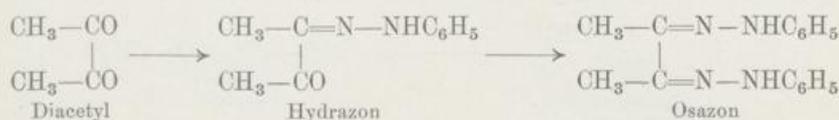
²⁾ Schorlemmer, A. 161 (1872) 279.

³⁾ Dumas und Péligot, A. 15 (1835) 37. Kopp, A. 94 (1855) 307. Carius, A. 110 (1859) 210.

⁴⁾ Das synthetische Produkt ist unter dem Namen „Niobeöl“ im Handel

mit Salzsäuregas, oder durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von Benzoësäure mit Schwefelsäure.

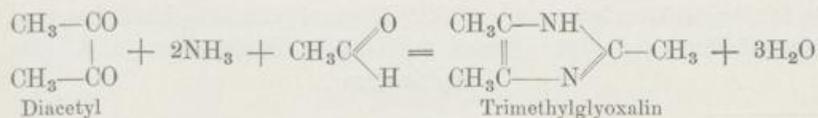
— *Diacetyl*¹⁾, C₄H₆O₂ (Dimethyldiketon, Dimethylglyoxal), ist eine gelbgrüne, chinonartig riechende Flüssigkeit, welche bei 87—88° siedet. Es bildet Verbindungen mit Natriumbisulfit und mit Blausäure. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Monophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 133—134°, das bei der Behandlung mit überschüssigem Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmelzpunkt 243° liefert:



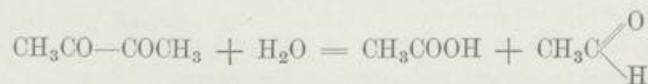
Das Monophenylhydrazon gibt mit überschüssigem Hydroxylamin behandelt Diacetylhydrazoxim (Schmelzpkt. 158°):



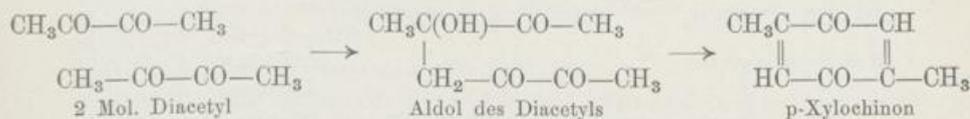
Mit Ammoniak und Acetaldehyd entsteht Trimethylglyoxalin:



Durch alkoholisches Kali wird Diacetyl in Essigsäure und Aldehyd zerlegt,

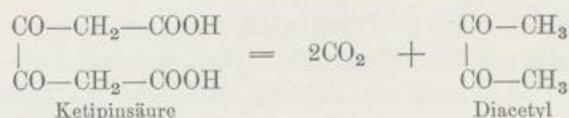


mit wäßrigem Alkali entsteht ein Aldol und hierauf p-Xylochinon:



¹⁾ Otte und Pechmann, B. 22 (1889) 2115. Pechmann und Wedekind, B. 28 (1895) 1845.

Synthetisch kann Diacetyl gewonnen werden durch Erhitzen von Ketipinsäure¹⁾



oder durch Oxydation von Tetrinsäure²⁾



*Caryophyllin*³⁾, C₄₀H₆₄O₄ (?), bildet seidenglänzende, farb- und geruchlose Nadeln. Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure entsteht Caryophyllinsäure.

Fructus Amomi.

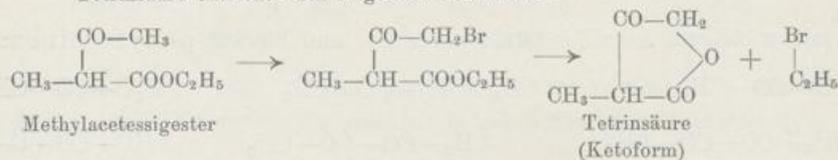
Pimenta officinalis Berg. — Myrtaceae — Myrtoideae.

Bestandteile: Atherisches Öl [enthält⁴⁾ Eugenol (s. S. 346), Methyleugenol, Caryophyllen (s. S. 349), Cineol (s. S. 369), Phellandren (s. S. 181), Palmitinsäure].

¹⁾ Fittig und Daimler, B. 20 (1887) 202 3182. Ketipinsäure wird dargestellt durch Erwärmen eines Gemisches von Oxalester und Chloressigsäureester mit Zink auf dem Wasserbade und Verseifen des entstandenen Ketipinsäureesters mit Salzsäure in der Kälte.

²⁾ Wolff, B. 26 (1893) 2220. A. 288 (1895) 27.

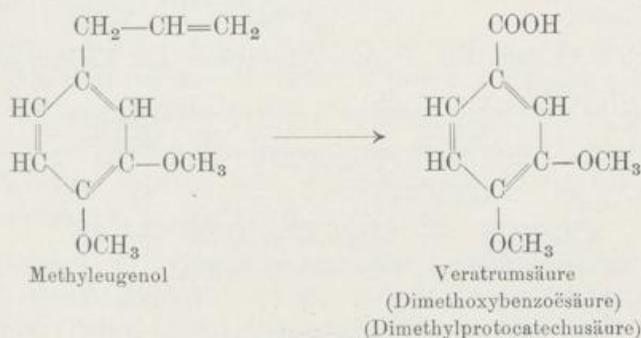
Tetrinsäure entsteht nach folgenden Reaktionen:



³⁾ Lodibert, Journ. d. Ph. et d. Ch. (2) XI 101. Mylius, Journ. f. prakt. Chem. 22 (1841) 105; B. 6 (1873) 1053. Hjelt, B. 13 (1880) 800. Meyer und Hönigschmid, Monatsh. f. Chem. 26 (1905) 379. Herzog, B. d. d. pharm. Ges. 15 (1905) 121.

⁴⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1904 I, 79.

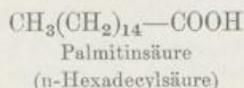
— *Methyleugenol*, $C_{11}H_{14}O_2$, ist eine farblose, bei $244-245^\circ$ siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation¹⁾ geht es über in Veratrum-säure (Schmpkt. $179-180^\circ$):



In ätherischer Lösung entsteht auf Zusatz von Brom das Methyleugenoltribromid ($C_3H_5Br_2$) $C_6H_2Br(OCH_3)_2$ vom Schmelzpunkt $78-79^\circ$ ²⁾, das zur Identifizierung des Methyleugenols dient.

Synthetisch kann Methyleugenol dargestellt werden durch Methylieren von Eugenol oder Chavibetol (s. S. 346) und durch Einwirkung von Allyljodid auf Veratrol³⁾ bei Gegenwart von Zinkstaub⁴⁾.

— *Palmitinsäure*⁵⁾, $C_{16}H_{32}O_2$, kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 62° schmelzen. Sie besitzt die Konstitution



und findet sich als Glycerid (Tripalmitin) in zahlreichen pflanzlichen und tierischen Fetten.

¹⁾ Graebe und Bergmann, A. 158 (1871) 282.

²⁾ Wassermann, B. 10 (1877) 236. Jahresh. d. Ch. 1879 520.

³⁾ Veratrol (Brenzcatechindimethyläther) entsteht durch Methylieren von Brenzcatechin.

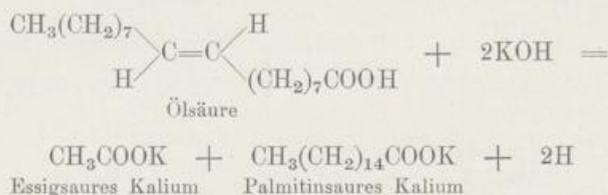
⁴⁾ Moureu, Compt. rend. 121 (1895) 721.

⁵⁾ Außer im Pimentöl ist Palmitinsäure aufgefunden worden im ätherischen Öl der Cascarillrinde (Thoms und Fendler (Arch. d. Pharm. 238 (1900) 671), im Öl der Moschuskörner (Hibiscus Abelmoschus) (Schimmel & Cie., Ber. 1887 II, 35), im Öl der Samen von Apium graveolens (Ciamician und Silber, B. 30 (1897) 492, 501, 1419, 1424, 1427), im franz. Petersiliensamenöl (Thoms, B. 36 (1903) 3451) und im Arnikablütenöl.

Künstlich kann Palmitinsäure dargestellt werden durch Erhitzen von Cetylalkohol (Hexadecylalkohol, Aethyl) mit Natronkalk,



oder durch Schmelzen von Oelsäure (Oleïnsäure) mit Kaliumhydroxyd:



Rhizoma Calami.

Acorus Calamus L. — Araceae — Pothoideae — Acoreae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Pinen (?) (s. S. 164), Sesquiterpen, Eugenol (s. S. 346), Calameon, Asaron²⁾, Fettsäuren³⁾], Methylamin, Cholin (s. S. 10), Gerbstoff.

*Calameon*⁴⁾, C₁₅H₂₆O₂, bildet glänzende, rhombische Kristalle vom Schmelzpunkt 168°. Es ist optisch aktiv ([α]_D = -8,94°),

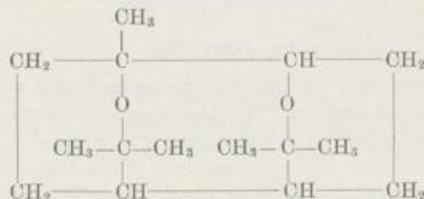
¹⁾ Martius, A. 4 (1832) 264 266. Schnedermann, A. 41 (1842) 374. Gladstone, Journ. chem. Soc. 17 (1864) 1. Kurbatow, A. 173 (1874) 4. Thoms und Beckstroem, Apoth. Zeitg. 16 (1901) 688; B. 34 (1901) 1021.

²⁾ Thoms und Beckstroem isolierten ferner durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit ein Öl, aus welchem durch Einwirkung von Luft Asarylaldehyd gebildet wird.

³⁾ Die Säuren bestehen aus n-Heptylsäure (C₇H₁₄O₂), Palmitinsäure (C₁₆H₃₂O₂), einer Säure C₁₆H₃₂O₂, die wahrscheinlich als Palmitolsäure angesprochen werden kann, sowie aus wenig Essigsäure.

⁴⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1899 II, 8. Thoms und Beckstroem, Apoth. Zeitg. 16 (1901) 1888; B. 35 (1902) 3195. v. Soden & Rojahn, Chem. Zeitg. 46 (1901) 243.

Beckstroem (Inaug.-Diss. Basel) zieht für das Calameon die Formel



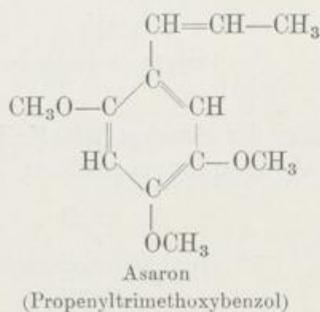
in Betracht.

löslich in Eisessig, Alkohol und Chloroform, etwas weniger in Äther und in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Petroläther. Beim Erhitzen sublimiert es in langen, glänzenden Nadeln. Mit Brom und Salzsäure entstehen Anlagerungsprodukte.

Beim Erwärmen mit 50 %iger Schwefelsäure geht das Calameon unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser in Calamen, $C_{15}H_{22}$, eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit (Sdpkt._{15,5} = 144°) über.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die, in glänzenden, säulenförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 153° kristallisierende Calameonsäure, $C_{15}H_{24}O_4 + H_2O$, gebildet.

— Asaron¹⁾, $C_{12}H_{16}O_3$ (Asarin), bildet durchsichtige, farblose, bei 61° schmelzende Kristalle, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Die alkoholische Lösung färbt sich bei längerem Kochen gelb und dann blutrot. Beim Erwärmen mit starker Salzsäure tritt eine Violettfärbung auf. Asaron besitzt die Konstitution

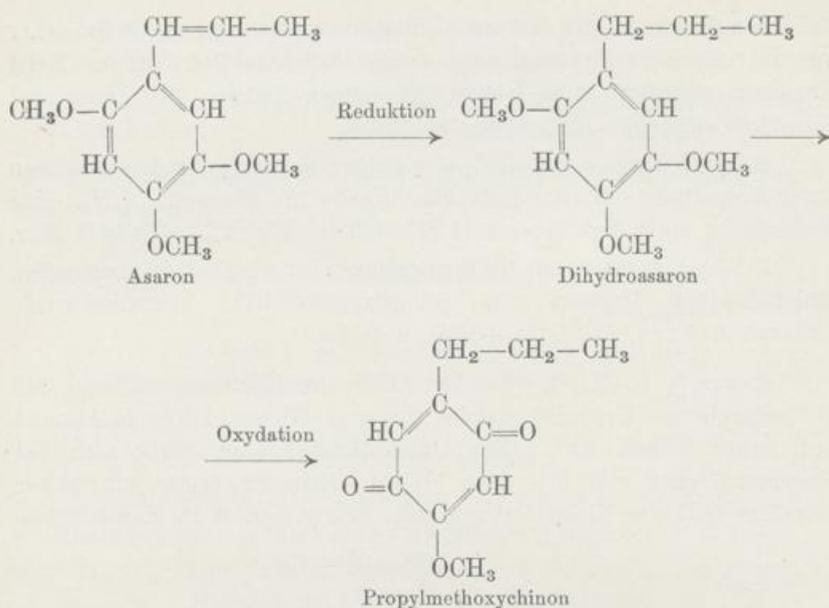


Mit Brom verbindet es sich zu dem leicht zersetzlichen, kristallinischen Dibromasaron, $C_{12}H_{16}Br_2O_3$ (Schmelzpunkt 86°). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydroasaron²⁾, das durch Oxydation mit Chromylchlorid oder Salpetersäure in 1-Propyl-4-methoxy-2-5-quinon (Schmelzpunkt 110,5°) übergeht³⁾:

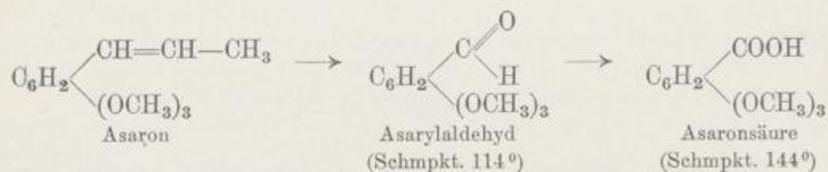
¹⁾ Asaron (Asarumkampfer) wurde zuerst im Haselwurzöl (*Asarum europaeum*) nachgewiesen. Rizza und Butlerow, *B.* 17 (1884) 1159. Poleck und Staats, *B.* 17 (1884) 1415. Petersen, *B.* 21 (1888) 1063. Will, *B.* 21 (1888) 614. Eykman, *B.* 22 (1889) 3172; *B.* 23 (1890) 862.

²⁾ Ciamician und Silber, *B.* 23 (1890) 2294. Klages, *B.* 32 (1899) 1440. Széki, *B.* 39 (1906) 2419.

³⁾ Thoms und Herzog, *B.* 36 (1903) 854. Beckstroem, *Arch. d. Pharm.* 242 (1904) 99.



Bei der Oxydation des Asarons mit Kaliumpermanganat wird Asarylaldehyd und Asaronsäure gebildet:



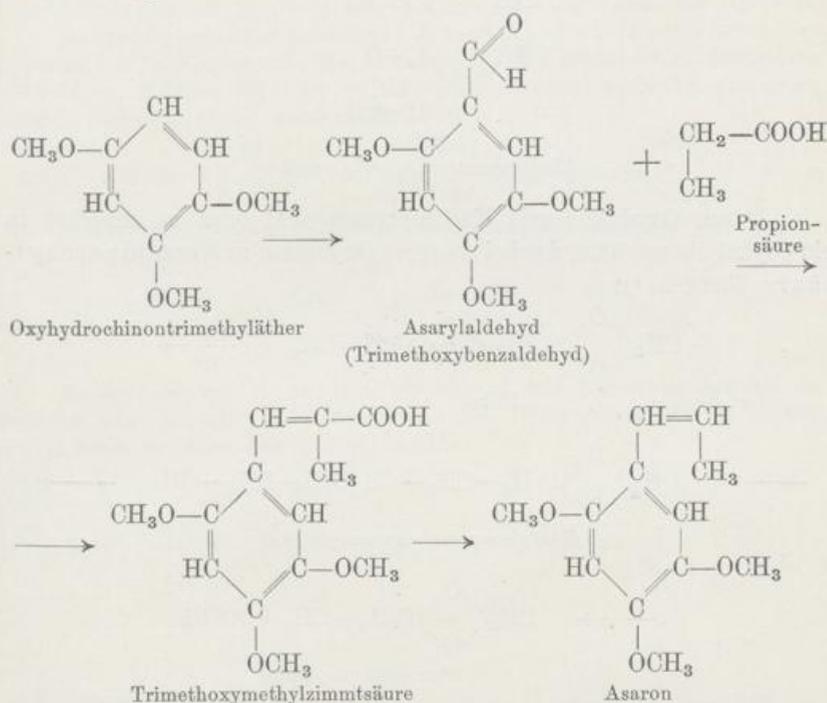
Die Synthese¹⁾ des Asarons verläuft nach folgenden Reaktionen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Oxyhydrochinontrimethyläther²⁾, Benzol, Blausäure und Aluminiumchlorid entsteht Asarylaldehyd³⁾. Aus diesem wird durch Einwirkung von

¹⁾ Gattermann & Eggers, B. 32 (1899) 289.

²⁾ Oxyhydrochinontrimethyläther entsteht durch Methylierung des Oxyhydrochinons, das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinon dargestellt werden kann. (Thiele, B. 31 (1898) 1247. Gattermann und Köbner, B. 32 (1899) 282.)

³⁾ Über das anormale Verhalten des Asarylaldehyds gegen Organomagnesiumverbindungen siehe Széki, Chem. Zeitg. 32 (1908) 956.

Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat intermediär Trimethoxymethylzimmtsäure gebildet, welche unter Kohlensäure-Abspaltung in Asaron übergeht:



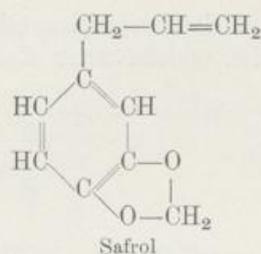
Cortex Sassafras.

Sassafras officinale Nees. — Lauraceae — Perseoideae — Litseeae.
 Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält: Safrol¹⁾, Pinen (s. S. 164),
 Phellandren (s. S. 181), d-Kampfer (s. S. 285), Eugenol (s. S. 346)].

— *Safrol*, C₁₀H₁₀O₂ (Shikimol), ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, schwach nach Fenchel riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,108 (15°). Sie siedet bei 233° und erstarrt beim Abkühlen zu einer Kristallmasse, welche bei +11° schmilzt. Safrol ist der Methylenäther eines dihydroxylierten Allylbenzols von der Formel²⁾:

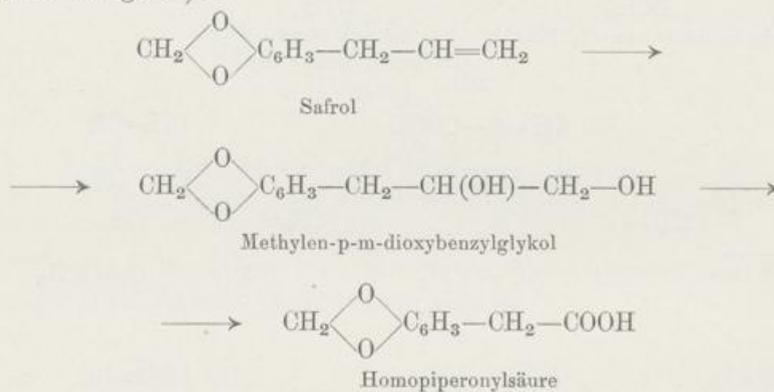
¹⁾ Binder, Buchner Repert. d. Pharm. 11 (1821) 346.

²⁾ Brühl, B. 21 (1888) 474.

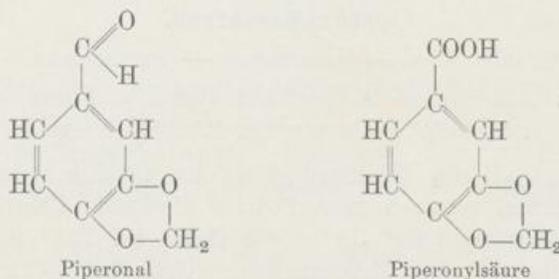


Safrol
(Allylbrenzcatechinmethylenäther)

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es zunächst in ein Glykol übergeführt, das bei weiterer Oxydation in Homopiperonylsäure übergeht¹⁾:



Bei stärkerer Oxydation entsteht Piperonal und Piperonylsäure²⁾:



¹⁾ Schiff, B. 17 (1884) 1935. Wagner, B. 21 (1888) 3355.

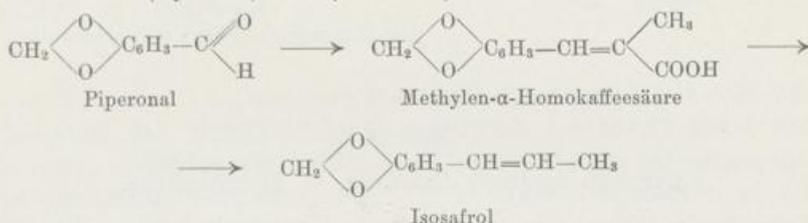
Bei der Oxydation mit Ozon entsteht Homopiperonal (Semmler und Bartelt, B. 41 (1908) 2751).

²⁾ Poleck, B. 19 (1886) 1094. 22 (1889) 2861. Ciamician und Silber B. 23 (1890) 1159.

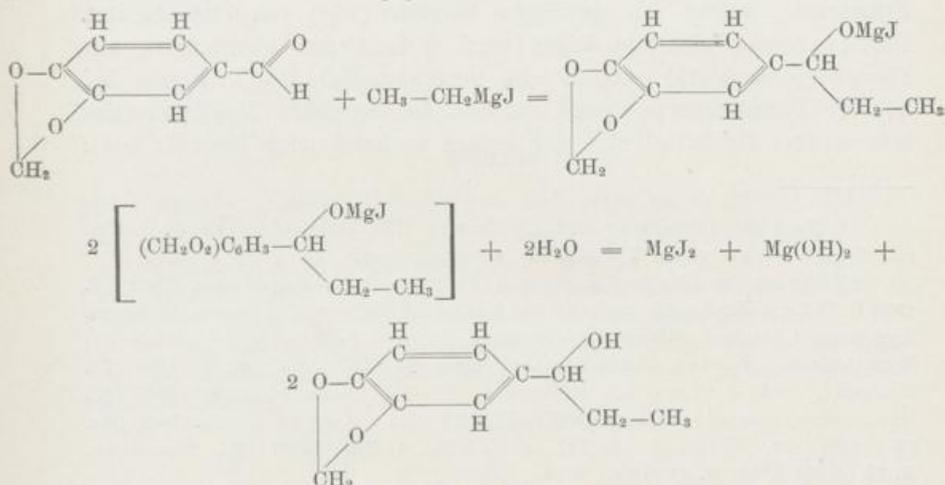
Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali lagert sich Safrol in Isosafrol um¹⁾:

¹⁾ Eykman, B. 23 (1890) 862. Gaßmann, Compt. rend. 124 (1897) 40.

Isosafrol ist synthetisch darstellbar z. B. durch Erhitzen von Piperonal, Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid, es entsteht dabei Methylen- α -Homokaffeesäure, welche durch Erhitzen mit Kalk im luftverdünnten Raum unter CO_2 -Abspaltung Isosafrol liefert (Eykman, B. 22 (1889) 2749):

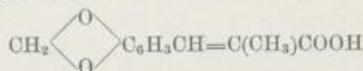


Isosafrol entsteht ferner durch Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Piperonal nach folgenden Umsetzungen (Mameli, Gazz. chimic. ital. 34 II, 409; Atti R. Acad. die Lincei Rom [V] 13 II, 315):

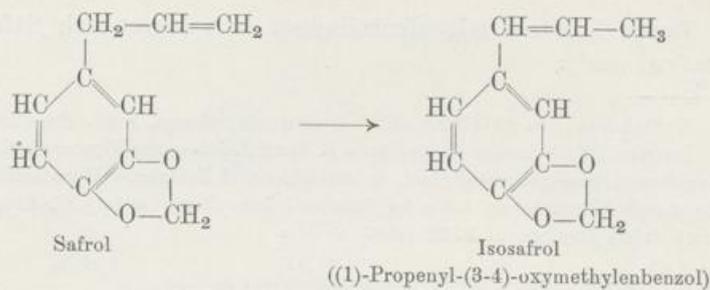


Durch Wasserabspaltung geht diese Verbindung in Isosafrol über.

Nach einer anderen Synthese (Wallach und Evans, A. 357 (1907) 75) wird Piperonal mit α -brompropionsaurem Äthyl und Zink umgesetzt. Es entsteht ein Oxyester, aus dem durch Erwärmen mit Kaliumbisulfat und durch Verseifen Piperonyl- α -methylacrylsäure



gebildet wird. Beim Überhitzen verliert diese Säure Kohlendioxyd und geht in Isosafrol über.



Macis.

Myristica fragrans *Houttuyn.* — Myristicaceae.

Bestandteile: Ätherisches Öl¹⁾ [enthält: Pinen²⁾ (s. S. 164), Dipenten (s. S. 199), Myristicol, Myristicin, Myristinsäure], Fett³⁾.

Myristicol, $C_{10}H_{16}O$, ist eine ölige, bei 212—218° siedende Flüssigkeit, welche das spezifische Gewicht (20°) von 0,946 besitzt. Durch wasserentziehende Mittel wird es in Cymol übergeführt, mit Phosphorpentachlorid entsteht die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$, welche bei höherer Temperatur in Cymol und Salzsäure zerfällt. Möglicherweise kommt dem Myristicol eine der beiden nachstehenden Formeln zu⁴⁾:

¹⁾ Nach *Gildemeister und Hoffmann* (Die ätherischen Öle (s. S. 474) soll Macisöl qualitativ mit Muskatnußöl übereinstimmen.

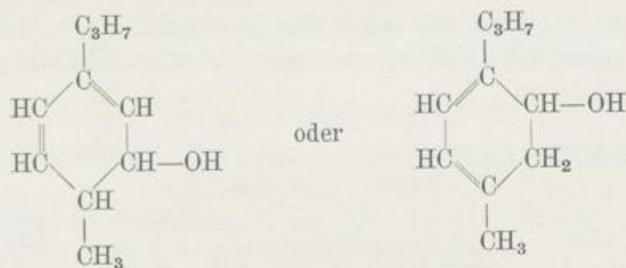
Nach neueren Untersuchungen von *Power und Salway* (*Chem. Centralbl.* 1908 I, 734) enthält das ätherische Öl der Muskatnuß d-Pinen, d-Kampfen, Dipenten, Myristicin, d-Linalool, d-Borneol, i-Terpineol, Geraniol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Myristinsäure. *Mulder*, *Journ. f. prakt. Chemie* 17 (1839) 102; A. 31 (1839) 71. *Schacht*, *Arch. d. Pharm.* 162 (1862) 106. *Cloëz*, *Compt. rend.* 58 (1864) 133. *Gladstone*, *Jahresb. d. Chem.* 1863 545; 1872 816. *Wright*, *Journ. chem. Soc.* 26 (1873) 549. *Wallach*, A. 227 (1884) 288; A. 252 (1889) 105. *Semmler*, B. 23 (1890) 1803; B. 24 (1891) 3818.

²⁾ Das Pinen wurde von *Schacht* als Macen bezeichnet, das Myristicen *Gladstones* ist ein Gemisch von Pinen und Dipenten.

³⁾ Das Fett enthält Myristin (Trimyristin), $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$, den Glycerinester der Myristinsäure. Myristin kristallisiert in Blättchen, welche bei 54—55° schmelzen. (*Thoms und Mannich*, B. d. d. pharm. Gesellsch. 1901 264; vgl. *Späth*, *Forschungsber. f. Lebensm. Hyg. etc.* 1895 148.)

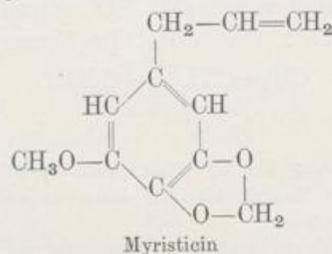
Über die Amylodextrinstärke der Macis vgl. *Tschirch*, *Angewandte Pflanzenanatomie* 1889 99.

⁴⁾ *Brühl*, B. 21 (1888) 472.



Myristicol (?)

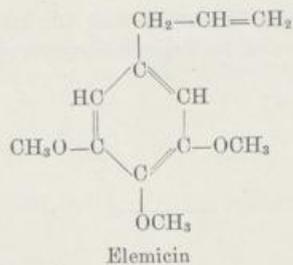
— *Myristicin*¹⁾, C₁₁H₁₂O₃, stellt eine gelbliche, nach Macis riechende Flüssigkeit dar, welche unter 15 mm Druck bei 149,5° siedet und die durch Abkühlen auf — 20° nicht zum Erstarren zu bringen ist. Das spezifische Gewicht beträgt (19°) 1,1425. Myristicin ist als Allylmethoxyoxymethylenbenzol der Formel



aufzufassen²⁾. Durch alkoholisches Kali wird es in Isomyristicin

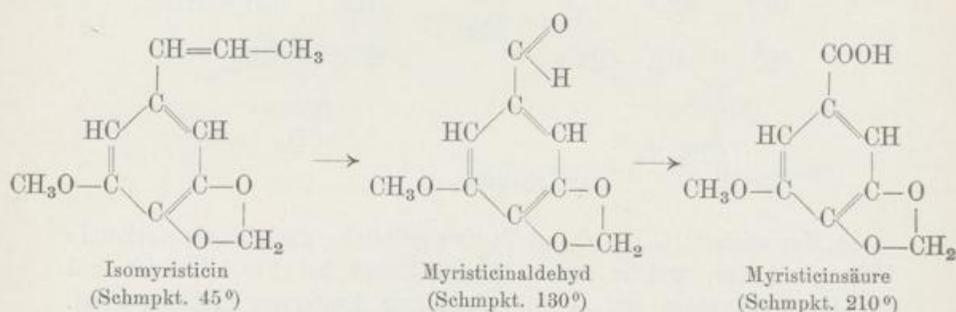
¹⁾ Thoms, B. 36 (1903) 3446; Chem. Zeitg. 27 (1903) 938. Semmler, Chem. Zeitg. 27 (1903) 970. Rimini, Gazzetta chim. ital. 34 (1904) II, 281; 35 (1905) I, 406. Richter, Arb. a. d. pharm. Inst. d. Univ. Berlin IV, 156.

²⁾ Der, dem Myristicin entsprechende Trimethyläther ist das, in den hochsiedenden Anteilen des Manila-Elemi-Öles aufgefundene Elemicin (Allyltrimethoxybenzol):

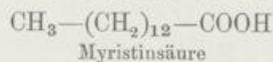


Durch Natrium oder durch alkoholisches Kali geht es unter Wanderung der doppelten Bindung in der Seitenkette in die entsprechende Propenylverbindung (Iso-Elemicin) über. Semmler, B. 41 (1908) 1768, 1918, 2183, 2556.

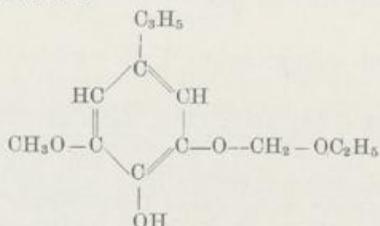
umgelagert¹⁾. Dieses, wie auch das Myristicin selbst, liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Myristicinaldehyd und Myristicinsäure:



— *Myristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, kristallisiert aus Alkohol in weißen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 54° schmelzen; der Siedepunkt liegt (15 mm) bei 196,5°. Sie besitzt die Formel:

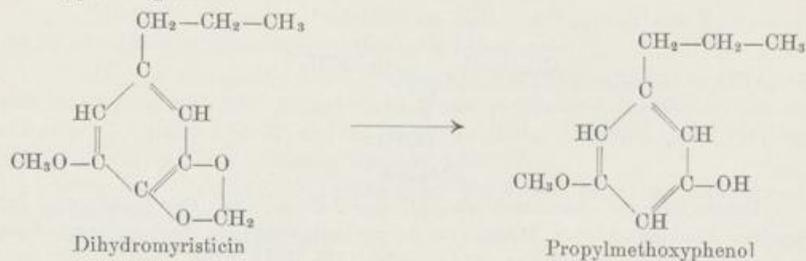


¹⁾ Bei der Umlagerung des Myristicins mit alkoholischem Kali findet eine teilweise Aufspaltung der Methylenbindung statt, es entsteht ein Phenol, dem wahrscheinlich die Konstitution



zukommt.

Isomyristicin läßt sich durch Natrium und Alkohol reduzieren zu Dihydro-myristicin, dabei wird teilweise die Methylenedioxygruppe aufgespalten und Propylmethoxyphenol gebildet:



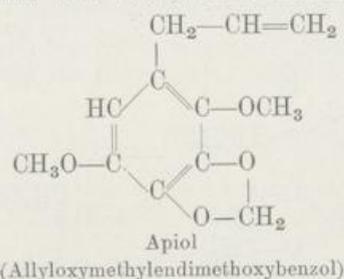
Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht das Myriston, $C_{13}H_{27}-CO-C_{13}H_{27}$, ein bei 75° schmelzender Körper.

Fructus Petroselini.

Petroselinum sativum *Hoffmann.* — Umbelliferae — Apioideae —
Ammineae — Carinae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Apiol²⁾, 1-Pinen (s. S. 164),
Palmitinsäure (s. S. 355)], fettes Öl.

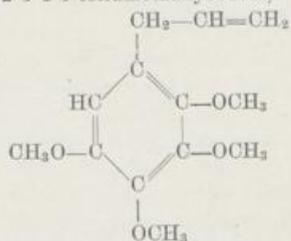
— Apiol³⁾, $C_{12}H_{14}O_4$ (Petersilienkampfer, Petroselinol), kristallisiert in langen weißen Nadeln, welche schwachen Petersiliengeruch besitzen und bei 30° schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei ca. 300° . Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutroter Farbe. Die Konstitution des Apioles wird durch das Formelbild



ausgedrückt.

¹⁾ Blanchet und Sell, *A.* 6 (1833) 301. Löwig und Weidmann, *A.* 32 (1839) 283. v. Gerichten, *B.* 9 (1876) 258, 1477. Ginsberg, *B.* 21 (1888) 1192, 2514; *B.* 23 (1890) 323. Ciamician und Silber, *B.* 21 (1888) 913, 1621, 2129; *B.* 22 (1889) 2481; *B.* 23 (1890) 2283; *B.* 29 (1896) 1800.

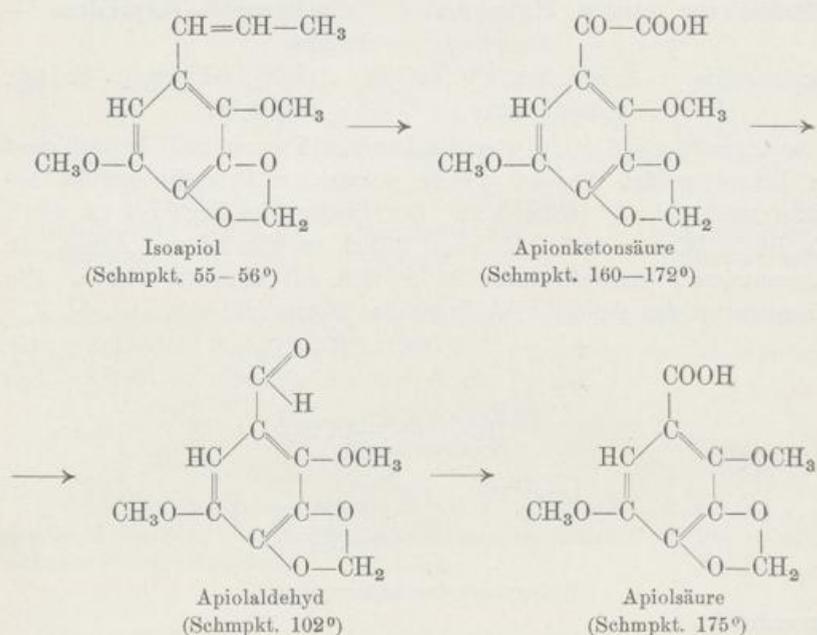
²⁾ Das französische Petersilienöl enthält vorwiegend Myristicin (s. S. 363) und nur wenig Apiole, das deutsche Petersilienöl enthält beträchtliche Mengen Apiole. (Thoms, *B.* 36 (1903) 3455.) In französischem Petersilienöl fand Thoms (*B.* 41 (1908) 2753) ferner 1-Allyl-2-3-4-5-tetramethoxybenzol,



das in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 25° kristallisiert.

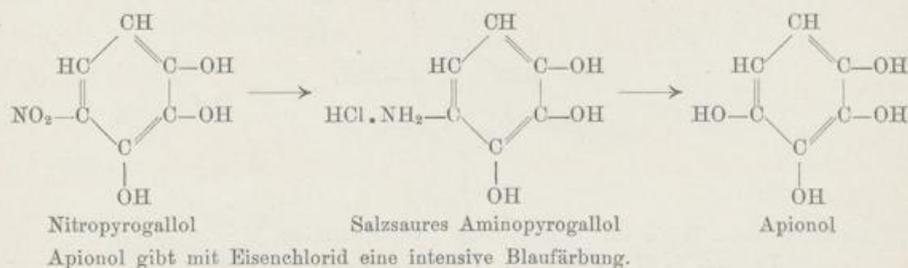
³⁾ Thoms, *B.* 36 (1903) 1714. Eykman, *B.* 23 (1890) 862.

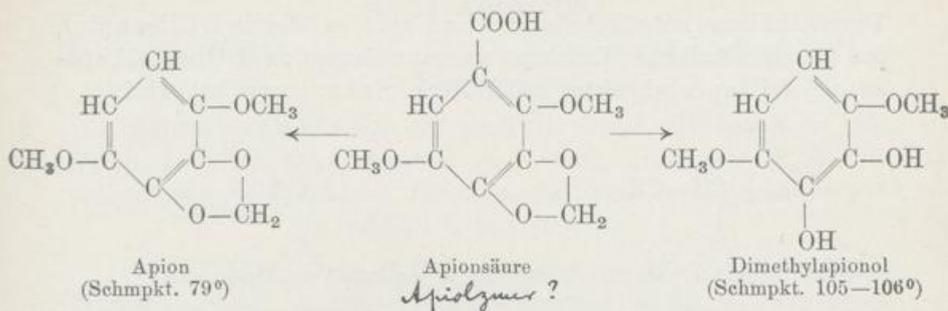
Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Apiol in Isoapiol umgelagert. Dieses, wie auch das Apiol selbst, liefert bei der Oxydation Apionketonsäure (Apionylglyoxylsäure), Apiolaldehyd und Apiolsäure:



Wird die Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Einschlußrohr behandelt, so geht sie über in Apion; durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° bildet sich Dimethylapionol¹⁾

¹⁾ Das vierwertige Phenol Apionol wurde von Einhorn, Cobliner und Pfeiffer (B. 37 (1904) 104) aus Nitropyrogallol durch Reduktion und Erhitzen des salzsauren Salzes mit Wasser dargestellt:



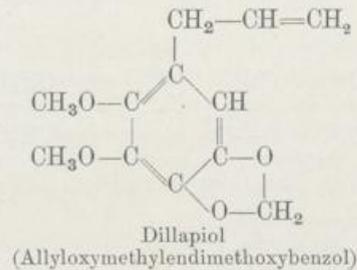


Folia Matico.

Piper angustifolium Ruiz et Pavon. — (Var. α -cordulatum und β -Ossanum.) — Piperaceae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl [enthält: Asaron (s. S. 357), Dillapiol, Petersilienapiol], Gerbstoff.

*Dillapiol*²⁾, C₁₂H₁₄O₄, stellt eine dicke, ölige, nahezu geruchlose Flüssigkeit dar, welche bei 285° siedet. Seine Konstitution entspricht der Formel:



¹⁾ Die Beschaffenheit des Maticoöles variiert sehr. Das in früheren Jahren dargestellte Öl enthielt Maticokampfer, C₁₅H₂₆O, eine geruch- und geschmacklose, optisch aktive (linksdrehende) Substanz, welche in hexagonalen Säulen vom Schmelzpunkt 94° kristallisiert. (Flückiger, Pharmacognosie III. Aufl 747. Kügler, B. 16 (1883) 2841. Thoms, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 328.)

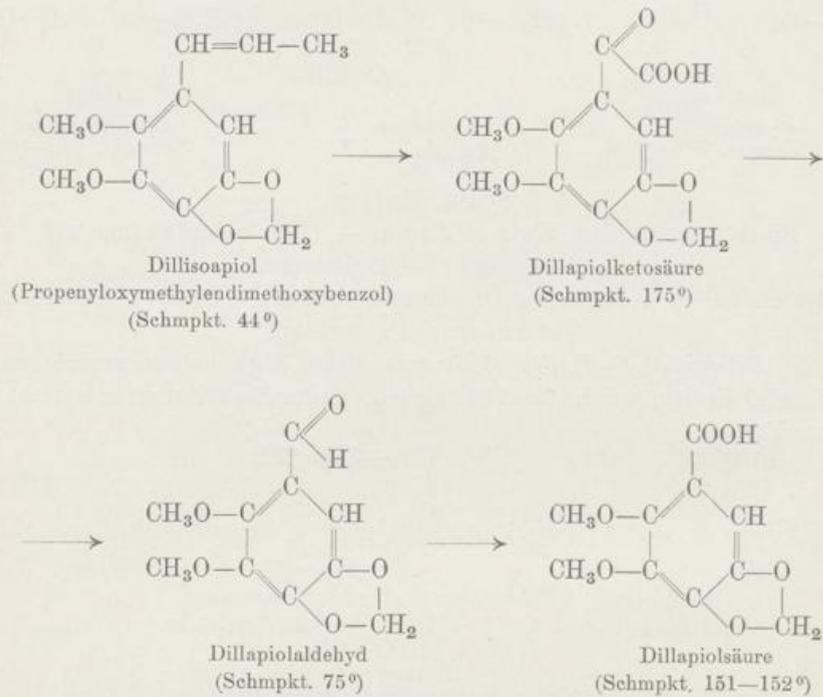
Die neuen Öle enthalten keinen Maticokampfer. Einzelne enthalten Asaron, andere die Apiole und außerdem eine kleine Menge eines Phenoläthers unbekannter Zusammensetzung, sowie einen Kohlenwasserstoff, welcher bei 121–130° (13 mm) siedet und bei –18° erstarrt. Thoms, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 328; Pharm. Zeitg. 49 (1904) 811. Arbeiten d. pharmaz. Institut d. Universität Berlin II 100. Schimmel & Cie., Ber. 1898 II 37. Fromm und van Emster, B. 35 (1902) 4347.

Das von Hodges (Jahresb. d. Chem. 1846 863) isolierte Maticin (Matico-bitter), sowie die kristallisierbare Artanthasäure von Marcotte (vgl. Guibourt, Drogues simples II (1869) 278, 280) sind zweifelhafte Substanzen.

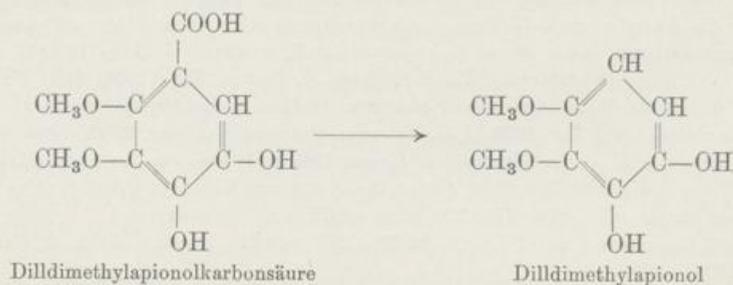
²⁾ Ciamician und Silber, B. 29 (1896) 1800. Thoms, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 344.

Dillapiol ist auch im ostindischen Dillöl enthalten.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali geht es über in Dillisoapiol, das durch alkalische Kaliumpermanganatlösung zu Dillapiolketosäure, Dillapiolaldehyd und Dillapiolsäure oxydiert wird:



Aus der Dillapiolsäure entsteht beim Verschmelzen mit Kali Dilldimethylapionolkarbonsäure, welche bei der trockenen Destillation unter Kohlensäureabspaltung Dilldimethylapionol bildet:



Folia Eucalypti.

Eucalyptus Globulus *Labillardière*. — Myrtaceae — Leptospermoideae
— Leptospermeae.

Bestandteile¹⁾: Ätherisches Öl²⁾ [enthält: Cineol, d-Pinen (s. S. 164), Kampfen (s. S. 175), Terpeneol (s. S. 228), Isoborneol (s. S. 286), Athylalkohol, Amylalkohol, Isoamylacetat, Pinocarveol, Sesquiterpenalkohol³⁾, Eudesmol⁴⁾.]

— Cineol, C₁₀H₁₈O (Eucalyptol, Cajeputol), ist eine farblose, kampferähnlich riechende, optisch inaktive Flüssigkeit, welche bei 177° siedet

¹⁾ Cloëz, Compt. rend. 70 (1870) 687; A. 154 (1870) 372. Wallach und Gildemeister, A. 246 (1888) 283. Jahns, B. 17 (1884) 2941; Arch. d. Pharm. 223 (1885) 52. Voiry, Bull. soc. chim. II 50 (1888) 106. Bouchardat und Oliviero, Bull. soc. chim. III 9 (1893) 429. Bouchardat und Tardy, Compt. rend. 120 (1895) 1417. Schimmel & Cie., Ber. 1904 I 47. Wallach, Nachr. K. Gesellsch. Göttingen 1905 Heft 1, 3.

²⁾ Die Eukalyptusöle können nach ihren Bestandteilen oder nach ihrem Geruch in folgende Gruppen eingeteilt werden (Gildemeister und Hoffmann, Die äther. Öle, pag. 690):

Cineolhaltige Öle v. *E. Globulus*, *E. odorata*, *oleosa*, *eneorifolia*, *dumosa*, *E. amygdalina* (enthält vorwiegend Phellandren), *E. rostrata*, *E. populifera* (enthält neben Cineol Cuminaldehyd), *E. corymbosa*, *E. resinifera*, *E. Baileyana*, *E. microcorys*, *E. Risdonia*, *E. Leucoxydon*, *E. hemiphloia*, *E. crebra*, *E. macrorrhyncha*, *E. capitellata*, *E. eugenioides*, *E. obliqua*, *E. punctata*, *E. Loxophleba*, *E. dextropinea* (enthält hauptsächlich d-Pinen), *E. laevopinea* (enthält hauptsächlich Pinen und nur wenig Cineol).

Citronellalhaltige Öle v. *E. maculata*, *E. citriodora*, *E. dealbata*, *E. Planchoniana*.

Citralhaltige Öle v. *E. Staigeriana*, *Backhousia citriodora*.

Pfefferminzartig riechende Öle v. *Eucalyptus haemastoma*, *E. piperita*.

Öle v. unbestimmtem Geruch: v. *E. diversicolor*, *E. fissilis*, *E. goniocalyx*, *E. gracilis*, *E. Lehmanni*, *E. longifolia*, *E. occidentalis*, *E. pauciflora*, *E. Stuartiana*, *E. tereticornis*, *E. tessellaris*.

³⁾ Der Sesquiterpenalkohol ist linksdrehend (in 12prozentiger Chloroformlösung $[\alpha]_D = -35^{\circ}29'$), er kristallisiert in glänzenden fast geruchlosen Nadeln vom Schmelzpunkt 88,5°. Der Siedepunkt (755 mm) liegt bei 283°. Durch Erhitzen mit Ameisensäure spaltet der Sesquiterpenalkohol Wasser ab unter Bildung von zwei Sesquiterpenen (Schimmel & Cie., Ber. 1904 I 45).

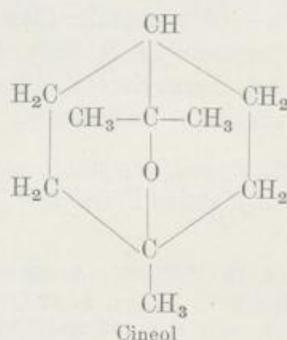
⁴⁾ Eudesmol (C₁₀H₁₆O?) bildet seidenglänzende Nadeln, welche bei 79–80° schmelzen. Siedepunkt 270–272°. Es ist leicht sublimierbar und optisch inaktiv. (Smith, Journ. and Proc. of the Royal Soc. of New South Wales 31 (1897) 195; 33 (1899) 86.)

Der Vorlauf des Eukalyptusöles enthält Valeraldehyd, Butyraldehyd, Capronaldehyd (Schimmel & Cie., Ber. 1888 I 18).

Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

und bei 20° das spezifische Gewicht 0,9267 besitzt. Bei niedriger Temperatur wird Cineol fest und schmilzt bei -1°).

Seine Konstitution entspricht dem Formelbilde²⁾:



Mit Brom, Halogenwasserstoff, mit Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, mit α - und β -Naphthol, Resorcin, Pyrogallol, Jodol usw. bildet Cineol lose Additionsprodukte³⁾, aus denen Cineol leicht regeneriert werden kann. Die Phosphorsäureverbindung⁴⁾ und das Chlorwasserstoffadditionsprodukt wird zur technischen Darstellung des Cineols benützt⁵⁾.

1) Wallach, A. 239 (1887) 22; 245 (1888) 195.

2) Wallach, A. 291 (1896) 350.

3) Wallach und Brass, A. 225 (1884) 300, 303. Thoms und Molle, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 172. Baeyer und Villiger, B. 34 (1901) 2689. Henning, Chem. Centralbl. 1899 I 764.

Über die Verwendung von Resorcin zur Bestimmung von Cineol in Eucalyptusölen s. Wiegand und Lehmann, Chem. Zeitg. 1908 109; Pharm. Centralhalle 1908 749.

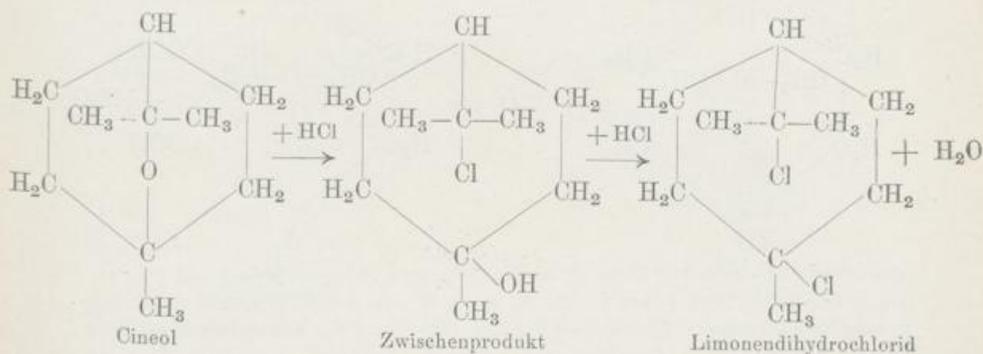
Cineol kann direkt zur Reindarstellung komplexer Säuren verwendet werden. (Baeyer und Villiger, B. 35 (1902) 1206.)

Die Doppelverbindung mit Jodol eignet sich zum schnellen Nachweis von Cineol. In einigen Tropfen des zu untersuchenden Öles wird unter gelindem Erwärmen Jodol aufgelöst. Bei Anwesenheit von Cineol scheidet sich die kristallisierte Doppelverbindung (Schmelzpunkt ca. 112°) aus. (Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 32 (1893) 49, 67. Bertram und Walbaum, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 178.)

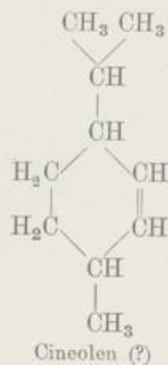
4) Scammel, D. R. P. No. 80118.

5) In Cineol enthaltende Öle, z. B. Eucalyptusöl, wird trockenes Salzsäuregas unter guter Kühlung eingeleitet. Die ausgeschiedene Kristallmasse wird abgepreßt und mit Wasserdampf destilliert.

Wirkt Halogenwasserstoff längere Zeit oder ohne Kühlung, oder in Eisessiglösung auf Cineol ein, so bilden sich i-Limonendihydrohalogenide¹⁾:



Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Quecksilber entsteht Cineolen, dem möglicherweise die Formel

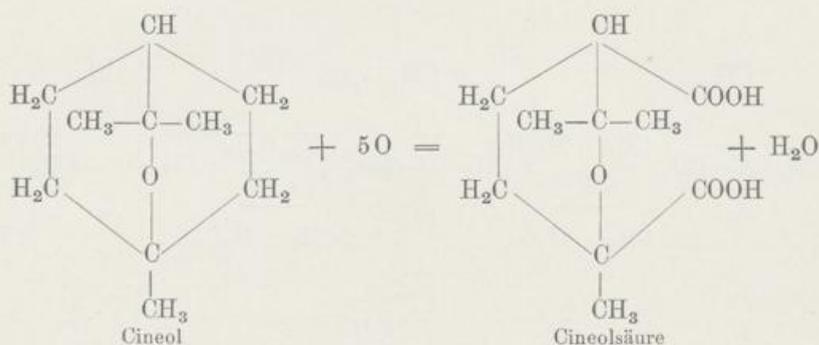


zukommt²⁾

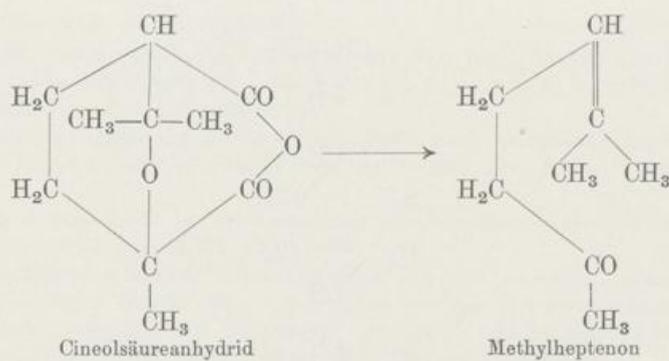
¹⁾ Baeyer. B. 26 (1892) 2863.

²⁾ Thoms und Mollé, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 181.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat¹⁾ entsteht neben Essigsäure Cineolsäure²⁾ (Schmpkt. 196—197°):



Cineolsäure geht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Cineolsäureanhydrid über. Aus diesem wird bei der trockenen Destillation Methylheptenon gebildet³⁾:

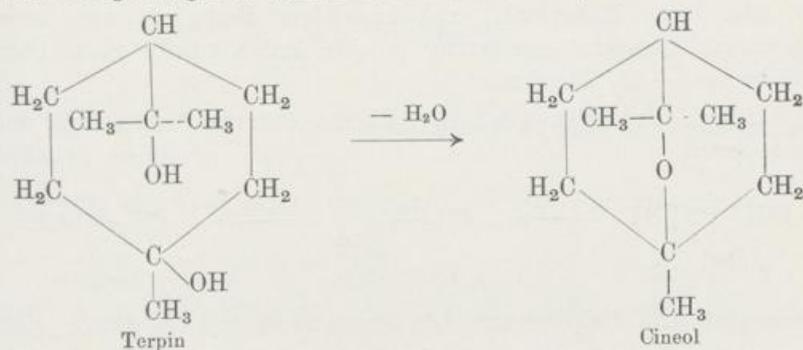


¹⁾ Wallach und Gildemeister, A. 246 (1888) 268.

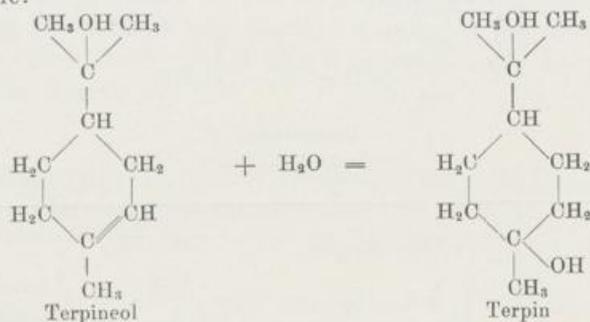
²⁾ Rupe und Mitarbeiter, B. 33 (1900) 1135, 3541; B. 34 (1901) 2191; 38 (1905) 1502; 39 (1906) 4076, 4083; B. 41 (1908) 3952.

³⁾ Wallach, A. 258 (1890) 323.

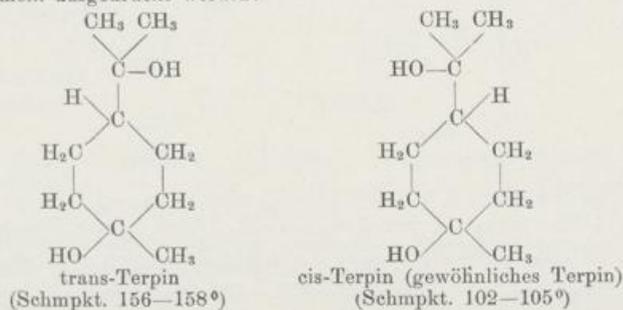
Künstlich kann Cineol dargestellt werden aus Terpin¹⁾ durch Wasserabspaltung mit verdünnter Schwefelsäure²⁾:



¹⁾ Die Darstellung des Terpins geschieht durch Erhitzen des Terpinhydrates, das durch Wasseraufnahme aus Pinen (s. S. 167) gebildet wird (Einwirkung von wäßriger Salpetersäure auf in Alkohol gelöstes Terpentinöl). Terpin entsteht ferner durch Schütteln von Terpeneol (Synthese des Terpeneols s. S. 234) mit 5%iger Schwefelsäure:



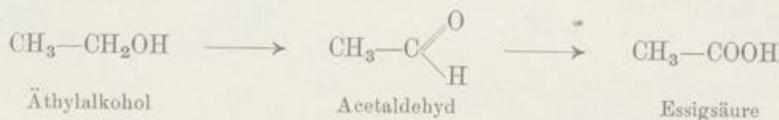
Terpin kommt in zwei stereomeren, inaktiven Formen vor, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



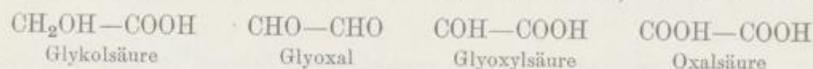
²⁾ Durch alkoholische Schwefelsäure kann aus dem Cineol Wasser abgespalten werden, es geht dabei über in Terpinolen und Terpinen:

— Äthylalkohol, C_2H_6O , siedet bei $78,3^\circ$ und erstarrt in flüssiger Luft zu einer glasartigen Masse. Steigt die Temperatur auf -135° , so geht diese Masse mit explosionsartiger Heftigkeit und unter plötzlicher Temperatursteigerung in eine kristallinische Form über, welche bei $-117,3^\circ$ schmilzt¹⁾.

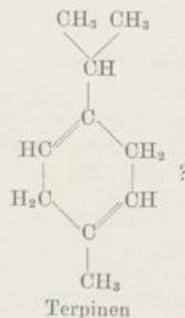
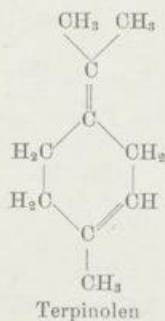
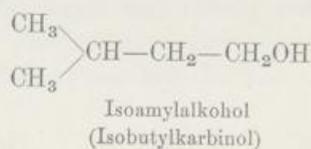
Durch Oxydation geht Äthylalkohol über in Acetaldehyd und Essigsäure,



verwendet man Salpetersäure als Oxydationsmittel, so bilden sich:

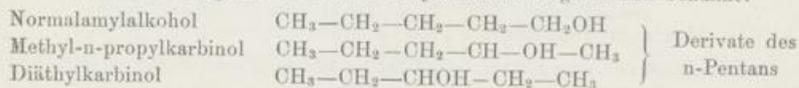


— Amylalkohol²⁾, $C_5H_{12}O$ (Isoamylalkohol), ist eine lichtbrechende, ölige, intensiv riechende Flüssigkeit, welche zwischen $130-132^\circ$ siedet. Er besitzt die Konstitution

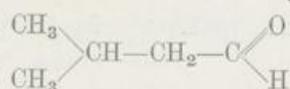


¹⁾ Ladenburg, **B. 31** (1898) 1968. Ladenburg und Krügel, **B. 32** (1899) 1821; **33** (1900) 638; vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie I (1907) 227.

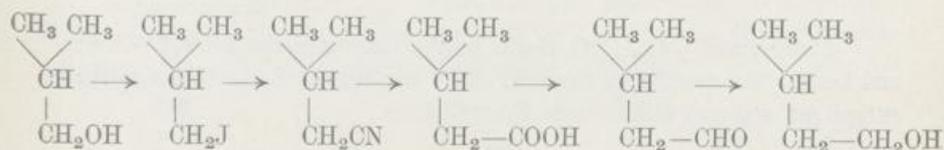
²⁾ Es sind folgende 8 isomere Amylalkohole möglich und bekannt:



und geht durch Oxydation in Isovaleraldehyd über:

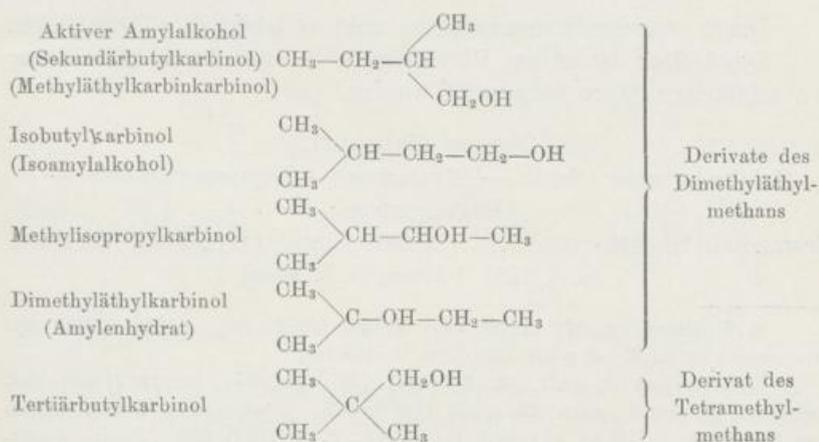


Synthetisch ist er aus Isobutylalkohol in folgenden Umsetzungen erhalten worden¹⁾:



— *Isoamylacetat*, C₇H₁₄O₂ (Essigsäure-Isoamylester), eine farblose, bewegliche, nach Birnen²⁾ riechende Flüssigkeit, siedet bei 138° und besitzt ein spezifisches Gewicht (15°) von 0,875.

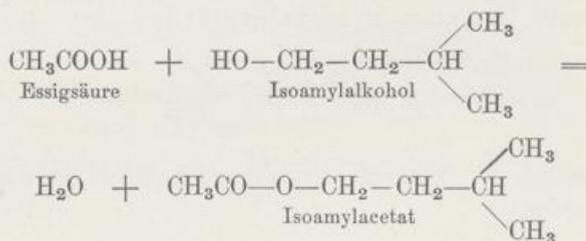
Isoamylacetat kann dargestellt werden durch Eintragen von Eisessig in ein Gemisch von Gärungsamylalkohol und Schwefelsäure, Erwärmen dieser Mischung auf dem Wasserbade und Destillation nach 12stündigem Stehen:



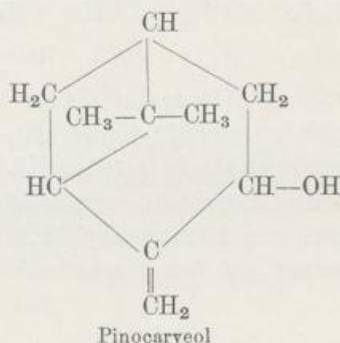
Im Gärungsamylalkohol ist der vorwiegende Bestandteil Isobutylkarbinol, außerdem enthält er aktives Methyläthylkarbinol.

¹⁾ Balbiano, B. 9 (1876) 1437.

²⁾ Des birnenartigen Geruches wegen dient Isoamylacetat als „Birnööl“, „Pear-oil“ zur Bereitung von Fruchtessenzen.



*Pinocarveol*¹⁾, C₁₀H₁₆O, riecht terpentinartig, siedet bei 215—218° und besitzt das spezifische Gewicht (22°) von 0,978. Seine Konstitution entspricht wahrscheinlich dem Formelbilde:



Durch wasserentziehende Mittel geht es leicht in p-Cymol über. Synthetisch ist es aus Pinyllamin (s. S. 169) durch Einwirkung von salpetriger Säure dargestellt worden.

Oleum Cajeputi.

Melaleuca minor Smith — Myrtaceae — Leptospermoideae —
Leptospermae.

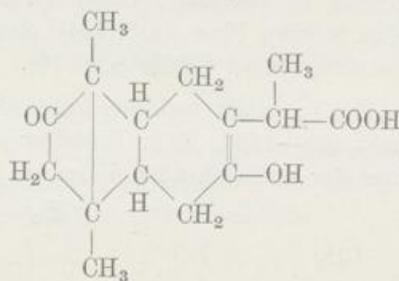
Bestandteile²⁾: Ätherisches Öl [enthält Cineol (s. S. 369), Terpeneol (s. S. 228), l-Pinen (s. S. 164)].

¹⁾ Wallach, A. 277 (1893) 149; A. 300 (1898) 287; A. 346 (1906) 227. Pinocarveol ist im Eucalyptusöl als Ester vorhanden.

²⁾ Blanchet & Sell, A. 7 (1833) 161. Stickel, A. 19 (1836) 224. Schmidl, Journ. f. prakt. Chem. 82 (1861) 189. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 25 (1872) 1. Wright und Lambert, B. 7 (1874) 598. Pharm. Journ. (London) III, 5 (1874) 234. Wallach, A. 225 (1884) 315. Wallach und Gildemeister, A. 246 (1888) 276. Voiry, Compt. rend. 106 (1888) 1538. Bull. Soc. chim. II, 50 (1888) 108; Journ. de Pharm. et d. Chim. V 18 (1888) 149. Im Vorlauf sind Aldehyde, wahrscheinlich Butyraldehyd, Valeraldehyd und Benzaldehyd enthalten. Südaustralische Cajeputöle scheinen Linalool zu enthalten (Schimmel & Cie., Ber. 1904 I, 100).

Die Santoninsäure, weiße rhombische Kristalle, geht leicht wieder in das Anhydrid, das Santonin, über.

Durch längere Einwirkung von Alkalien wird sie zu Santonsäure isomerisiert. Dieselbe Säure, für die die Formel



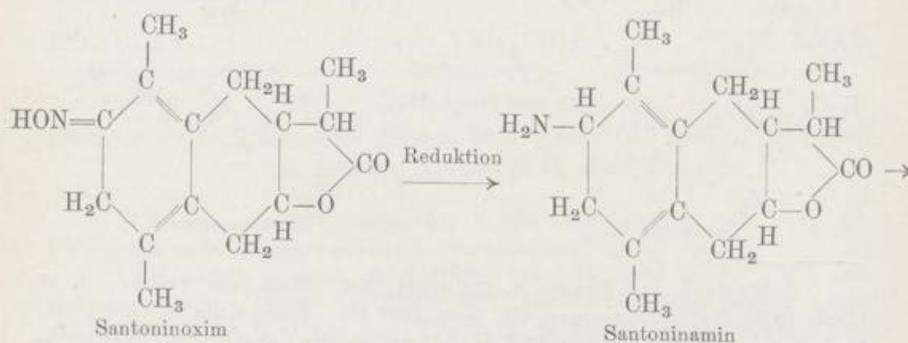
Santonsäure

aufgestellt worden ist, entsteht auch durch 12stündiges Kochen von Santonin mit Barytwasser.

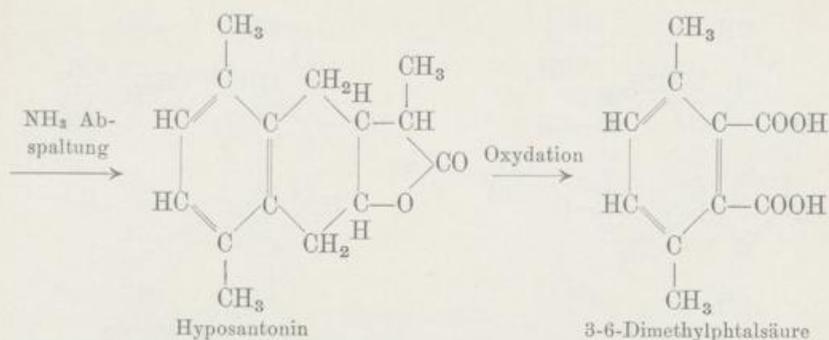
Mit Zinkstaub destilliert liefert Santonin 1-4-Dimethylnaphthalin, 1-4-Dimethylnaphthol und Propylen.

Hydroxylamin bildet mit Santonin ein, bei 217° schmelzendes Oxim, Phenylhydrazin ein, bei 220° schmelzendes Phenylhydrazon.

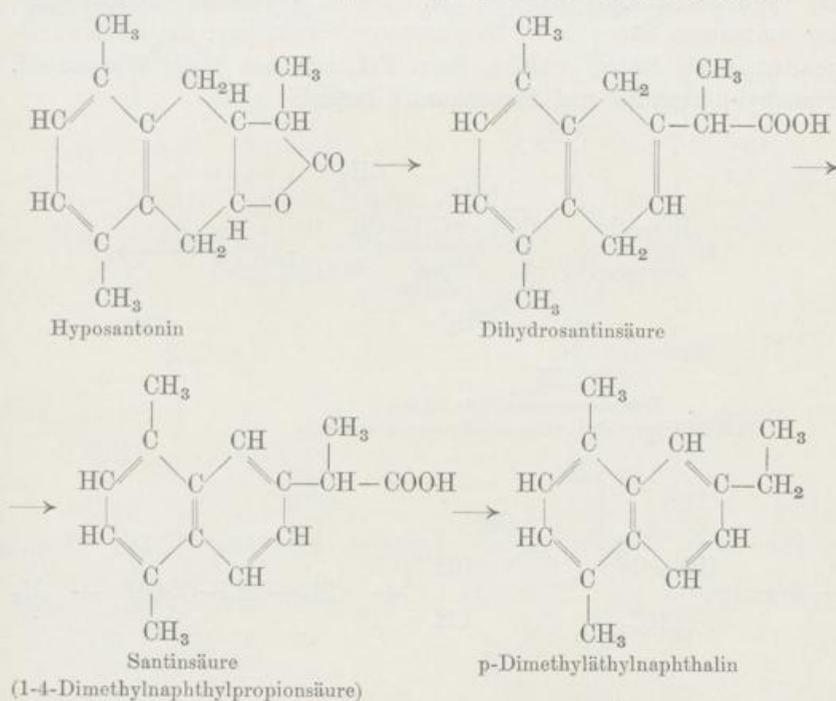
Das Oxim und das Phenylhydrazon des Santonins wird durch Reduktion in Santoninamin verwandelt, welches durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak verliert und in Hyposantonin übergeht. Dieses liefert bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung 3-6-Dimethylphthalsäure:



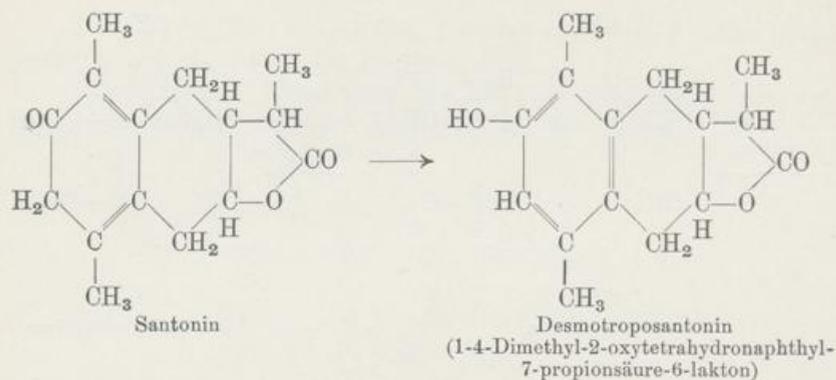
Santonin-Gruppe, Heft 9 der Ahrens'schen Sammlung chemischer und chem. technischer Vorträge, Bd. VIII, 1903; vgl. ferner Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie II, (2) 447. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, Braunschweig, 1905, S. 1045. Wedekind, Arch. d. Pharm. 244 (1906) 623.



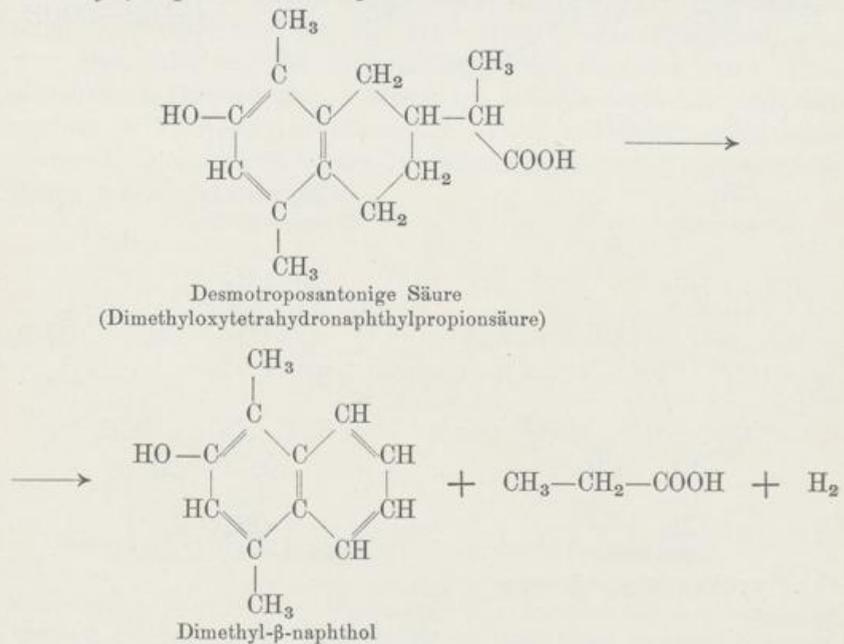
Beim Kochen des Hyposantonins mit Jod und Eisessig wird Dihyrosantinsäure und Santinsäure gebildet. Letztere liefert bei der Oxydation mit Permanganat Dimethylphtalsäure, bei der Destillation mit überschüssigem Baryt p-Dimethyläthyl-naphthalin:



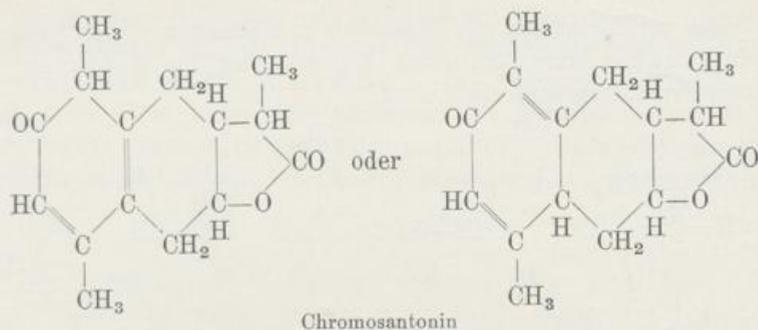
Durch Behandlung mit rauchender Salzsäure wird Santonin in Desmotroposantonin, die Enolform des Santonins, umgewandelt:



Das Desmotroposantonin bildet glänzende, am Licht unveränderliche, bei 260° schmelzende Nadeln und ist im Gegensatz zum Santonin rechtsdrehend. Beim Erhitzen mit Kali auf 220° lagert es sich in das Isodesmotroposantonin um. Durch Reduktion entsteht eine, der santonigen Säure (s. S. 383) isomere Verbindung, die desmotroposantonige Säure, welche, beim Erhitzen mit Kali, Wasserstoff, Dimethyl-β-naphthol und Propionsäure liefert:

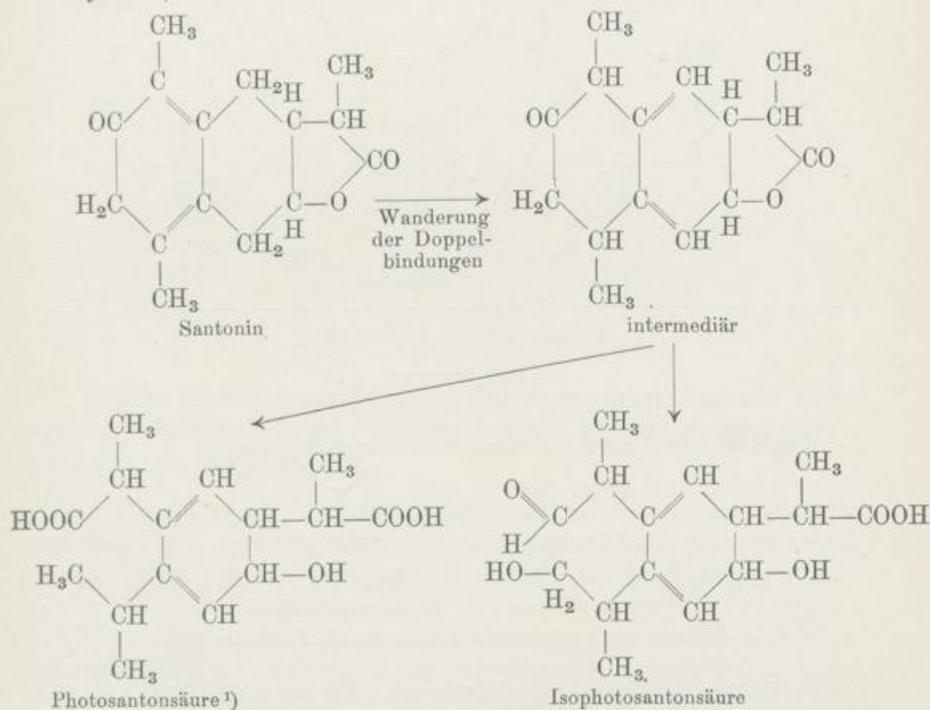


Durch anhaltende Belichtung wird Santonin in das isomere, gelb gefärbte Chromosantonin übergeführt:



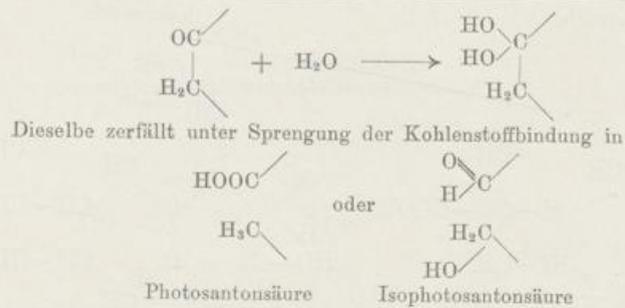
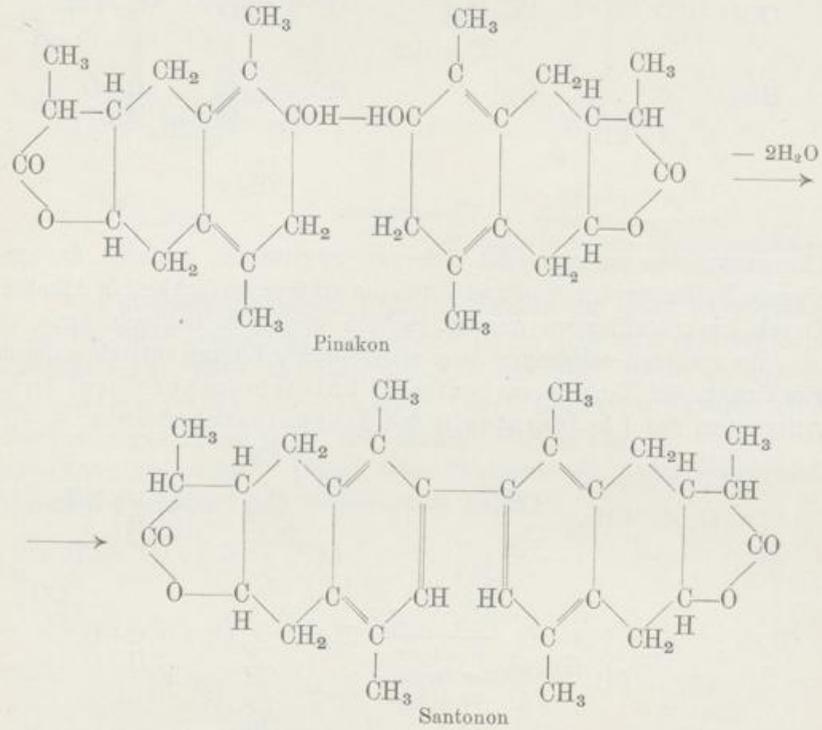
Chromosantonin unterscheidet sich vom Santonin u. a. durch das geringere Drehungsvermögen und durch die größere Löslichkeit in Alkohol. Durch Umkristallisieren wandelt es sich wieder in Santonin um.

In verdünnt-essigsaurer oder alkoholischer Lösung entstehen durch Einwirkung des Lichtes aus Santonin Photosantonsäure bzw. deren Äthylester, das Photosantonin und Isophotosantonsäure:

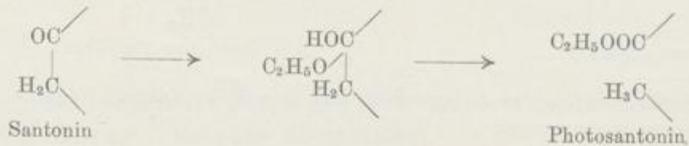


¹⁾ Es wird vor der Aufspaltung des Ringes die Existenz folgender Atomgruppierung angenommen:

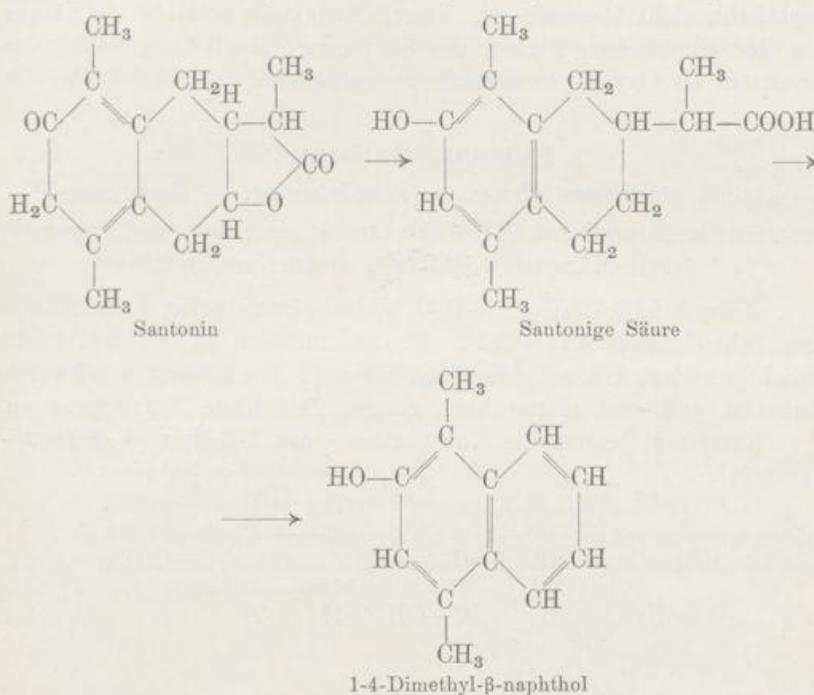
Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure geht Santonin in ein Pinakon über, das durch Wasserverlust das Santonon, ein bimolekulares Hyposantonin liefert:



Bei der Bildung des Photosantonins addiert sich Alkohol:



Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor oder durch Behandlung mit Salzsäure und Zinnchlorür wird Santonin in d-santonige Säure übergeführt. Die santonige Säure bildet Nadeln, welche bei 178—179° schmelzen; mit Barythydrat auf 360° erhitzt, liefert sie 1-4-Dimethyl-β-naphthol. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie in Dihydro-1-4-dimethyl-β-naphthol und Propionsäure;



Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure kann Santonin bzw. santonige Säure vollständig reduziert werden zu Oktohydro-p-dimethyläthyl-naphthalin.

Artemisin, $C_{15}H_{18}O_4$ ¹⁾, bildet farblose Kristalle, welche bei 200° schmelzen, sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und leicht in Alkohol lösen. Es ist linksdrehend, enthält wie das Santonin einen

¹⁾ Artemisin wurde im Jahre 1894 von E. Merck aus den Mutterlaugen des Santonins isoliert, vgl. Wedekind, die Santoningruppe, Ahrens'sche Sammlung, Bd. VIII 345. Freund und Mai, Chem. Zeitg. 22 (1898) 203; B. 34 (1901) 3717. Horst, Chem. Zeitg. 26 (1902) 203. Bertolo, Atti d. reale Acad. dei Lincei [5] 10 (1901) II 111; 11 I 486; Chem. Zeitg. 32 (1908) 448; Chem. Centralbl. 1908 II 419.

Laktonring und eine Ketogruppe, wird durch Alkalien zu Salzen der einbasischen Artemisinsäure, $C_{14}H_{19}O_3COOH$, aufgespalten und verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem kristallisierenden Oxim.

Bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom liefert das Artemisin einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}$ (Siedepunkt 264°), der mit dem, aus Santonin darstellbaren, Dimethylnaphthalin nicht identisch ist. Durch Reduktion entsteht ein Körper von der empirischen Formel des Santonins. Möglicherweise ist das Artemisin als Oxydihydrosantonin zu betrachten.

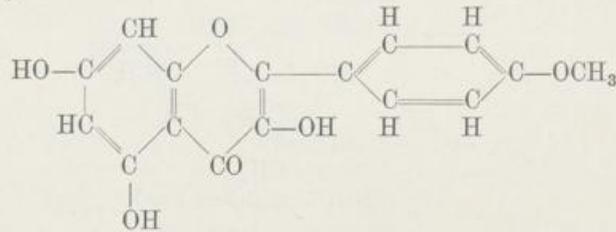
Rhizoma Galangae.

Alpinia officinarum Hance. — Zingiberaceae. — Zingibereae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält Cineol¹⁾ (s. S. 369) und Eugenol²⁾ (s. S. 346)], Kämpferid, Galangin, Galanginmethylether³⁾.

*Kämpferid*⁴⁾, $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$, bildet schwefelgelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt $221-222^\circ$. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb und nimmt nach einiger Zeit blaue Fluoreszenz an.

Kämpferid besitzt die Konstitution eines 1-3-Dioxy-4'-Methoxyflavonols⁵⁾:



Kämpferid
(1-3-Dioxy-4'-Methoxyflavonol)

¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1890 I, 21.

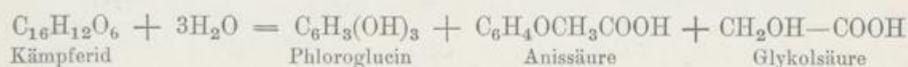
²⁾ Horst, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 39 (1900) 378.

³⁾ Als Bestandteil des Galgants wurde von Jahns auch Alpinin aufgeführt. Nach Untersuchungen von Testoni (Gazz. chim. ital. 30 (1900, II, 372; Jahrb. d. Chemie 1900, 1402) soll aber Alpinin ein Gemisch von Kämpferid und Galangin sein.

⁴⁾ Brandes, A. 18 (1839) 81. Jahns, B. 14 (1881) 2385, 2807; Archiv d. Pharm. 220 (1882) 161; Herstein und Kostanecki, B. 32 (1899) 318. Ciamician und Silber, B. 32 (1899) 861, 995.

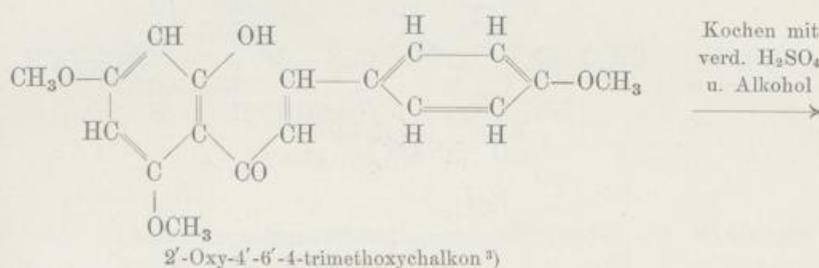
⁵⁾ Als Flavonole werden die im Pyronkern hydroxylierten Flavone bezeichnet. (Über Flavon siehe S. 425, über Flavonol s. b. Morin.)

Durch Schmelzen mit Alkalien wird Kämpferid im Sinne der Gleichung



zerlegt.

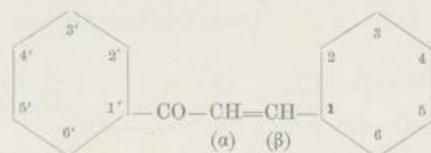
Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Kämpferol¹⁾, das auf folgende Weise synthetisiert wurde²⁾:



¹⁾ Gordin und Kostanecki, **B. 34** (1901) 3723.

²⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, **B. 37** (1904) 2096.

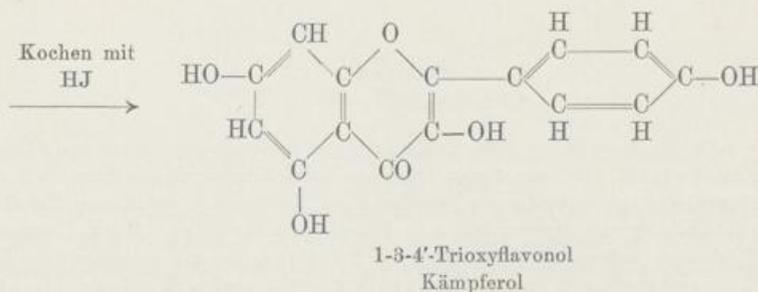
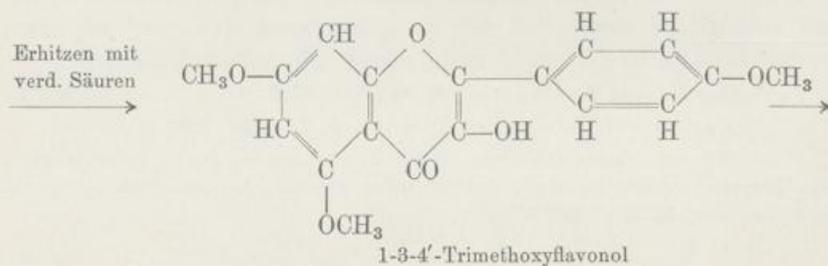
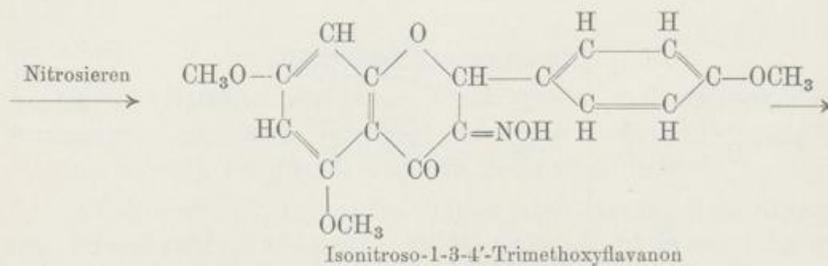
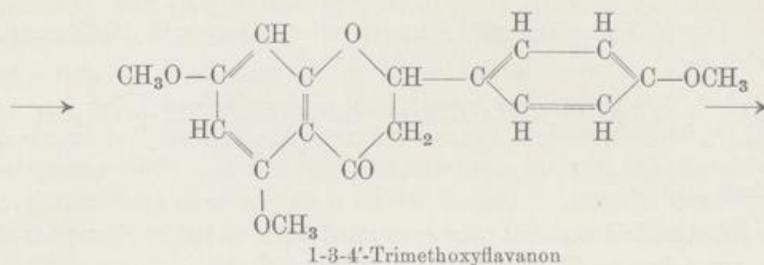
³⁾ Mit dem Namen Chalkon ist das Benzalacetophenon belegt worden; die Derivate werden im Sinne des folgenden Schemas bezeichnet (Kostanecki und Tambor, **B. 32** (1899) 1923):



o-Oxychalkone liefern beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren und Alkohol Flavanone (s. S. 425), aus diesen entstehen beim Nitrosieren mit Amylnitrit und Salzsäure Isonitrosoverbindungen, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin in Flavonole übergehen. Durch Bromieren der Flavanone, sukzessives Behandeln der Bromflavanone mit alkoholischem Kali und Jodwasserstoffsäure können Flavone dargestellt werden (Kostanecki, Levi und Tambor, **B. 32** (1899) 326).

Die Bromverbindungen substituierter o-Oxychalkone gehen durch Alkali z. T. in Flavone über, z. T. in isomere Benzylidencumarone (Cumaranon s. S. 390).

2'-oxy-4'-6'-4-trimethoxychalcon entsteht aus Phloracetophenondimethyläther und Anisaldehyd (s. S. 433).

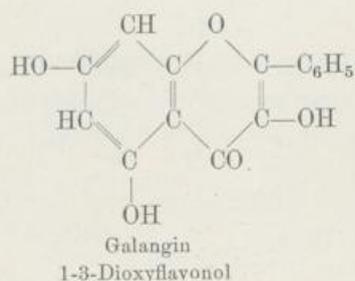


*Galangin*¹⁾, $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblich weißen Nadeln, welche bei 217—218° schmelzen. Es ist

¹⁾ Kostanecki und Tambor, B. 28 (1895) 2302. Kostanecki und Rózycki, B. 34 (1901) 3724.

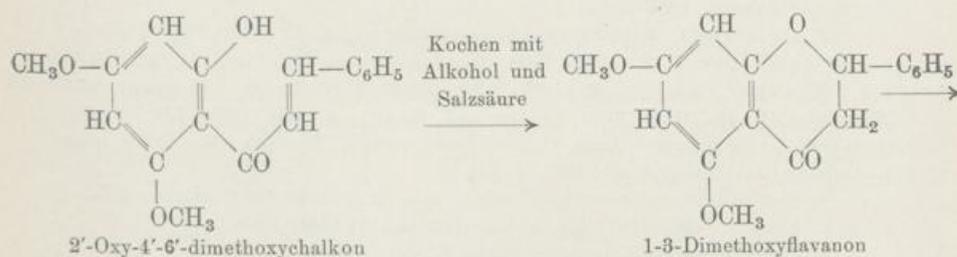
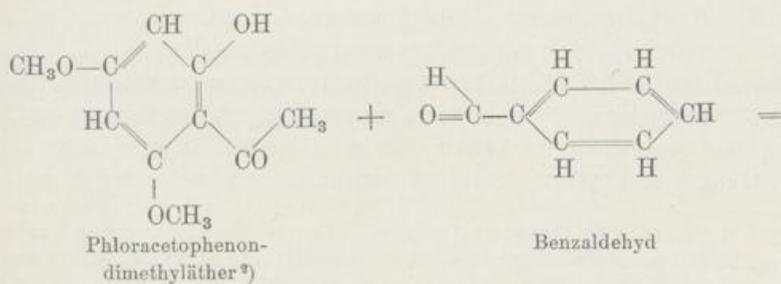
fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Äther. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die stark verdünnte Lösung zeigt nach einigem Stehen blaue Fluoreszenz.

Galangin besitzt die Struktur:



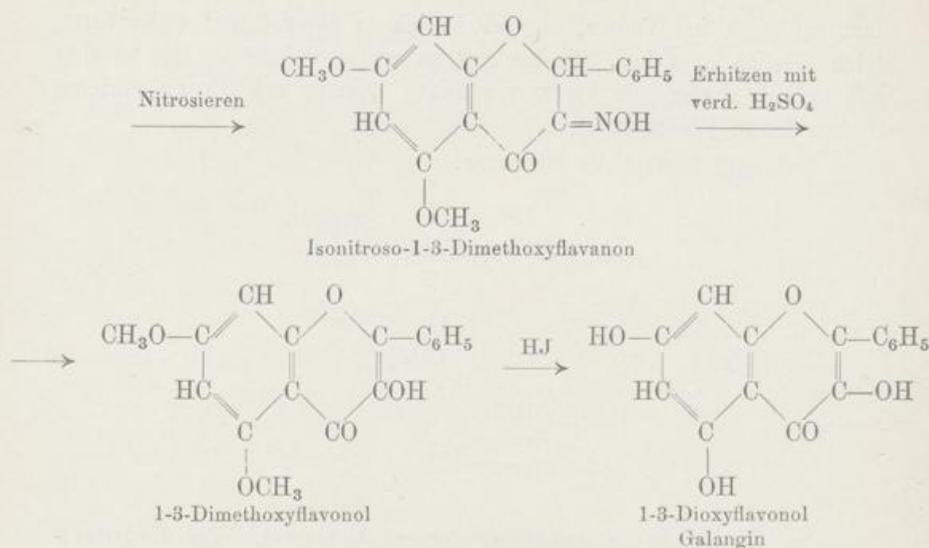
Im Galanginmethyläther ist möglicherweise die Hydroxylgruppe des Pyronringes methyliert.

Die Synthese des Galangins verläuft nach folgenden Reaktionen ¹⁾



¹⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 37 (1904) 2803.

²⁾ Siehe S. 433.



Fabae Tonco.

Coumarouna odorata *Aubl.* (*Dipteryx odorata Willd.*) —
Leguminosae — Papilionatae — Dalbergieae.

Bestandteile¹⁾: Cumarin, fettes Öl.

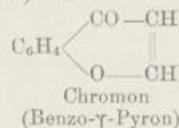
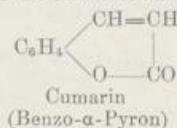
— Cumarin²⁾, C₉H₆O₂, bildet weiße, säulenförmige Kristalle, welche bei 67° schmelzen. Es sublimiert unzerstört³⁾, siedet bei 290—290,5° und löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Seine Konstitution entspricht der Formel⁴⁾:

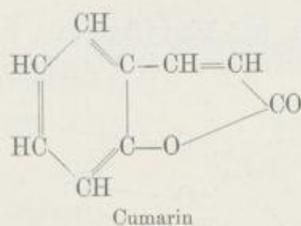
¹⁾ Vogel, *Gilb. Annal.* **64** (1820) 161. Boullay und Boutron-Charlard, *Journ. d. Pharm.* **11** (1825) 480. Buchner, *Repert. f. Pharm.* **24** 126. Delalande, *Ann. Chim. u. Phys.* [3] **6** (1843) 343; **A. 45** (1843) 332. Gössmann, **A. 98** (1856) 66; *Jahresb.* **1856** 626.

²⁾ Delalande, **A. 45** (1843) 333. Bleibtreu, **A. 59** (1846) 177. Perkin, **A. 147** (1868) 230; **B. 8** (1875) 1599. Zwenger und Dronke, **A. 123** (1862) 148. Zwenger, **A. Suppl. 5** (1867) 122; **Suppl. 8** (1872) 23. Tiemann und Herzfeld, **B. 10** (1877) 283. Fittig und Ebert, **A. 216** (1883) 139; **A. 226** (1885) 351. Zusammenstellung Cumarin enthaltender Pflanzen (bis 1887) siehe Lojander, *Just bot. Jahresb.* 1887, I. 181.

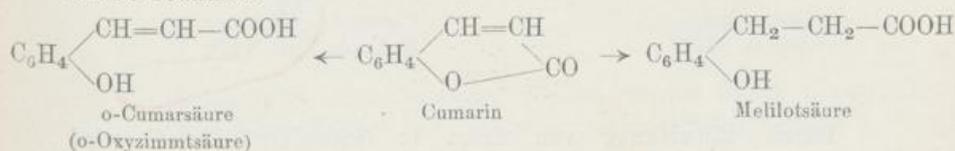
³⁾ Das Sublimationsvermögen wurde zum Nachweis des Cumarins in den Pflanzen benützt. (Nestler, *Ber. d. bot. Gesellsch.* **19** (1901) 350.)

⁴⁾ Cumarin ist mit Chromon (siehe S. 425) isomer:

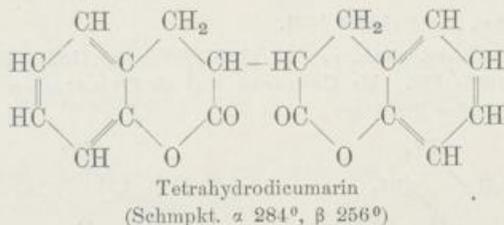
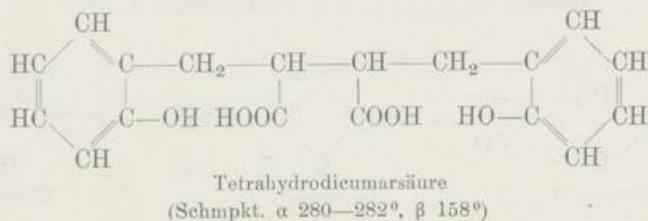




Durch Kochen mit konzentrierter Kalilauge oder konzentrierter alkoholischer Natriumäthylatlösung wird es aufgespalten unter Bildung von *o*-Cumarsäure. Durch Natriumamalgam wird es zu Melilotsäure reduziert:

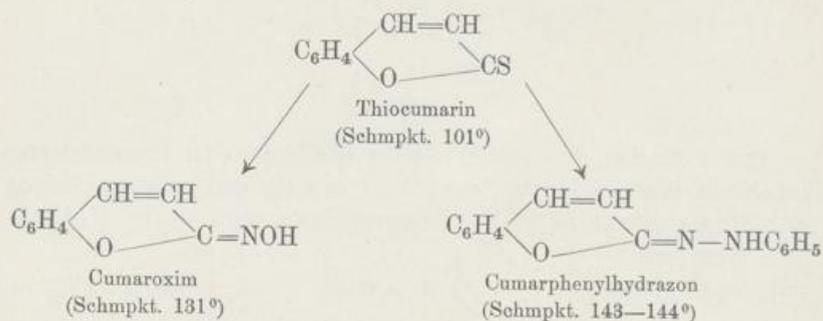


Wird eine alkalische Lösung des Cumarins, unter Zusatz eines großen Überschusses von Zinkstaub, mehrere Stunden gekocht, so bilden sich neben Melilotsäure zwei isomere (α und β) Tetrahydrodicumarsäuren, welche als symmetrisch disubstituierte Bernsteinsäuren zu betrachten sind. Durch Wasseraustritt beim Erhitzen oder beim Kochen der Lösung in Eisessig gehen die Tetrahydrodicumarsäuren in die entsprechenden Tetrahydrodicumarine über¹⁾:

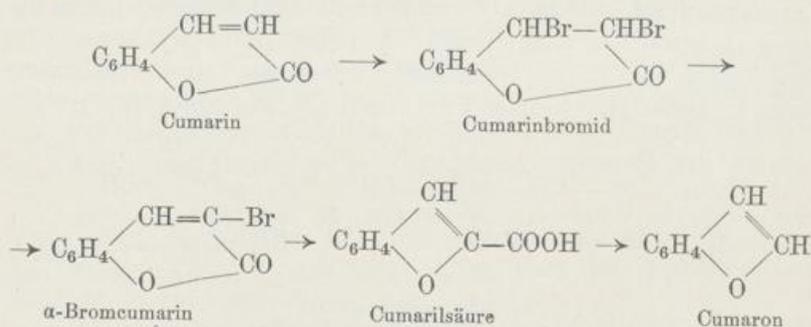


¹⁾ Fries und Fickewirth, A. 362 (1908) 35.

Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiert Cumarin nicht, dagegen das, durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid entstehende, Thiocumarin¹⁾:

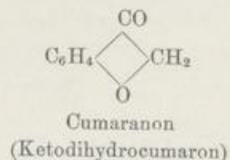
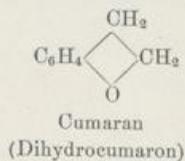


Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird Cumarinbromid gebildet, das durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in α -Bromcumarin und weiter in Cumarilsäure übergeführt wird. Aus der Cumarilsäure entsteht durch Destillation mit Kalk Cumaron²⁾:

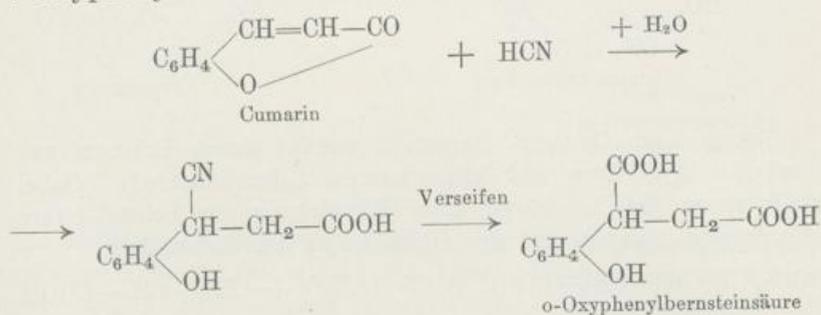


¹⁾ Tiemann, B. 19 (1886) 1661.

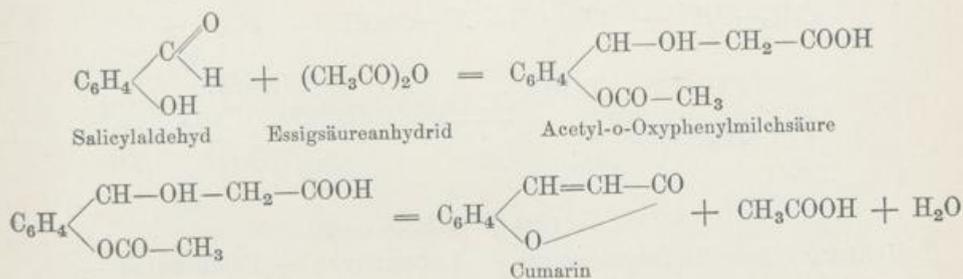
²⁾ Perkin, Journ. chem. soc. 23 (1870) 360; 24 (1871) 37. Fittig und Ebert, A. 216 (1883) 162. Als Cumarin und als Cumaranon bezeichnet man Verbindungen folgender Struktur:



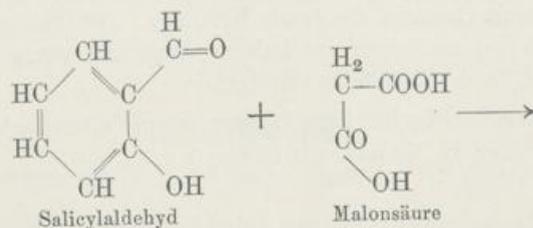
Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht Cumarin in Salicylsäure über. Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Cyankalilösung entsteht o-Oxyphenylbernsteinsäure¹⁾:



Synthetisch kann Cumarin erhalten werden durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd²⁾,



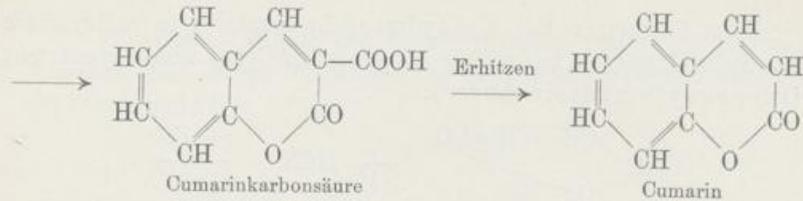
oder durch Kondensation von Salicylaldehyd mit Malonsäure in Eisessig- oder Pyridinlösung³⁾:



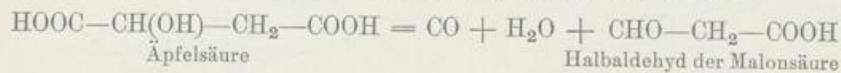
¹⁾ Bredt und Kallen, A. 293 (1896) 366.

²⁾ Perkin, B. 8 (1875) 1599.

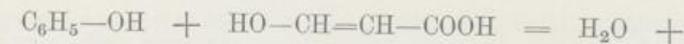
³⁾ Stuart, Journ. chem. Soc. 49 (1886) 366. Knoevenagel, D. R. P. 97734, 97735.



Ferner kann Cumarin dargestellt werden durch Erhitzen von Phenol mit Äpfelsäure und konzentrierter Schwefelsäure¹⁾. Dabei zerfällt zuerst die Äpfelsäure unter Einwirkung der Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Wasser und den Halbaldehyd der Malonsäure:



Dieser kondensiert sich, vielleicht in der tautomeren Form als Oxyacrylsäure, mit dem Phenol:



Herba Meliloti.

Melilotus officinalis Desrousseaux. — Leguminosae — Papilionatae — Trifolieae.

Bestandteile²⁾: Cumarin (s. S. 388), Melilotin, Melilotsaures Cumarin.

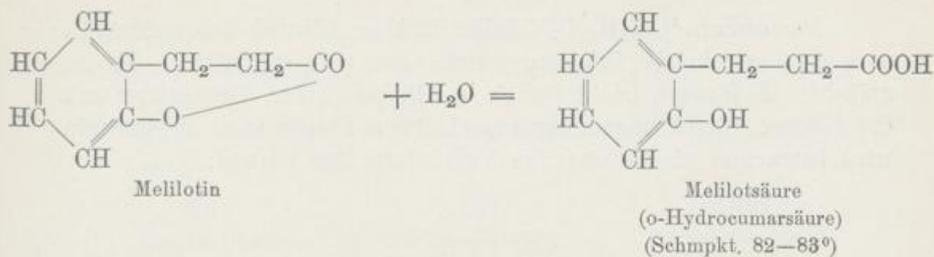
Melilotin, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (Dihydrocumarin) (Melilotal), bildet, bei 25° schmelzende, nach Cumarin riechende Kristalle. Der Siedepunkt liegt bei 272°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Chloroform.

Durch längeres Kochen mit Wasser oder Kaliumkarbonatlösung geht Melilotin über in Melilotsäure³⁾:

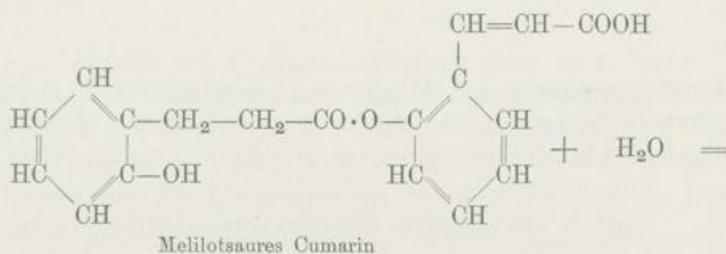
¹⁾ v. Pechmann, **B. 17** (1884) 929, 1647.

²⁾ Zwenger und Bodenbender, **A. 126** (1863) 257. Phipson, Jahresb. 1875 852; 1878 797.

³⁾ Melilotsäure entsteht aus Cumarin durch Einwirkung von Natriumamalgam, sie geht durch Destillation oder durch Behandlung mit, bei 0° gesättigter, Jodwasserstoffsäure in Melilotin über. (Hochstetter, **A. 226** (1884) 359.)



— *Melilotsaures Cumarin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (hydrocumarsaures Cumarin), kristallisiert in Tafeln, welche bei 128° schmelzen und in Wasser wenig löslich sind. Durch Alkalien oder durch Destillation mit Wasserdampf zerfällt melilotsaures Cumarin in Melilotsäure und Cumarsäure:



Semen Nigellae.

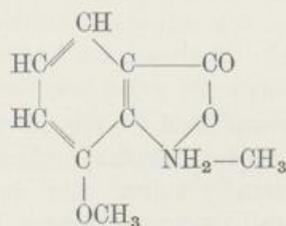
Nigella Damascena L.¹⁾. — Ranunculaceae — Helleboreae.

Bestandteile: Ätherisches Öl [enthält²⁾]: Damascenin].

¹⁾ Als Gewürz werden ohne Unterschied die Samen von *N. Sativa* und *N. Damascena* verwendet.

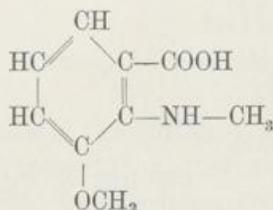
²⁾ Die anderen Bestandteile des Öles sind noch nicht ermittelt worden.

*Damascenin*¹⁾, C₉H₁₁O₃N, bildet farblose, bläulich fluoreszierende, narkotisch riechende Prismen, welche bei 26° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform. Die Lösungen zeigen starke blaue Fluorescenz. Damascenin wird betrachtet als betaïnartige Verbindung der Formel:

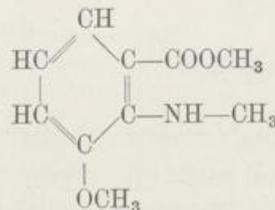


Damascenin
(Methylbetaïn der Methoxyanthranilsäure)

Durch Einwirkung von Alkalien wird es umgelagert in Damasceninsäure (Damascenin S.), welche, wie auch deren Mylester (Methyldamascenin), in den Samen von *Nigella aristata* enthalten ist:



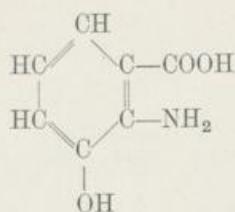
Damasceninsäure
(Damascenin S.)



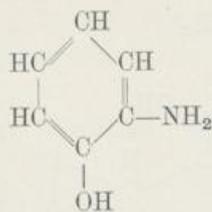
Methyldamascenin

Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird aus Damascenin Oxyanthranilsäure, *o*-Aminophenol und *o*-Methylanisidin gebildet:

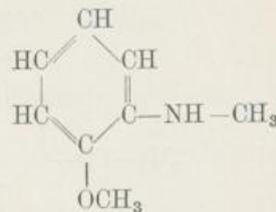
¹⁾ Schimmel & Cie., Ber. 1899 II, 40. Schneider, Pharm. Centralhalle 31 (1890) 173, 191. Pommerehne, Arch. d. Pharm. 238 (1900) 531; 239 (1901) 34; 242 (1904) 295. Keller, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 299; 246 (1908) 1.



Oxyanthranilsäure



o-Aminophenol



o-Methylanisidin

Rhizoma Filicis.

Nephrodium Filix mas *Michaux* (*Aspidium Filix mas [L.] Swartz*). —
Polypodiaceae — Aspidieae.

Bestandteile¹⁾: Atherisches Öl [enthält²⁾: Hexylester und Oktylester der Fettsäuren von der Buttersäure bis zur Pelargonsäure, freie Fettsäuren von der Propionsäure bis zur Capronsäure], Filixsäure, Albaspidin, Flavaspidsäure, Aspidinol, Phloraspin, Filmaron, fettes Öl³⁾, Gerbstoff⁴⁾, Wachs.

— *Filixsäure*⁵⁾, C₃₅H₃₈O₁₂ (Filicin), bildet kleine blaßgelbe Tafeln, welche bei 184° schmelzen. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Essigäther. Die wäßrige und die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Albaspidin (s. S. 399). Die Konstitution der Filixsäure entspricht vielleicht der Formel:

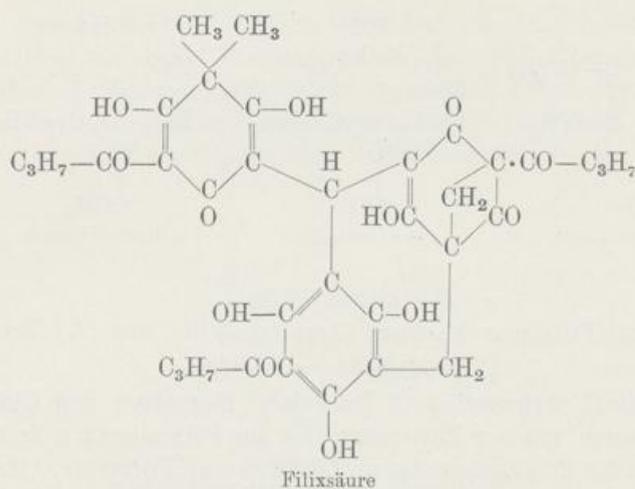
¹⁾ Boehm, Arch. f. exp. Pathol. und Pharmak. 38 35. Hausmann, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 544. Kraft, Schweiz. Wochenschrift f. Chem. und Pharm. 34 (1896) 217; 40 (1902) 322; Arch. d. Pharm. 242 (1904) 489. Über das in Filix-extrakten aufgefundene Aspidin s. S. 403.

²⁾ Bock, Arch. d. Pharm. 115 (1851) 262. Ehrenberg, Arch. d. Pharm. 231 (1893) 345.

³⁾ Das fette Öl besteht nach Katz (Arch. d. Pharm. 236 (1898) 655) aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Cerotinsäure. Die von Luck beschriebene Filosmensäure ist mit Buttersäure, die Filixolinsäure mit Ölsäure identisch.

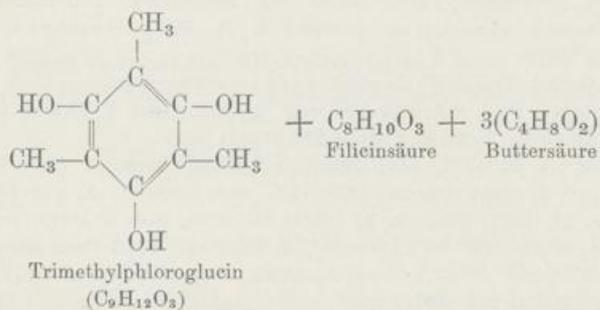
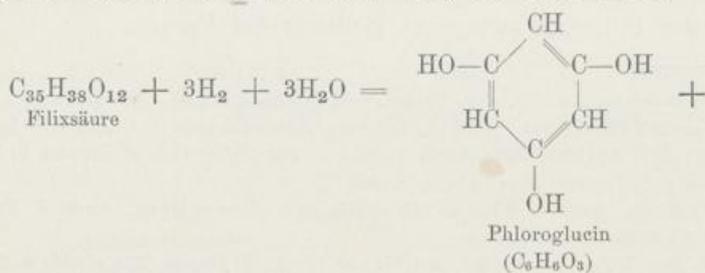
⁴⁾ Der Gerbstoff ist als Filixgerbsäure bezeichnet worden und soll Glykosidcharakter besitzen. Über Filixgerbsäure vgl. Reich, Arch. d. Pharm. 238 (1900) 648. Wollenweber, Arch. d. Pharm. 244 (1906) 466.

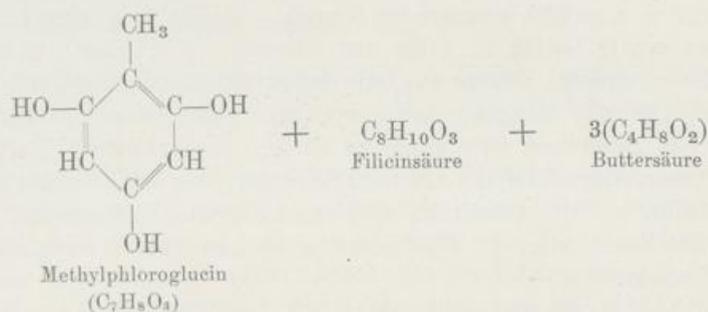
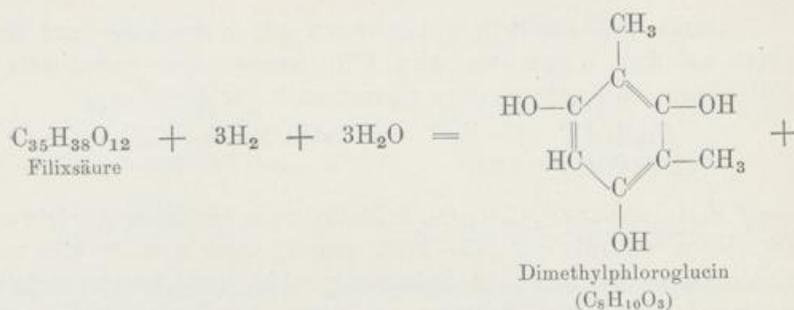
⁵⁾ Luck, A. 44 (1842) 119; Jahrbuch f. prakt. Pharm. 22 129. Trommsdorff, Jahrbuch f. prakt. Pharm. 1852 129. Grabowski, A. 143 (1867) 167. Daccamo, B. 21 (1888) 2962; B. 27 (1894) Ref. 584; Boll. chimico-farmac. 1896 19. Paternò, B. 22 (1889) 463. Schiff, A. 253 (1889) 336. Poulsson, Arch. f. exp. Path. und Pharm. 35 97. Boehm, Arch. f. exp. Path. und Pharm. 38 35; A. 302 (1898) 171; A. 318 (1901) 253.



Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloroglucin und Isobuttersäure, durch Kaliumpermanganat wird Filixsäure zu Essigsäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure oxydiert.

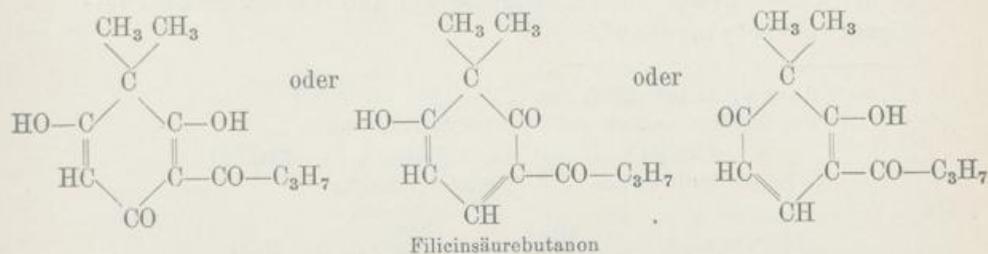
Durch Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge zerfällt Filixsäure in Phloroglucin, Methylphloroglucin, Dimethylphloroglucin, Trimethylphloroglucin, Filicinsäure (s. S. 398) und Buttersäure:





Bei kürzerer Einwirkung von Natronlauge und Zinkstaub bildet sich Filicinsäurebutanon¹⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$, welches wasserfrei in großen, farblosen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 95—97° kristallisiert. Die wasserhaltige Substanz, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, schmilzt bei 65—67° und kristallisiert in dünnen, rechteckigen oder rhombischen Tafelchen, welche luftbeständig sind und über Schwefelsäure Wasser abgeben. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sich Filicinsäurebutanon in chlorähnlich riechenden Dämpfen.

Für die Konstitution des Filicinsäurebutanons kommt eine der nachstehenden Formeln in Betracht:



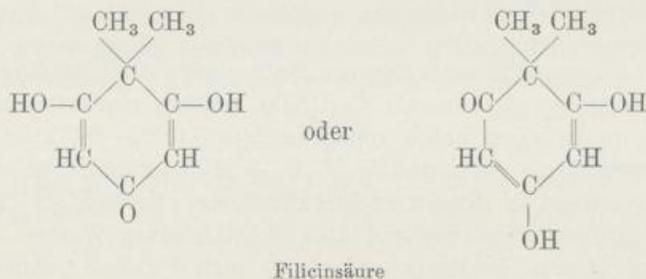
¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 230.

Durch 10—12stündiges Digerieren mit Natronlauge und Zinkstaub auf dem Wasserbade wird Filicinsäurebutanon quantitativ in Filicinsäure und n-Buttersäure zerlegt nach der Gleichung:



Filicinsäure¹⁾, C₈H₁₀O₃, kristallisiert in farblosen Würfeln oder Oktaedern, schmilzt bei 213—215°, reagiert sauer und löst sich unter Kohlensäureentwicklung in Sodalösung. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert Filicinsäure teilweise unzersetzt, die Dämpfe haben einen stechenden, an Chlor erinnernden Geruch. Sie ist löslich in Alkohol, Wasser, wenig löslich in Äther und Eisessig. Ferrichlorid färbt die verdünnte wäßrige Lösung rot, die konzentriertere alkoholische rotbraun. Die, mit farblosem Anilin versetzte, alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen oder längerem Stehen prachtvoll rotviolett; erwärmt man einige Kristalle mit wenig Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Anilin, so tritt allmählich eine smaragdgrüne Färbung ein.

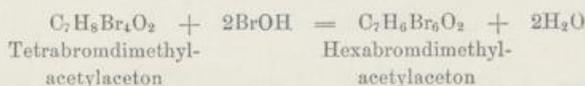
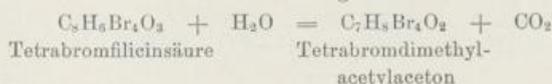
Die Konstitution der Filicinsäure entspricht einer der nachstehenden Formeln:

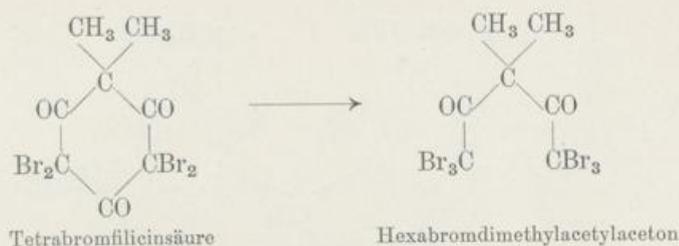


Mit Chlor und Brom bildet Filicinsäure gut kristallisierbare Derivate. Durch Behandlung des Tetrabromderivates mit Alkalien in der Kälte entsteht, unter Abspaltung von Kohlensäure, Hexabromdimethylacetylaceton²⁾:

¹⁾ Boehm, A. 307 (1899) 249.

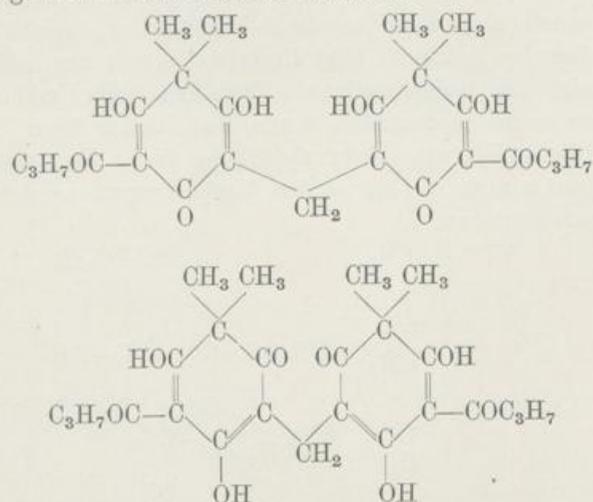
²⁾ Die Reaktion verläuft vielleicht folgendermaßen:



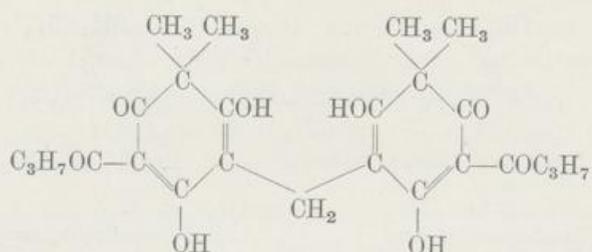


Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird neben kleinen Mengen von Kohlensäure, Isobuttersäure und Essigsäure als Hauptprodukt Dimethylmalonsäure gebildet.

*Albaspidin*¹⁾, C₂₅H₃₂O₈, kristallisiert in feinen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Äther und in Benzol, schwer löslich in Aceton, Eisessig und Äthylalkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Albaspidin mit gelber Farbe, die bei vorsichtigem Erwärmen in Feuerrot übergeht, dabei tritt der Geruch nach Buttersäure auf. Für die Struktur des Albaspidins, das als Methylenebisfilicinsäurebutanon aufgefaßt wird, kommen, je nach der noch fraglichen Stellung der Substituenten im Filicinsäurebutanon (vgl. S. 397), folgende drei Formeln in Betracht:

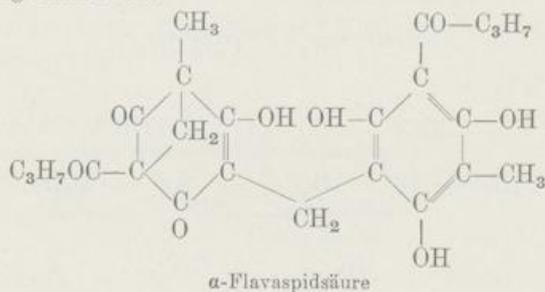


¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 268, 301; Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 38 (1896) 35.

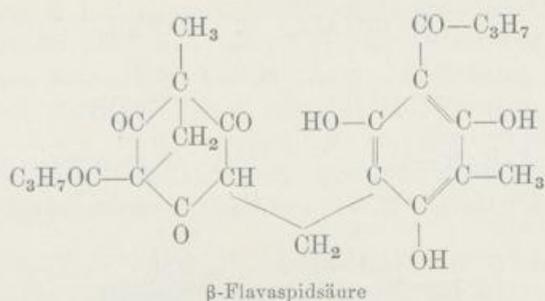


Albaspidin reagiert mit 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Bildung eines kristallisierten, farblosen, bei 242° schmelzenden Derivates. In alkoholischer Lösung wird Albaspidin durch Diazoaminobenzol gespalten, es bildet sich dabei Benzolazofilicinsäurebutanon, orangefarbene Kristalle vom Schmelzpunkt 137°. Bei der Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub wird Filicinsäure und Buttersäure gebildet. Albaspidin entsteht beim Kochen von Filixsäure mit Alkohol; es kann ferner dargestellt werden durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Filicinsäurebutanon mit Formaldehyd und Aussäuern des entstandenen Kondensationsproduktes.

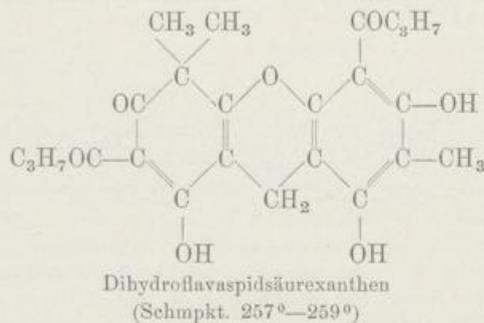
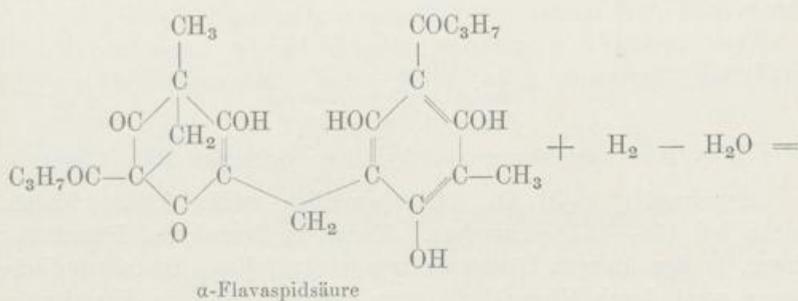
*Flavaspidsäure*¹⁾, C₂₄H₂₈O₈, kristallisiert in intensiv zitronengelben Prismen oder in breiten Tafeln. Sie tritt in zwei, durch den Schmelzpunkt verschiedenen, Modifikationen (α und β) auf, die leicht ineinander überzuführen sind. α-Flavaspidsäure schmilzt bei 92° und verwandelt sich dabei in die β-Modifikation, welche bei 156° schmilzt; dasselbe geschieht beim Umkristallisieren aus heißem Benzol oder Eisessig. Die hochschmelzende Form geht beim Umkristallisieren aus Alkohol in die niedrighschmelzende Modifikation über. Möglicherweise ist die α-Flavaspidsäure als Enol-, die β-Flavaspidsäure als Ketoform aufzufassen. Den beiden Verbindungen werden folgende Formeln zugeschrieben:



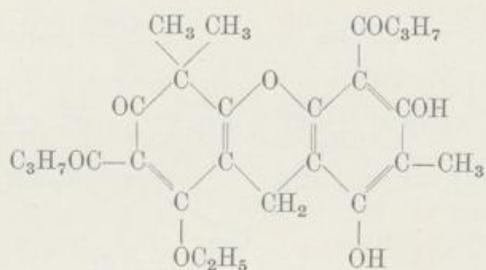
¹⁾ Boehm, A. 318 (1901) 253; A. 329 (1903) 310.



Durch Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge wird Flavaspidsäure gespalten in Filicinsäure (s. S. 398), Filicinsäurebutanon (s. S. 397), Methyl-, Dimethyl-, Trimethylphloroglucin und Buttersäure. Beim Erhitzen mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure geht die Flavaspidsäure über in Dihydroflavaspidsäurexanthen:

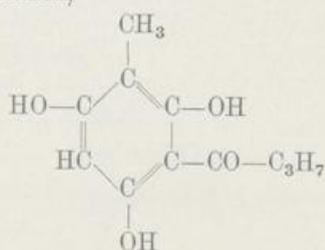


Wird Flavaspidsäure mit Athylalkohol längere Zeit gekocht, so entsteht der Monoäthyläther des Dihydroflavaspidsäurexanthen,



Dihydroflavaspidsäurexanthenäthyläther
(Schmpkt. 236°)

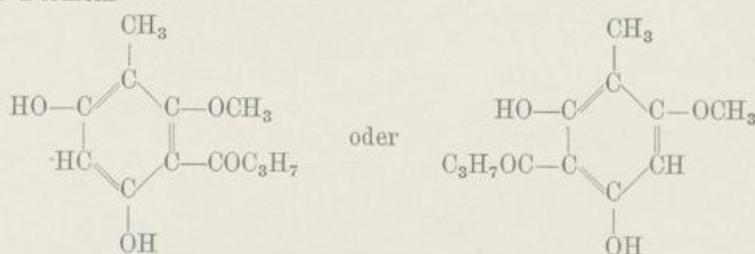
Methylphloroglucinbutanon,



Methylphloroglucinbutanon
(Schmpkt. 161—162°)

sowie Dihydroflavaspidsäuremonoäthyläther (Schmpkt. 198—200°).

*Aspidinol*¹⁾, C₁₂H₁₆O₄, bildet gelblich-weiße, kleine Nadeln, welche bei 156—161° schmelzen. Es ist in Benzol und Petroläther schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Für die Konstitution des Aspidinols (Methylphloroglucin-β-monomethylätherbutanon) kommen die Formeln



Aspidinol

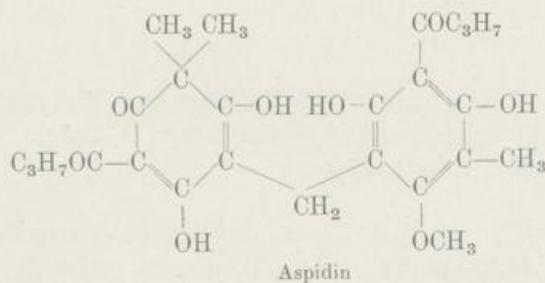
in Betracht.

¹⁾ Boehm, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 33, 35; A. 318 (1901) 245; A. 329 (1903) 286.

Aspidinol bildet eine kristallisierende, bei 95—96° schmelzende Monobromverbindung und liefert bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge Dibenzoylaspidinol, farblose, bei 108—109° schmelzende Prismen. Durch zehnstündige Digestion mit Zinkstaub und Natronlauge wird es quantitativ in Buttersäure und Methylphloroglucinmethyläther gespalten. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Buttersäure und Methylphloroglucin.

*Phloraspin*¹⁾, C₂₃H₂₈O₈, kristallisiert aus heißem Alkohol in schwach gelb gefärbten Kristallen, welche bei 211° schmelzen. Es ist fast unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Aceton, Chloroform, heißem absolutem Alkohol, Essigäther, Eisessig und kochendem Xylol. Ferrichlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung rotbraun. Gegen Alkalien und konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie Filixsäure und Flavaspidsäure und gibt reichlich Buttersäure ab. Es enthält Methoxyl.

*Aspidin*²⁾, C₂₅H₃₂O₈, kristallisiert in lichtgelben, dünnen, schief abgeschnittenen, oft zu Kugeln vereinigten Prismen, welche bei 124—125° schmelzen. Seine Konstitution entspricht der Formel:

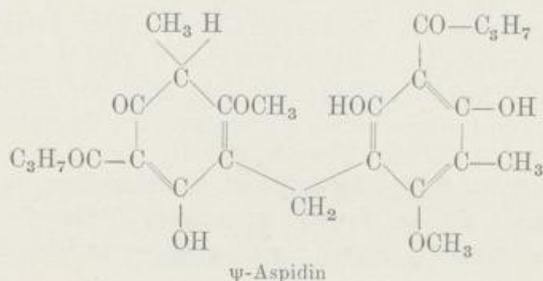


¹⁾ Boehm, A. 329 (1903) 338. Das von Kraft (Schweiz. Wochenschrift f. Chemie und Pharm. 40 (1902) 322; Arch. d. Pharm. 242 (1904) 489) beschriebene Flavaspidin dürfte mit Phloraspin identisch sein.

²⁾ Boehm, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 38 35; A. 302 (1898) 171; A. 329 (1903) 321. Untersuchungen von Hausmann (Arch. d. Pharm. 237 (1899) 544) haben ergeben, daß die Filixextrakte Aspidin enthalten, wenn nicht ausschließlich Aspidium filix mas, sondern auch Aspidium spinulosum verwendet wurde. Das von Poulsson (Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 35 (1894) 97; 41 (1898) 246) aus Polystichum spinulosum gewonnene Polystichin (Polystichumsäure) ist identisch mit Aspidin, ferner ist Polystichalbin mit Albaspidin, Polystichocitrin mit Flavaspidsäure identisch.

Durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 108°, beim Erhitzen mit Anilin bildet sich das, aus Alkohol in gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 132° kristallisierende, Aspidinamid. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich zu einem kristallisierten, bei 208—209° schmelzenden Derivat.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung geht Aspidin über in Dihydroflavaspidsäurexanthen und Aspidinxanthen. Durch heiße Natronlauge wird es übergeführt in ψ -Aspidin, dem folgende Formel zugeschrieben wird:



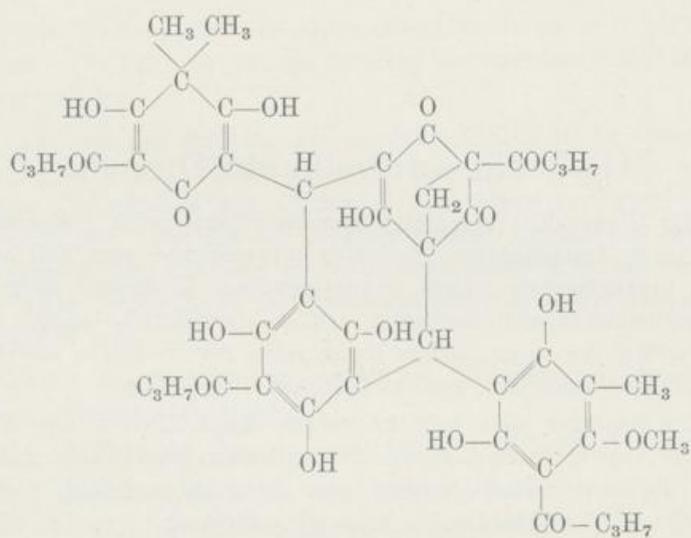
Bei der Behandlung mit Natronlauge und Zinkstaub entstehen aus Aspidin Methylphloroglucin- β -methyläther, ψ -Aspidin, Filicinsäure, Methylfilicinsäure, n-Buttersäure.

— *Filmaron*¹⁾, $C_{47}H_{52}O_{16}$, ist ein gelbes, amorphes Pulver, welches bei ungefähr 60° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Petroläther, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, Äther, Benzol. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer, Eisenchlorid erzeugt in derselben eine amorphe rotbraune Fällung. In Acetonlösung zersetzt sich *Filmaron* allmählich in Filixsäure und in *Filixnigrine*²⁾; durch Einwirkung von Natronlauge und Zinkstaub entstehen Filicinsäurebutanon, Methylphloroglucinmonomethyläther, Phloroglucin, Methyl-

¹⁾ Kraft, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 489.

²⁾ Als *Filixnigrine* werden braune bis schwarze, amorphe, z. T. nicht schmelzende Substanzen bezeichnet.

Dimethyl-, Trimethylphloroglucin und n-Buttersäure. Für die Konstitution des Filmaron ist nachstehende Formel vorgeschlagen worden:



Filmaron (?)

Glykoside enthaltende Drogen.

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

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

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

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

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

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

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

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

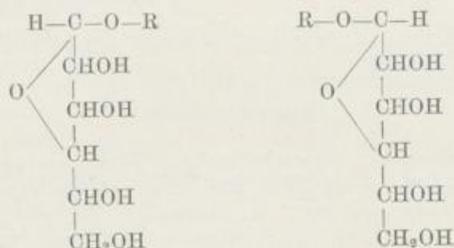
Glukoside, bei der Spaltung Glukose liefernd;

Rhamnoside⁴⁾, bei der Spaltung Rhamnose liefernd;

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

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

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



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

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

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

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

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

Der elementaren Zusammensetzung nach scheinen die Saponine homologe Reihen ($C_nH_{2n-8}O_{10}$ und $C_nH_{2n-10}O_{12}$) zu bilden²⁾.

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

Kohlenwasserstoff-Glykoside:

Picrocrocin.

Glykoside der Benzophenole und deren Derivate:

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

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

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

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

Glykoside, welche bei der hydrolytischen Spaltung Alkohole geben:

Salicin, Populin, Coniferin, Syringin.

Glykoside, welche bei der hydrolytischen Spaltung Aldehyde geben:

Amygdalin, Salinigrin.

Glykoside, welche bei der hydrolytischen Spaltung Säuren geben:

Glykobernsteinsäure, Scillaïn, Convolvulin, Jalapin usw.

Säureester-Glykoside:

Gaultherin.

Oxycumarin-Glykoside:

Äsculin, Scopolin, Daphnin, Fraxin, Skimmin.

Oxyanthrachinon-Glykoside:

Ruberythrinsäure, Rubiadinglykosid, Frangulin, Polygonin, Morindin usw.

Oxyflavon-Glykoside:

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

Oxyxanthon-Glykoside:

Datiscin.

Indoxyl-Glykoside:

Indican.

Senfölglykoside:

Sinigrin, Sinalbin, Glukotropäolin, Glukonasturtiin.

Glykosidische Gerbsäuren:

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

Saponin-Glykoside:

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

Digitalis-Glykoside.

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

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

A. Glykoside mit N-freien Aglykonen¹⁾.

I. Aglykone aliphatisch.

1. Alkohole

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

2. Mercaptane.

Arabinoseäthylmerkaptal.

Galaktoseäthylmerkaptal.

3. Aldehyde.

Chloralglukoside.

(Chloralosen).

4. Ketone.

Acetonglukosid.

5. Säuren.

Glukosepentacetate, Glukosido-Glykolsäure, Glukosido-Milchsäure,

Jalapin, Convolvulin.

II. Aglykone hydrocyklisch.

Picrocrocin.

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

III. Aglykone aromatisch.

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

IV. Aglykone heterocyklisch.

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

B. Glykoside mit N-haltigen Aglykonen.

- a) Blausäure liefernde Glykoside.
(Nitrilglykoside.)

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

III HCN-freies Aglykon heterocyklisch.

Lotusin.

b) Nicht Blausäure liefernde Glykoside.

I. Aglykone aliphatisch.

Harnstoffglukosid, Aminoguanidin-
glukosid, Lecithinglykoside.

II. Aglykone aromatisch.

Anilinglukosid, Phenetidinglukosid.

III. Aglykone heterocyklisch.

1. Purinderivate und Verwandte:

Coffein und Theobrominglykoside, Vicin, Convicin.

2. Indolderivate:

Indikan.

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

a) Isorhodanderivate liefernde Glykoside.

I. Aglykone aliphatisch.

Sinigrin.

II. Aglykone aromatisch.

*Glukonasturtiin, Glukotropäolin,
Sinabin.*

b) Aglykone Eiweißstoffe.

Glykoproteide?

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

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

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

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

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

Folia Uvae Ursi.

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

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

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

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

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

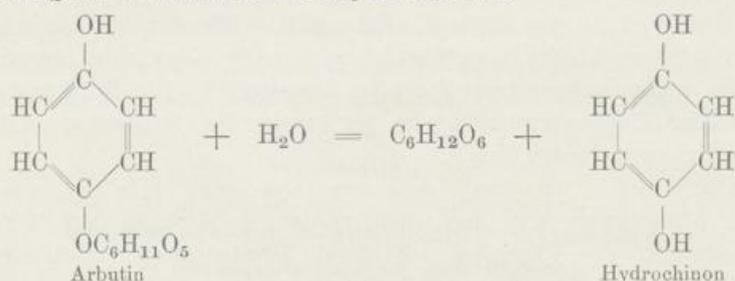
²⁾ Tunmann, *Pharm. Centralhalle* **48** (1907) 102; Weevers, *Pharm. Weekbl.* **1902**, No. 48; *Jahresb. d. Pharm.* **37** (1902) 392; Russel, *Compt. rend.* **139** (1904) 1230; *Jahresb. d. Pharm.* **40** (1905) 383.

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

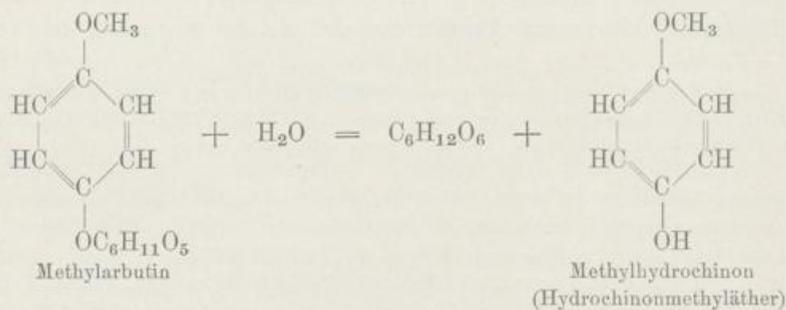
⁴⁾ Digitalin ist ein Herzgift, das daraus abgespaltene Digitaliresin ist ein Krampfgift (Fränkel, l. c.).

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

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



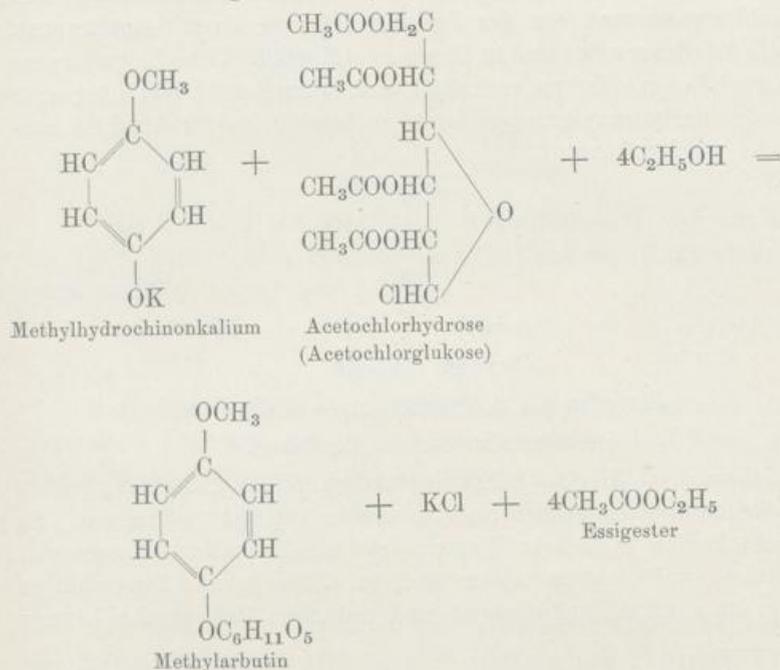
*Methylarbutin*¹⁾, C₁₃H₁₈O₇, begleitet das Arbutin in den meisten arbutinhaltigen Pflanzen. Es kristallisiert in farblosen, seidenglänzenden, bitterschmeckenden Nadeln vom Schmelzpunkt 175—176° und ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Äther wenig löslich. Durch Eisenchlorid wird die wäßrige Lösung nicht gebläut. Emulsin und verdünnte Säuren bewirken die Spaltung in Methylhydrochinon und Glukose:



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

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

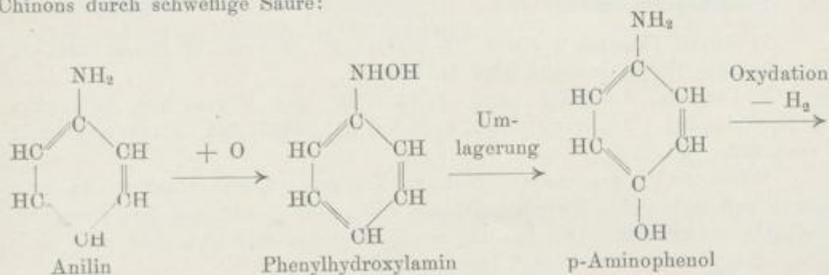
Synthetisch ¹⁾ kann Methylarbutin gewonnen werden durch Methylieren des Arbutins in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Kalilauge oder durch Einwirkung von Acetochlorhydrase ²⁾ auf eine alkoholische Lösung von Methylhydrochinonkalium ³⁾:



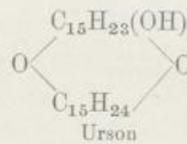
¹⁾ Schiff, B. 15 (1882) 1841, Michael, B. 14 (1881) 2097.

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

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



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

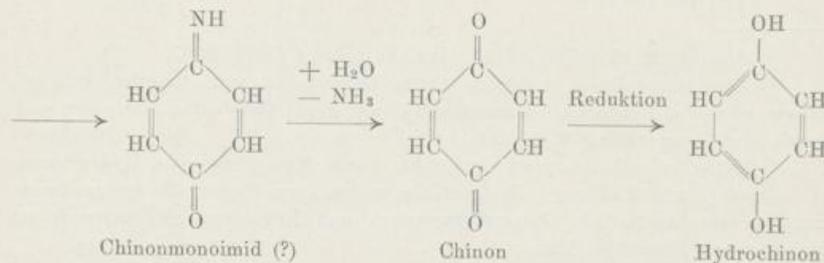


Cortex Salicis.

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

Bestandteile: Salicin, Gerbstoff.

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

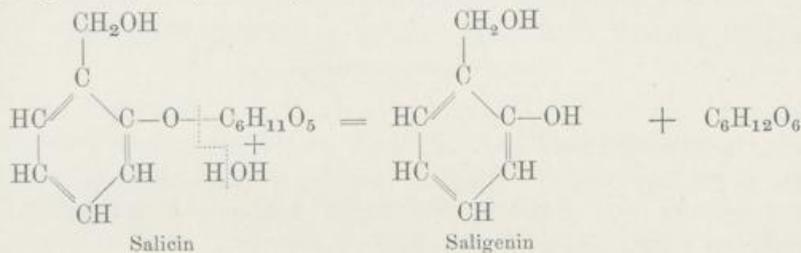


¹⁾ Gintl, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 255. Jahrb. d. Pharm. 1893 94. Hirschsohn, Chem. Centralbl. 1903 II, 1026.

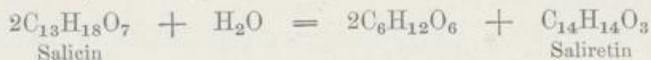
²⁾ Leroux, Ann. chim. phys. (2) 43 (1830) 440. Piria, Ann. chim. phys. (2) 49 (1838) 281. Schmidt, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 536. Visser, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 544.

Salicin ist in den meisten *Salix*- und *Populus*-Arten enthalten. In *Salix cinerea* soll neben dem Salicin noch ein anderes Glykosid, das Salicinerein, $C_{13}H_{20}O_7$, vorkommen. Die Spaltungsprodukte dieses Glykosids sind aber nicht näher bekannt (Jacoby, Dissert. Dorpat. 1890).

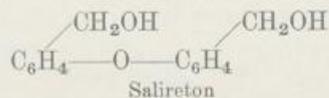
nicht. Durch Ptyalin oder Emulsin (s. S. 406) wird Salicin zerlegt in Saligenin (Salicylalkohol) und Glukose:



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



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

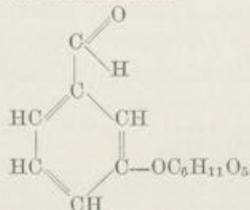


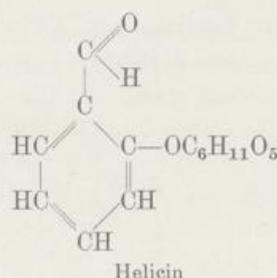
Bei vorsichtiger Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus Salicin das, durch Hydrolyse in Glukose und Salicylaldehyd zerfallende, Helicin³⁾, welches die Struktur

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

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

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



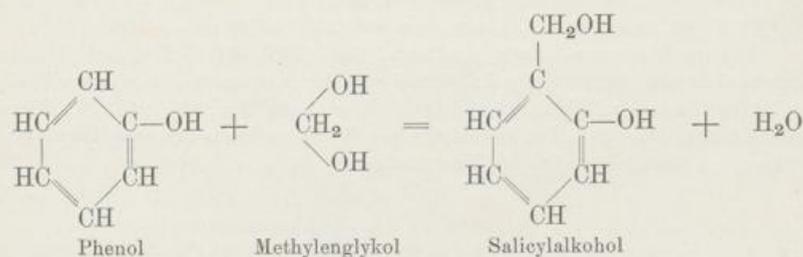


besitzt.

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

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

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



¹⁾ Michael, B. 15 (1882) 1922.

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

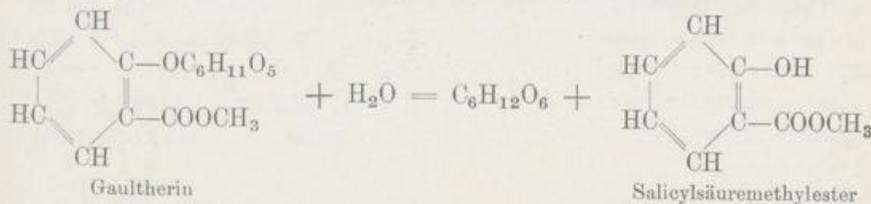
³⁾ Manasse, B. 27 (1894) 2410.

Folia Gaultheriae.

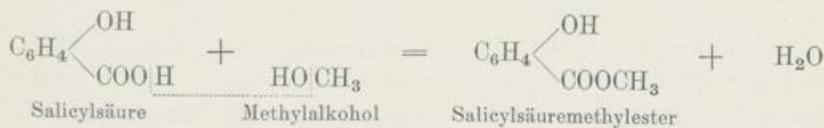
Gaultheria procumbens L. — Ericaceae — Arbutoideae — Gaultherieae.

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

— *Gaultherin*²⁾, C₁₄H₁₈O₈ + H₂O (Betulin), kristallisiert in farblosen, bitterschmeckenden Nadeln, die keinen deutlichen Schmelzpunkt zeigen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Eisessig und ist in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol fast unlöslich. Die wäßrige Lösung reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung. Durch Gaultherase, verdünnte Mineralsäuren und durch Barytwasser wird Gaultherin gespalten in Glukose und Salicylsäuremethylester:



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



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

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

³⁾ Wintergrünöl enthält außer Salicylsäuremethylester noch ca. 1% andere Verbindungen, darunter Triakontan, C₃₀H₆₂ (Schmp. 65,5°), und Octylenalkohol, C₈H₁₈O (Sdpt. 160—165°). (Power und Kleber, *Pharm. Rev. (New York)* 13 (1895) 228.)

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

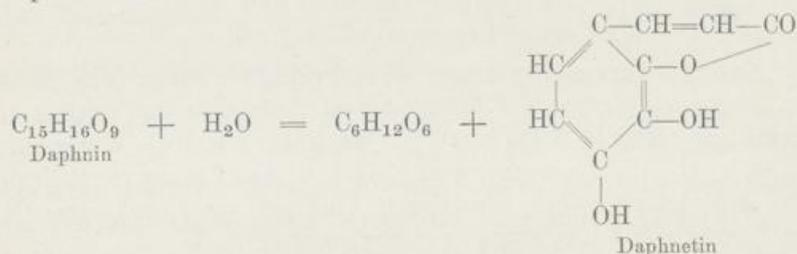
*Ericolin*¹⁾, C₃₄H₅₆O₂₁ (?), bildet ein braungelbes, amorphes, bitter-schmeckendes, bei 100° klebrig werdendes Harz, das beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Zucker und Ericinol (C₁₀H₁₆O), ein farbloses, eigentümlich riechendes Öl gespalten wird.

Cortex Mezerei.

Daphne Mezereum L. — Thymelaeaceae — Thymelaeoideae.

Bestandteile²⁾: Daphnin, Umbelliferon.

— *Daphnin*³⁾, C₁₅H₁₆O₉ + 2H₂O, kristallisiert in farblosen Nadeln, welche, wasserfrei, bei 200° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Daphnin ist unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol. In Alkalien löst es sich mit goldgelber Farbe. Die wäßrige Lösung reduziert in der Siedehitze ammoniakalische Silberlösung. Durch Emulsin oder durch verdünnte Mineralsäuren wird Daphnin gespalten in Glukose und Daphnetin:



— *Daphnetin*⁴⁾, C₉H₆O₄ (3-4-Dioxycumarin), bildet hellgelbe, lichtbrechende Prismen, welche, unter teilweiser Zersetzung, bei 253—256° schmelzen. Synthetisch wird es dargestellt durch Einwirkung von

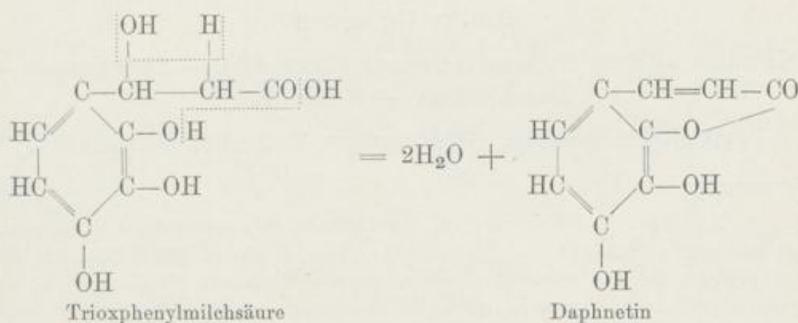
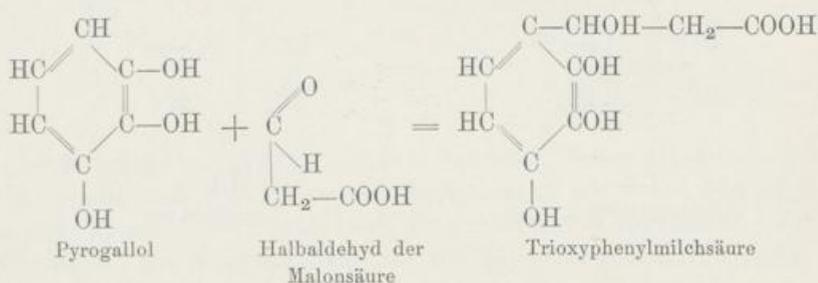
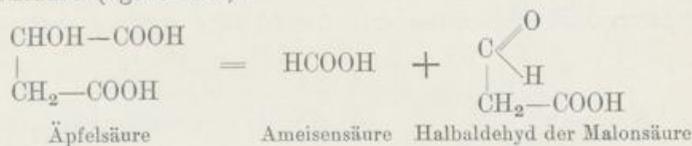
¹⁾ Rochleder und Schwarz, Sitzg.-Ber. Wien. Akad. 9 (1852) 308. Thal, B. 16 (1883) 1502. Ericolin ist ein, bei den Ericaceen weit verbreitetes Glykosid. Dieselben Spaltungsprodukte liefert Pinipikrin, ein aus den Nadeln und der Rinde von *Pinus sylvestris* und aus den grünen Teilen von *Thuja occidentalis*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

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

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

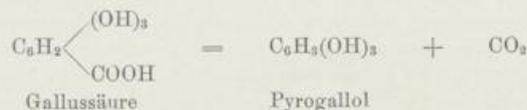
⁴⁾ Stünkel, B. 12 (1879) 109.

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



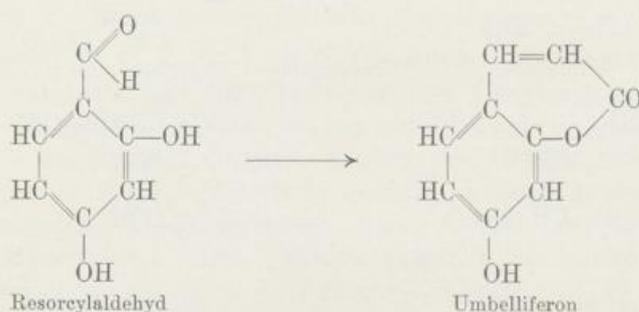
¹⁾ Gattermann und Köbner, *B.* 32 (1899) 287. Pyrogallolaldehyd entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas und Cyanwasserstoff auf Pyrogallol in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink. Über den Verlauf der Reaktion vgl. S. 267.

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



²⁾ Pechmann, *B.* 17 (1884) 929.

— *Umbelliferon*¹⁾, C₉H₆O₃ (4-Oxycumarin), bildet farblose, bei 225° schmelzende Prismen, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die wäßrige Lösung zeigt, namentlich auf Zusatz von Alkali, blaue Fluoreszenz, ebenso die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Synthetisch wird es aus β-Resorcyraldehyd²⁾ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder aus Resorcin durch Behandlung mit Apfelsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhalten (vgl. S. 421):



Radix Gelsemii.

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

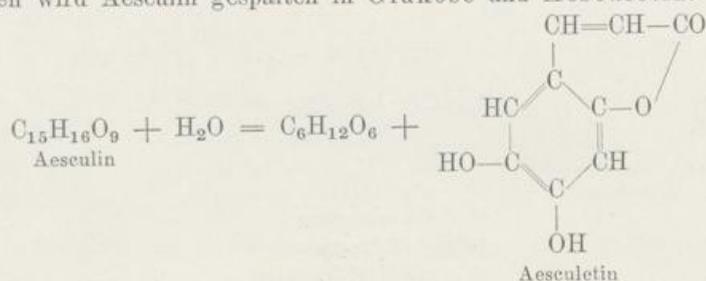
Bestandteile: Aesculin, Gelseminsäure, Gelsemin, Gelseminin³⁾.

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

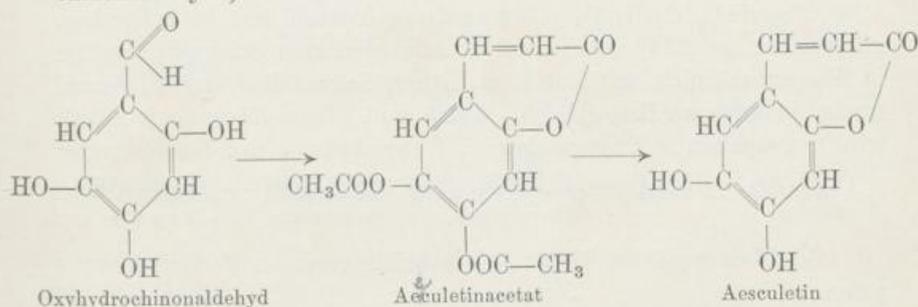
²⁾ Resorcyraldehyd wird dargestellt aus Resorcin durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Gattermann und Köbner, *B.* 32 (1899) 278.

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

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



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



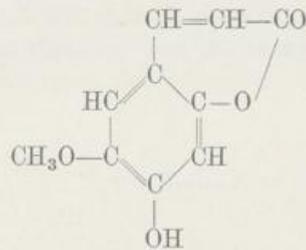
¹⁾ Sonnenschein, **B. 9** (1876) 1182. Rochleder und Schwarz, **A. 87** (1853) 186. Zwenger, **A. 90** (1854) 63. Aesculin findet sich namentlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* (Minor, Arch. d. Pharm. **38** (1831) 130).

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

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

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

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



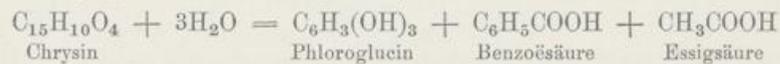
Gelseminsäure
(4-Oxy-5-Methoxycumarin)
(Aesculetinmethylether)

Gemmae Populi.

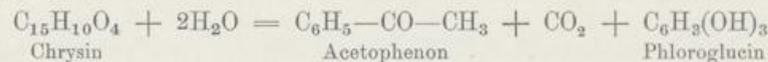
Populus nigra L. und andere Arten. — Salicaceae.

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

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



Als Nebenreaktion bildet sich dabei in geringen Mengen Acetophenon:



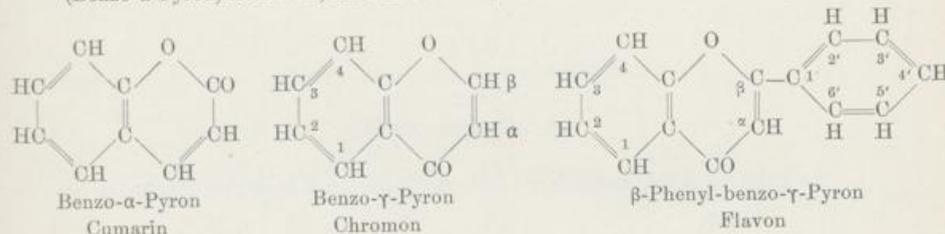
¹⁾ Schmidt, Arch. d. Pharm. 236 (1898) 324. Aesculetinmethylether wird auch aus dem Fabianaglykotoannoid, einer in den Blättern von *Fabiana imbricata* enthaltenen glykosidischen Gerbsäure abgespalten (Kunz-Krause, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 1).

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

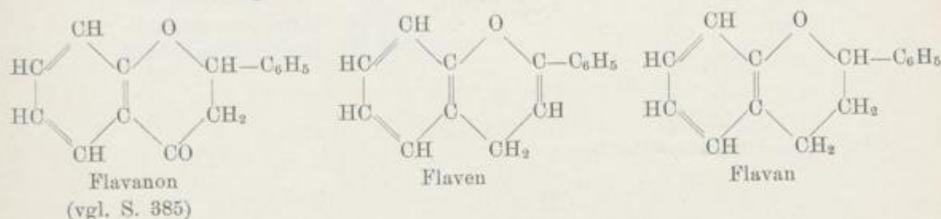
³⁾ Piccard, B. 6 (1873) 884, 1160; 7 (1874) 888, 1485; 10 (1877) 176. Kostanecki, B. 26 (1893) 2901.

Chrysin besitzt die Konstitution eines Dioxyflavons¹⁾:

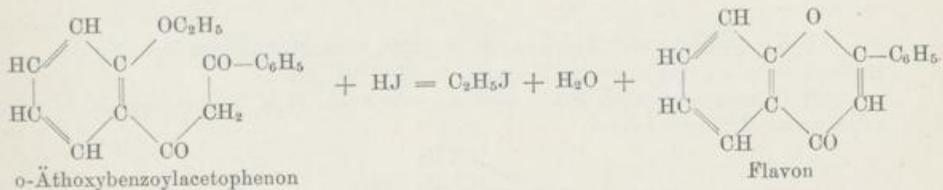
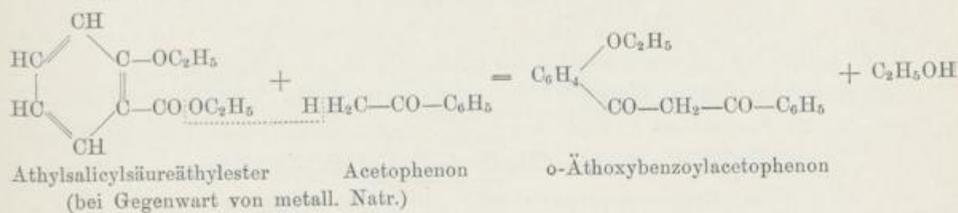
¹⁾ Das dem Chrysin und anderen gelben Pflanzenfarbstoffen zugrunde liegende Flavanon leitet sich ab vom Chromon (Benzo- γ -Pyron), welches mit dem Cumarin (Benzo- α -Pyron) isomer ist, durch Ersatz des β -Wasserstoffatoms durch den Phenylrest.



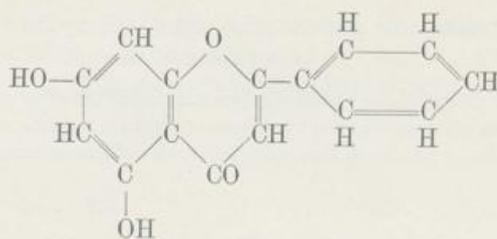
In Beziehung zum Flavanon stehen:



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

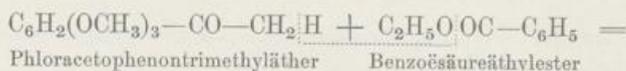
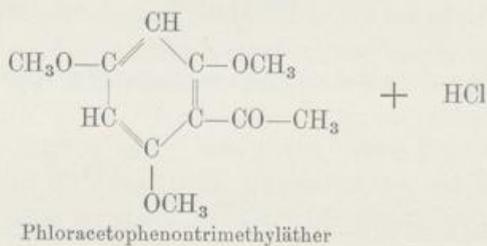
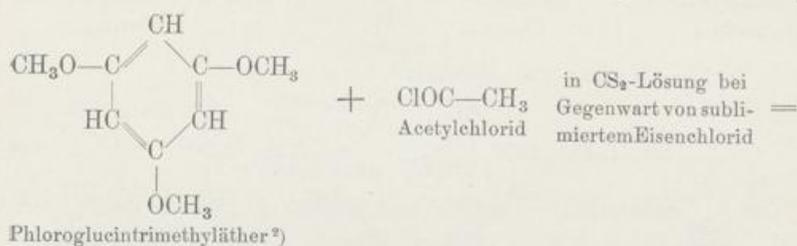


Flavanon bildet farblose, bei 97° schmelzende Nadeln, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Die Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz. Andere Flavanon-Synthesen siehe Feuerstein und Kostanecki, B. 31 (1898) 1757. Kostanecki und Szabrański, B. 37 (1904) 2634 (vgl. auch Anmerkung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



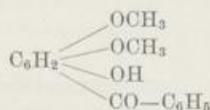
Chrysin
(1-3-Dioxyflavon)

Es kann nach folgenden Reaktionen synthetisch dargestellt werden¹⁾:



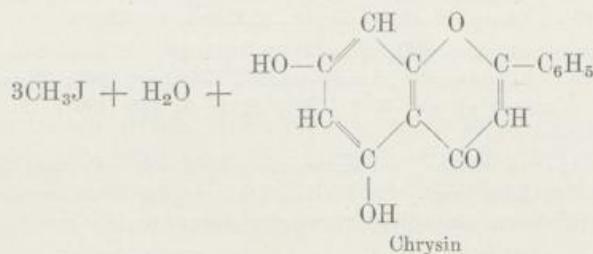
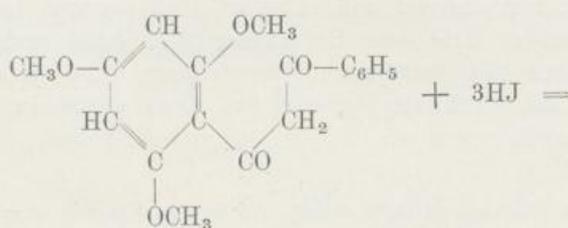
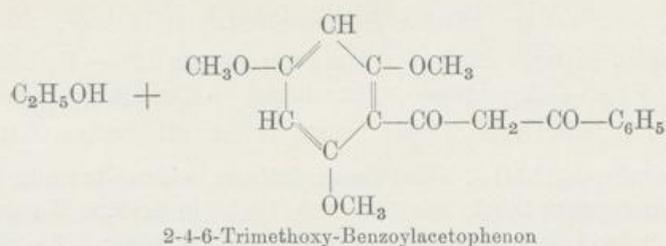
¹⁾ Kostanecki und Tambor, **B.** 32 (1899) 2260, 2448, eine andere Chrysin-synthese siehe Kostanecki und Lampe, **B.** 37 (1904) 3167.

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

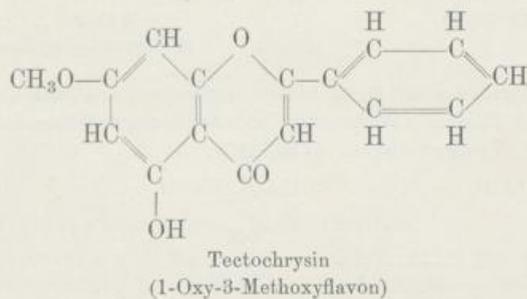


Dasselbe wird vollständig methyliert und durch Destillation mit Atznatron in Phloroglucintrimethyläther und Benzoessäure zerlegt:





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



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

Folia Petroselini.

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

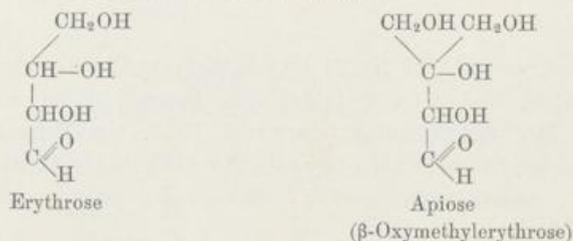
Bestandteile: Apiin, Oxyapiinmethyläther, ätherisches Öl¹⁾.

— *Apiin*²⁾, C₂₆H₂₈O₁₄, bildet kleine, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 228°. Es löst sich leicht in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, gar nicht in Äther. Die wäßrige Lösung ist linksdrehend und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Durch Emulsin, Hefe oder Hefeauszug wird Apiin nicht gespalten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zunächst in *Apiose*³⁾ und Glukoseapigenin und dann weiter in d-Glukose und Apigenin gespalten:

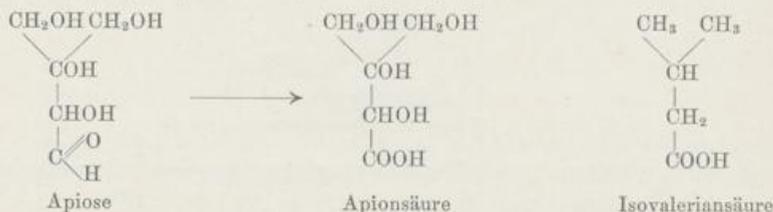
¹⁾ Das ätherische Öl (0,06—0,08% des frischen Krautes) ist grüngelb, dünnflüssig und besitzt das spezifische Gewicht 0,900—0,925. Es enthält nur sehr wenig Apiole (s. S. 365). Rump, *Buchners Repert. d. Pharm.* **6** (1836) 6.

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

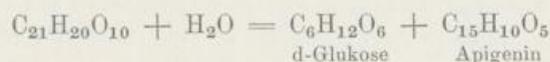
³⁾ Die *Apiose* ist eine Pentose, welche jedoch weder Furfurol liefert, noch die Phloroglucinreaktion zeigt. Sie leitet sich ab von der Erythrose durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Oxymethylgruppe:



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

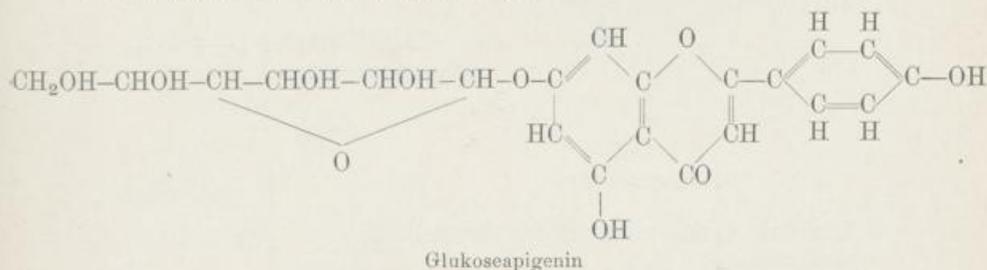


CH₂O



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

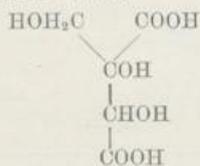
Dem, bei der Hydrolyse primär entstehenden, Glukoseapigenin wird folgende Struktur zugeschrieben:



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

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

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



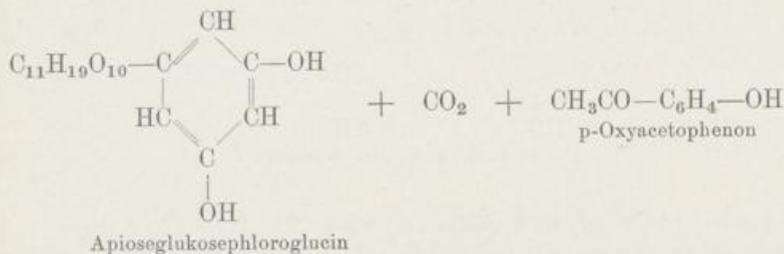
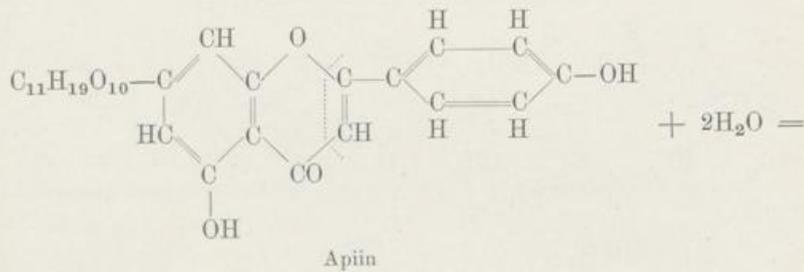
die bei weiterer Oxydation mit Silberoxyd Glykolsäure



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

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

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



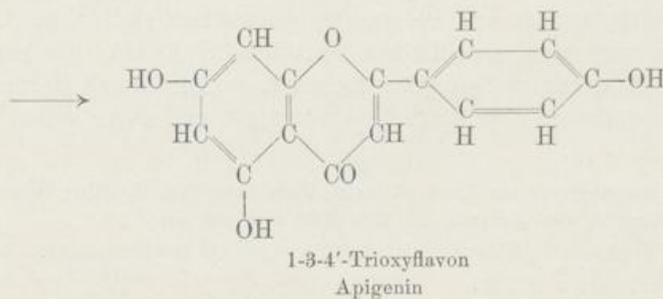
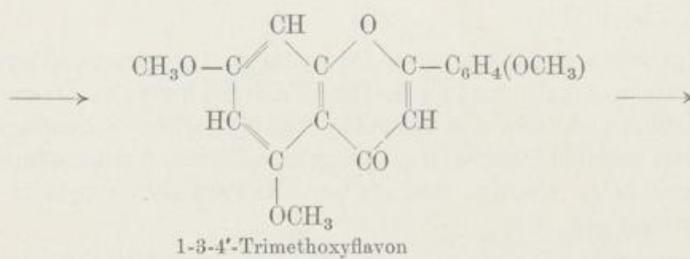
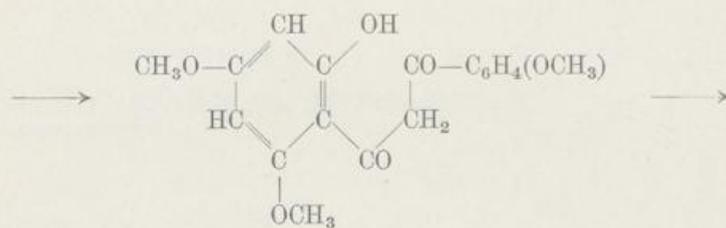
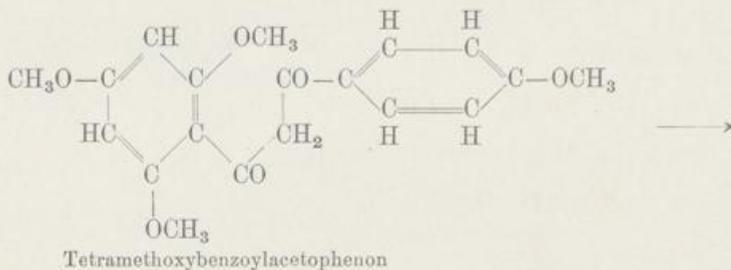
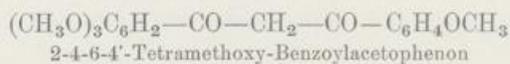
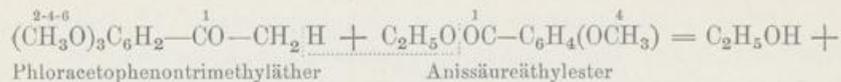
Apigenin, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (1-3-4'-Trioxyflavon, Oxychrysin), bildet gelblich weiße, in Alkohol und in heißem Wasser schwer, in Äther nicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 347° ¹⁾. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloroglucin, p-Oxybenzoësäure, Ameisensäure und Oxalsäure,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

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

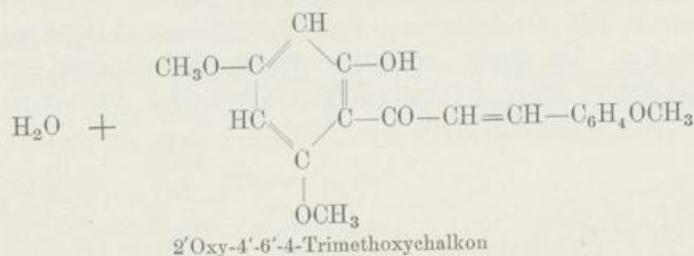
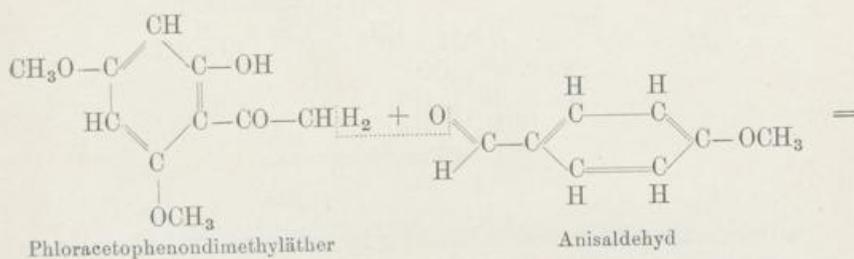
¹⁾ Dem Apigenin aus Apiin ist meist etwas Luteolinmethyläther beigemengt, der Schmelzpunkt wird dadurch auf $292-295^\circ$ herabgedrückt.

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

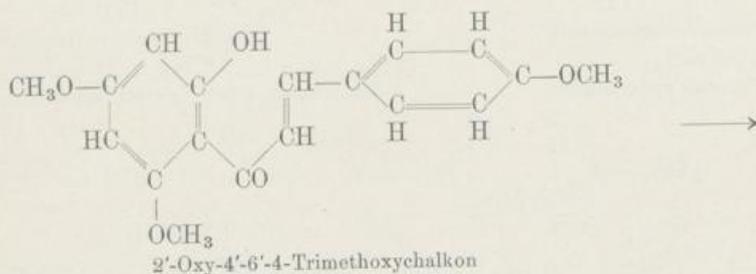
³⁾ Anissäure s. S. 338.



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



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



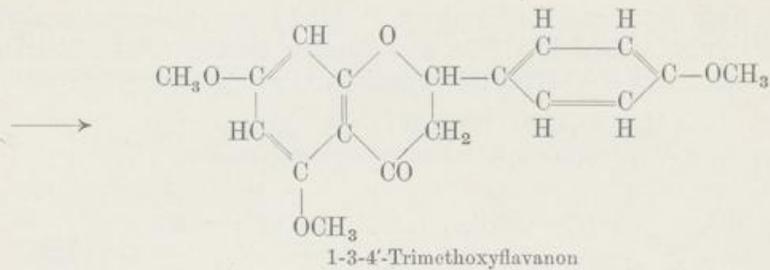
¹⁾ Aus Phloroglucintrimethyläther (s. S. 426) durch halbstündiges Erhitzen auf 110° mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid. (Friedländer und Schnell, **B. 30** (1897) 2152; Kostanecki und Tambor, **B. 32** (1899) 2262.)

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

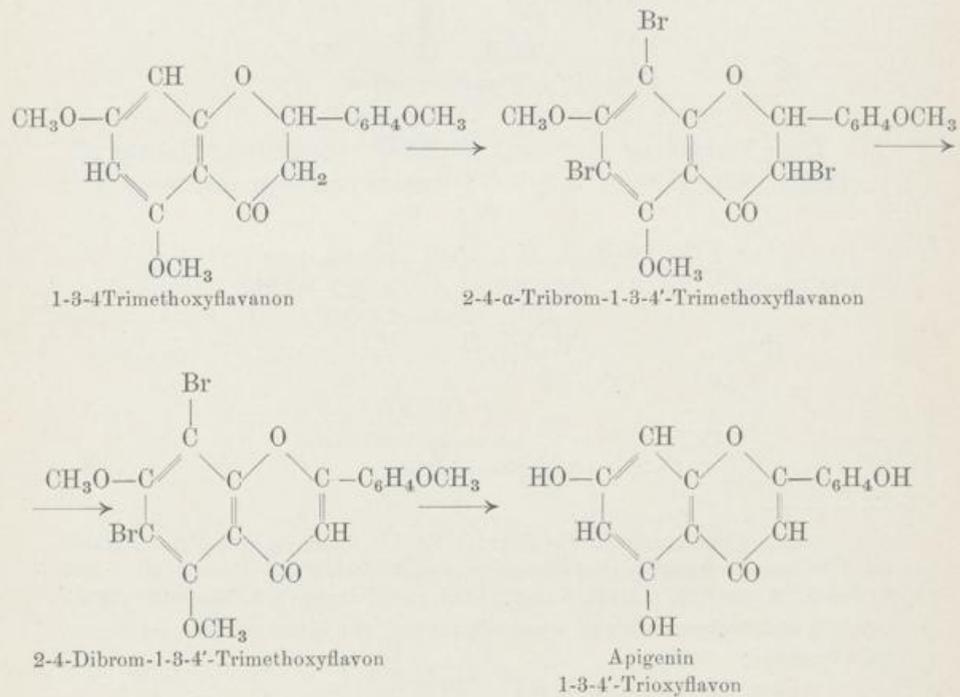
³⁾ Über Chalkon siehe S. 385.

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

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

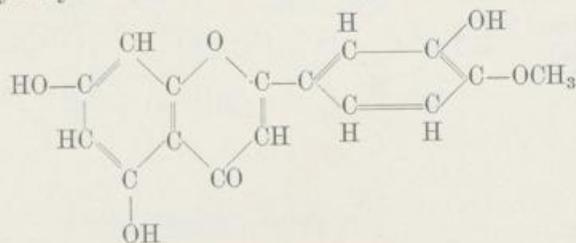


Durch Bromieren des Trimethoxyflavanons in Chloroformlösung entsteht das 2-4- α -Tribrom-1-3-4'-Trimethoxyflavanon, welches bei der Behandlung mit alkoholischem Kali 2-4-Dibrom-1-3-4'-Trimethoxyflavon liefert. Aus dieser Verbindung entsteht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Rücksubstitution der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



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

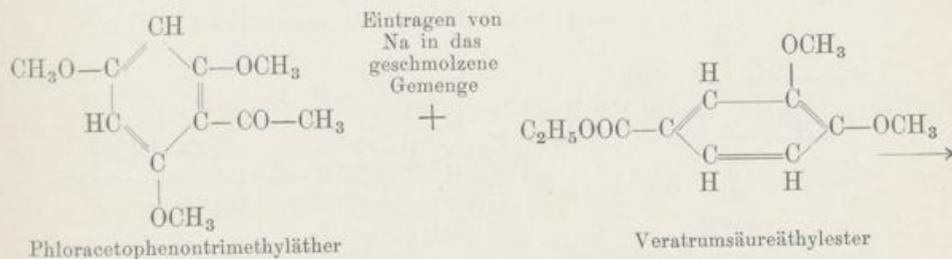
*Oxyapiinmethyläther*¹⁾, $C_{27}H_{30}O_{15}$, ist dem Apiin analog konstituiert. Bei der Hydrolyse entsteht Luteolinmethyläther,



Luteolinmethyläther

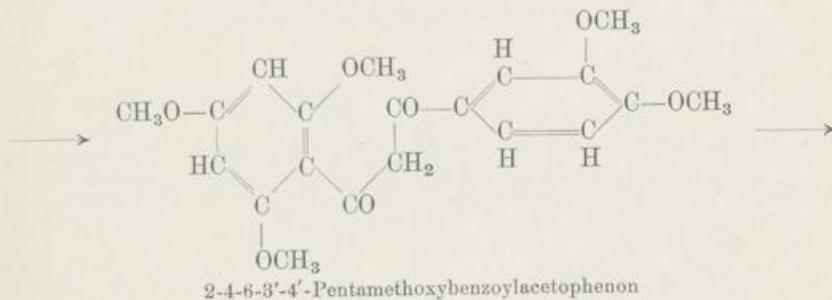
der bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung der Methylgruppe in Luteolin übergeht.

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



Phloracetophenontrimethyläther

Veratrumssäureäthylester

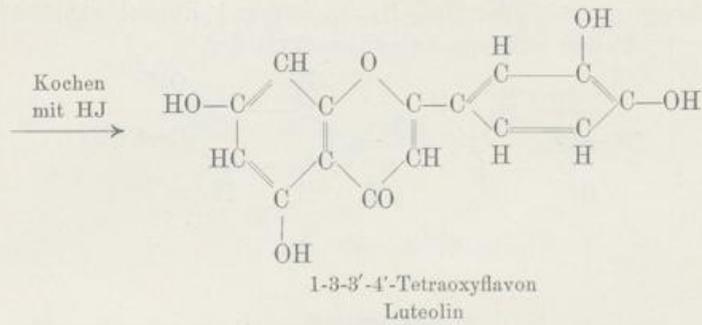


2-4-6-3'-4'-Pentamethoxybenzoylacetophenon

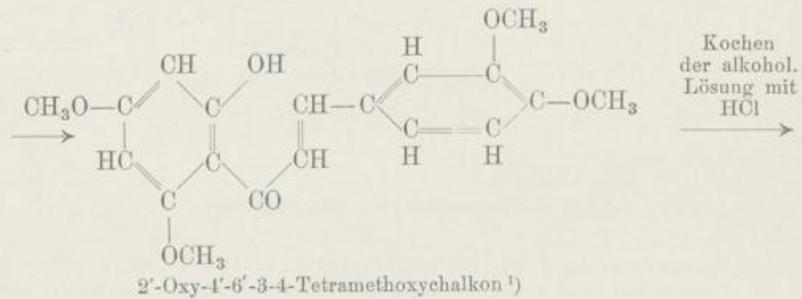
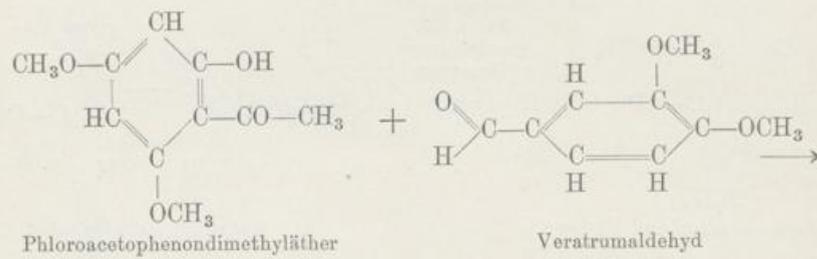
¹⁾ Vongerichten, **B. 33** (1900) 2334; **A. 318** (1901) 121.

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

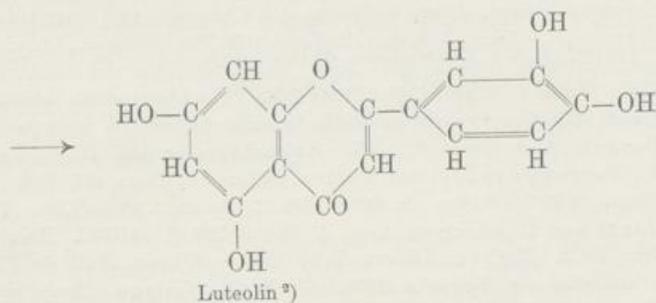
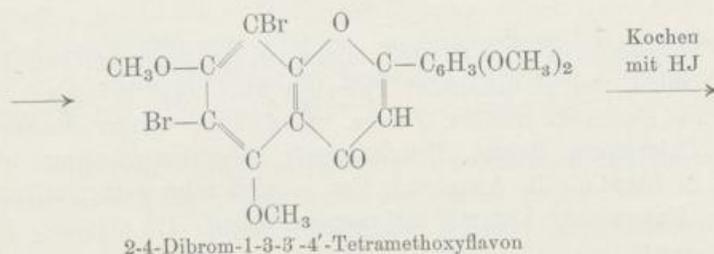
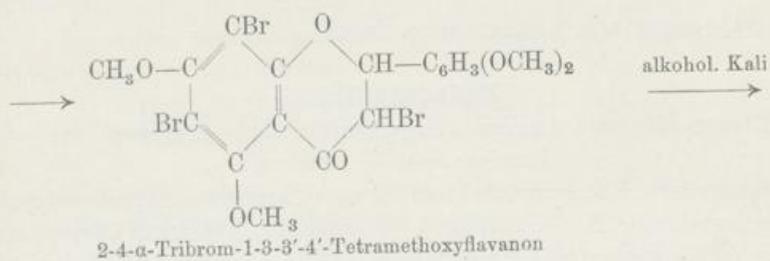
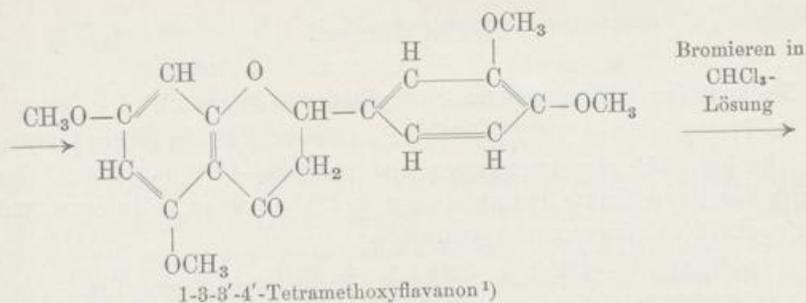
³⁾ Kostanecki, Różycki und Tambor, **B. 33** (1900) 3410. Diller und Kostanecki, **B. 34** (1901) 1449.



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



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



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

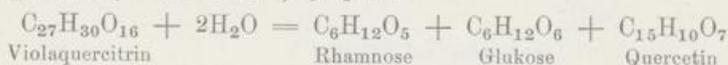
²⁾ Fainberg und Kostanecki, *B.* 37 (1904) 2625.

Herba Jaceae.

Viola tricolor L. — Violaceae — Violeae.

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

— *Violaquercitrin*²⁾, C₂₇H₃₀O₁₆, kristallisiert in feinen gelben Nadeln, welche bei 185° zusammensintern und bei 188—190° schmelzen. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure in Rhamnose, Glukose und Quercetin (*Violaquercetin*) gespalten.



Quercetin s. b. Cort. Querc. tinct.

Rhizoma Rhei.

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

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

— *Chrysophanein*⁵⁾, C₂₁H₂₀O₉, bildet geruch- und geschmacklose gelbe Nadeln, welche undeutlich zwischen 242—249° schmelzen. Es ist wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, wenig löslich in Eisessig, leicht löslich in Pyridin. In Ammoniak löst es sich sehr wenig, mit roter Farbe. Natronlauge löst mit rotbrauner Farbe.

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

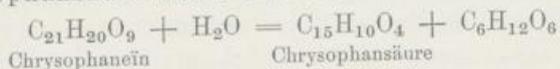
²⁾ Mandelin, Pharm. Zeitsch. f. Rußland 1883 329. Wachs, Dissert. Dorpat 1893, Chem. Centralbl. 1894 I, 50. Nach Untersuchungen von Schmidt und Wunderlich (Arch. d. Pharm. 246 (1908) 224) ist Violaquercitrin identisch mit Rutin und wird daher auch als Viola-Rutin bezeichnet.

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

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

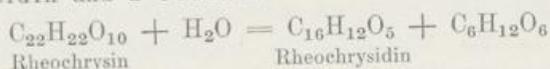
⁵⁾ Gilson, Arch. internation. de Pharmacodyn. et de Therap. 14 (1905) 487.

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



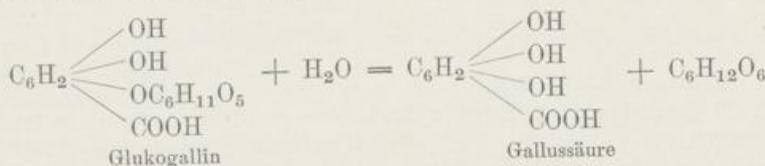
*Rheochrysin*¹⁾, C₂₂H₂₂O₁₀, kristallisiert in kleinen gelben, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche bei 204° schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser. Mit Natronlauge färbt es sich rot, ohne sich zu lösen, in Sodalösung und in Ammoniak ist es unlöslich.

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



Rheochrysidin, C₁₆H₁₂O₅, kristallisiert aus Benzol in kleinen hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 206—207°. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Aceton, wenig löslich in Essigäther, Eisessig, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, leicht löslich in Pyridin. In Natronlauge löst es sich schwer und ist in Sodalösung und in Ammoniak unlöslich. Durch Jodwasserstoffsäure läßt sich eine Methoxylgruppe nachweisen.

*Glukogallin*²⁾, C₁₃H₁₆O₁₀, kristallisiert aus Methylalkohol in weißen, kleinen Kristallen, welche unter Zersetzung gegen 200° schmelzen. Das Glukosid ist löslich in 80%igem Alkohol, Methylalkohol und in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, Aceton und Essigäther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. In kaustischen Alkalien ist es mit rotbrauner, in Sodalösung mit gelbbrauner und in Ammoniak mit roter Farbe löslich. Mit Eisenchlorid entsteht eine blauschwarze Färbung. Die Hydrolyse mit verdünnten Säuren liefert Gallussäure und d-Glukose:



¹⁾ Gilson. l. c. 491.

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

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

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

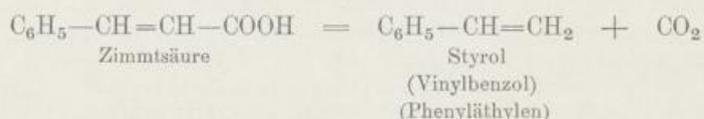
$$C_{32}H_{32}O_{12} + 3H_2O = C_7H_6O_5 + C_9H_8O_2 + C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_{12}O_6$$

Tetrarin Gallussäure Zimmtsäure Rheosmin

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

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

— *Zimmtsäure*²⁾, $C_9H_8O_2$ (β -Phenylacrylsäure), kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln, aus Alkohol in dicken, rhombischen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 133°, der Siedepunkt bei 300°. Bei langsamer Destillation zerfällt Zimmtsäure in Styrol und Kohlensäure:



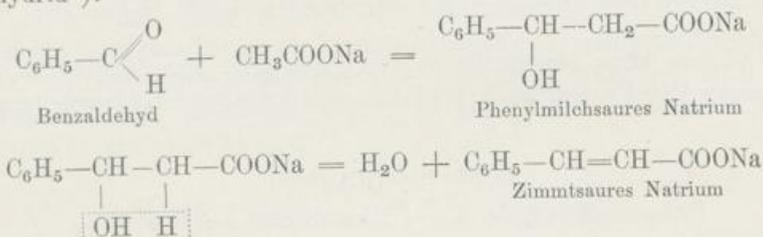
¹⁾ Gilson, l. c. S. 29 ff.

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

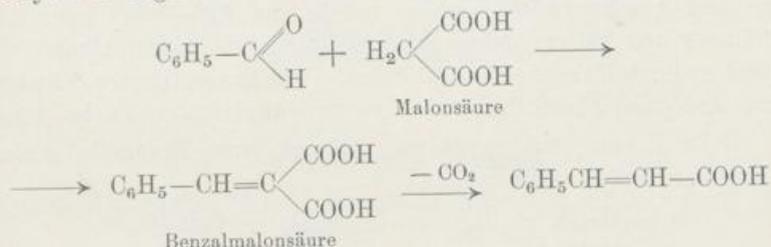
Über isomere Zimmtsäuren siehe Erlenmeyer jun., Barkow und Herz, B. 40 (1907) 653.

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

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



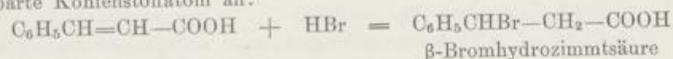
Sie entsteht ferner durch Erhitzen von Malonsäure mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Ammoniak, Anilin oder andern Aminen³⁾



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

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

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



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

³⁾ Knoevenagel, B. 31 (1898) 2605.

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

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

— *Rhein*¹⁾, C₁₅H₁₀O₆(?)C₁₅H₈O₆(?), kristallisiert aus Pyridin in kleinen, gelben, sublimierbaren Nadeln, welche bei 321° schmelzen. Es ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure, in Alkalien und Alkalikarbonaten löst es sich mit tieferer Farbe.

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

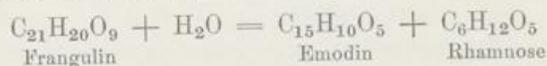
Cortex Frangulae.

Rhamnus Frangula L. — Rhamnaceae — Rhamneae.

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

— *Frangulin*, C₂₁H₂₀O₉, bildet zitronengelbe, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln, welche bei 228—230° schmelzen. In Wasser und kaltem Äther ist es unlöslich, in heißem Alkohol und in heißem Benzol ziemlich leicht löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure und von Ätzalkalien wird es mit dunkelroter Farbe gelöst.

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

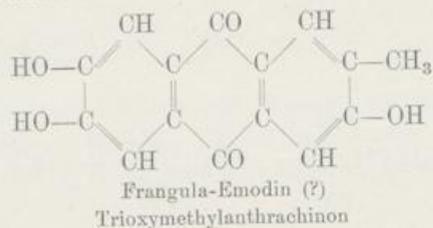


¹⁾ Hesse, Pharm. Journ. [4] 1 (1895) 325; A. 309 (1899) 43; Journ. f. prakt. Chemie 77 (1908) 388; Südd. Apoth.-Zeitg. 48 (1908) 775; Tschirch und Heuberger, Arch. d. Pharm. 240 (1902) 610. Oesterle und Tisza, Arch. d. Pharm. 246 (1908) 432; Schweiz. Wochensch. f. Chem. u. Pharm. 46 (1908) 701.

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

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

— *Emodin*¹⁾, C₁₅H₁₀O₅ (Frangula-Emodin), kristallisiert in seiden-glänzenden, orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 254—255°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure und in Ätzalkalien löst es sich mit tieferer Farbe. Mit Essigsäureanhydrid entsteht, je nach der angewendeten Temperatur, Mono-, Di-, Triacetyl-Emodin. Die Triacetylverbindung schmilzt bei 193°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht β-Methylantracen, durch Methylierung mit Dimethylsulfat wird Emodin in den Trimethyläther übergeführt. Frangula-Emodin besitzt die Struktur eines Trioxymethylanthrachinons. Da bei den Anthrachinonderivaten nur die β-ständigen Hydroxylgruppen leicht alkylierbar sind²⁾, so kommt dem Frangula-Emodin vielleicht die Struktur



zu³⁾.

Amygdalae amarae.

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

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

— *Amygdalin*⁵⁾, C₂₀H₂₇NO₁₁ (+ 3H₂O), kristallisiert aus Wasser in durchsichtigen, prismatischen Kristallen, aus Alkohol in wasserfreien,

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

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

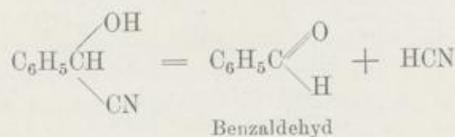
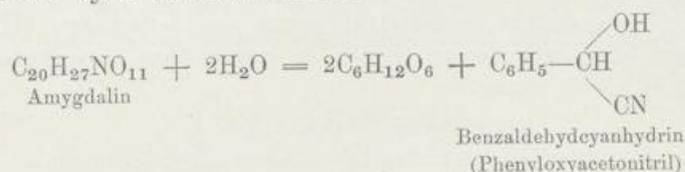
³⁾ Oesterle und Tisza, Arch. d. Pharm. 246 (1908) 112.

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

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

glänzenden, weißen Blättchen. Es ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, löst sich in Alkohol und in Wasser und ist unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung ist neutral, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und dreht die Polarisationssebene nach links ($[\alpha]_D = -41,96^1$). Bei ungefähr 200° schmilzt es unter Zersetzung.

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



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

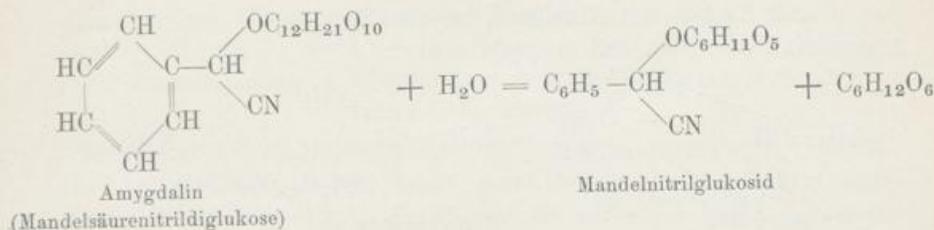
¹⁾ Schiff, **B. 32** (1899) 2699.

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

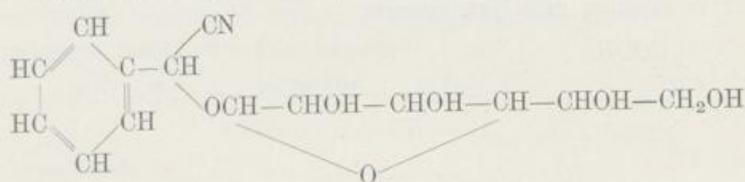
³⁾ Caldwell und Courtauld, Chem. Centralbl. **1907** II, 69.

⁴⁾ Fischer, **B. 28** (1895) 1508.

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



Mandelnitriilglukosid¹⁾

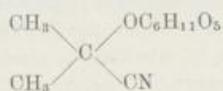


bildet farblose, bitter schmeckende Nadeln, welche bei 147—149° schmelzen und sich in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht lösen. Durch Emulsin wird es in Glukose, Benzaldehyd und Blausäure zerlegt.

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

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

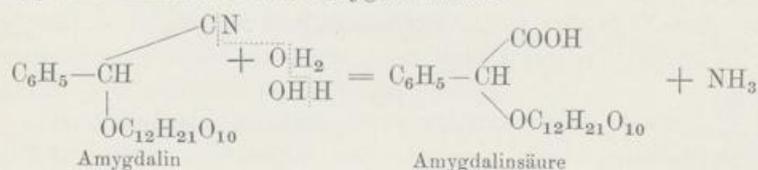
Von anderen Blausäure abspaltenden Glykosiden sei das, aus *Phaseolus lunatus* isolierte Phaseolunatin (Dunstan und Henry, Proc. royal. soc. Lond. **72** (1903) 285) erwähnt, welches die Struktur



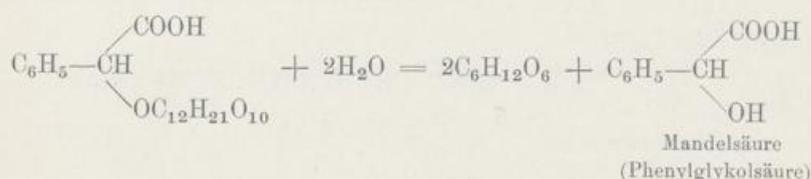
besitzt und bei der Hydrolyse in Blausäure, Glukose und Aceton zerfällt. Die gleichen Spaltungsprodukte liefert ein in den Blättern von *Thalictrum aquilegifolium* enthaltenes Glykosid (van Itallie, Journ. d. Pharm. et d. Chim. **1905** 337).

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

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



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



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

Folia Laurocerasi.

Prunus Laurocerasus L. — Rosaceae — Roseae — Prunoideae.

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

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

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

¹⁾ Schimmel & Cie, Ber. 1890 48.

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

²⁾ Phyllinsäure wurde außer aus den Blättern des Kirschchlorbeers, von Bougarel (Jahresb. 1877, 187) auch aus denjenigen des Quittenbaumes, des Apfelbaumes, des Ahorns, des Mandelbaumes, des Pfirsichbaumes, der Syringa, sowie des *Pilocarpus pennatifolius* dargestellt. Über diese kristallisierbare, bei 170° schmelzende Substanz, welcher die Formel $\text{C}_{72}\text{H}_{64}\text{O}_{16}$ erteilt wird, ist Näheres nicht bekannt.

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

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

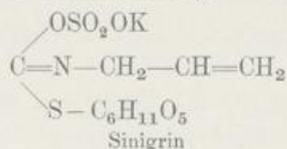
Semen Sinapis.

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

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

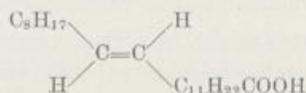
— *Sinigrin*²⁾, C₁₀H₁₆NS₂KO₉ + H₂O (myronsaures Kalium), kristallisiert in glänzend weißen, leicht zerreiblichen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°. In Wasser ist es leicht löslich zu einer neutral reagierenden, bitter schmeckenden, linksdrehenden Flüssigkeit ([α]_D = -15° 13' bis -15° 43'). In kaltem Alkohol ist Sinigrin schwer löslich, leichter in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

Sinigrin besitzt die Konstitution³⁾:



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

¹⁾ Das fette Öl besteht aus den Glyceriden der Behensäure (C₂₂H₄₄O₂), Erucasäure

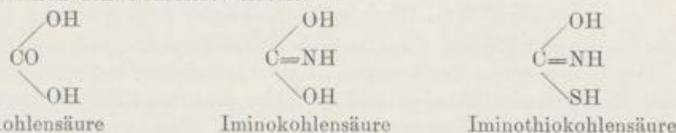


und den Glyceriden flüssiger Fettsäuren. Spezifisches Gewicht bei 15° C: 0,916—0,920. (Goldschmiedt, B. d. Wiener Akad. 1870, 2, 451.)

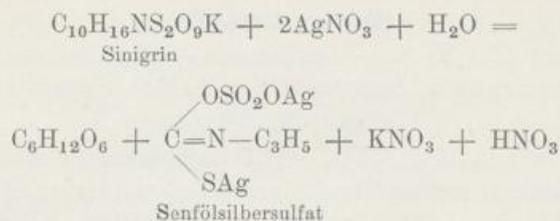
²⁾ Robiquet und Bussy, Compt. rend. 10 (1840) 4. Will und Körner, A. 125 (1863) 257. Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 44; B. 30 (1897) 2322.

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

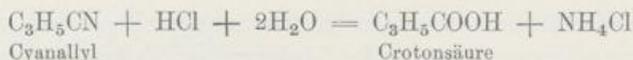
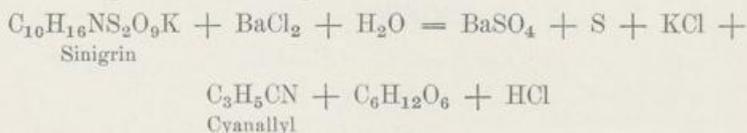
³⁾ Sinigrin ist zu betrachten als das Kaliumsalz einer substituierten Iminothio-kohlensäure. In derselben ist das Hydroxylwasserstoffatom durch den Schwefelsäure-rest, das Wasserstoffatom der Iminogruppe durch die Allylgruppe und dasjenige der SH-Gruppe durch den Zuckerrest ersetzt:



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

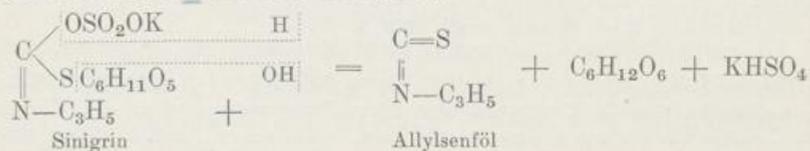


Durch Chlorbaryum entsteht in der wäßrigen Lösung keine Fällung, erst bei anhaltendem Kochen findet allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat statt, dabei erfolgt ein vollständiger Zerfall des Moleküls im Sinne folgender Gleichung:

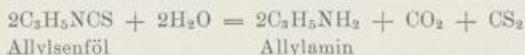


Durch Erhitzen mit Barytwasser wird Sinigrin unter sofortiger Abscheidung von Baryumsulfat und Bildung von Senföl zersetzt.

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



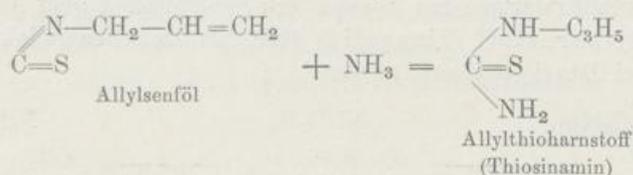
¹⁾ Die Spaltung verläuft nicht quantitativ. Es entstehen dabei Allylcyanid (CNC₃H₅), Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Die Bildung des Schwefelkohlenstoffes verläuft nach der Gleichung:



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

— Allylsenfö¹⁾, C₃H₅NCS (Isosulfocycansäureallylester), ist eine dünnflüssige, farblose bis gelbe, lichtbrechende, optisch inaktive Flüssigkeit von stechendem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 150,7°, das spezifische Gewicht beträgt 1,017°. Es ist in Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

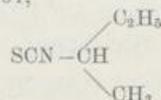
Mit Ammoniak vereinigt sich Allylsenfö zu Allylthioharnstoff (Thiosinamin) vom Schmelzpunkt 74°,



¹⁾ Andere in Pflanzen vorkommende Senföle sind:

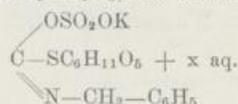
— Crotonylsenfö¹⁾, SCN—C₄H₇, aus den Samen von *Brassica napus* (Sjol-
lema, Chem. Centralbl. 1901, II, 299).

— Sekundäres Butylsenfö¹⁾,



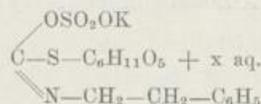
aus *Cochlearia officinalis* (Gadamer, Arch. d. Pharm. 237 (1899) 92; 239 (1901) 283).

— Benzylsenfö¹⁾, SCN—CH₂—C₆H₅, aus Glukotropaeolin,



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

— Phenyläthylsenfö¹⁾, SCN—CH₂—CH₂—C₆H₅ aus der Wurzel von *Reseda odorata* (Bertram und Walbaum, Journ. f. prakt. Chemie 50 (1894) 555) und aus Glukonasturtiin



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

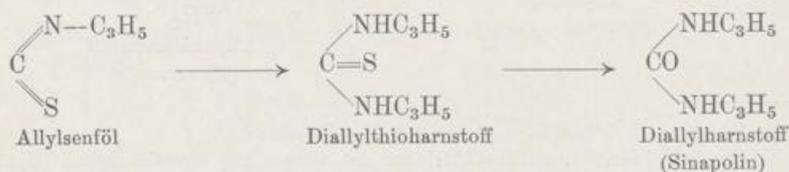
— p-Oxytoluylsenfö¹⁾ (p-Oxybenzylsenfö¹⁾, SCN—CH₂C₆H₄OH, aus weißem Senf (s. S. 453).

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

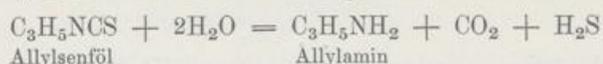
das durch Digerieren mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd in Allylcyanamid (Sinamin) übergeht:



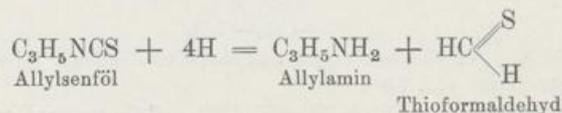
Durch Erwärmen mit Wasser und Bleihydroxyd geht Allylsenföl in Diallylharnstoff (Sinapolin) über, als Zwischenprodukt bildet sich dabei Diallylthioharnstoff:



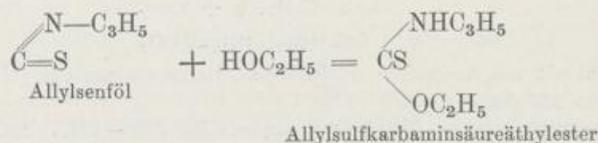
Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° zerfällt Allylsenföl nach der Gleichung:



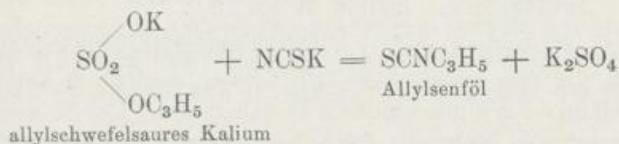
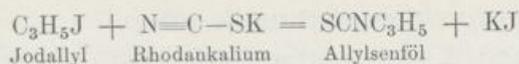
Durch naszierenden Wasserstoff wird Allylamin und Thioformaldehyd gebildet:



Durch Erhitzen mit Alkohol entsteht Allylsulfkarbaminsäureäthylester:

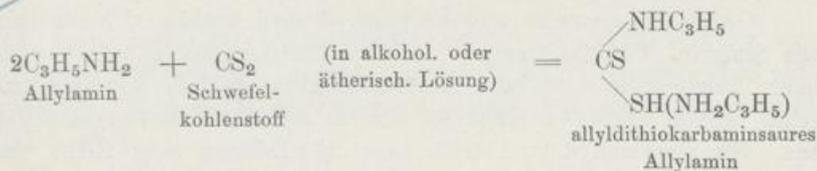


Synthetisch wird Senföl dargestellt durch Erhitzen von Rhodankalium (in Alkohol) mit Jodallyl oder durch trockene Destillation von allylschwefelsaurem Kalium mit Rhodankalium:

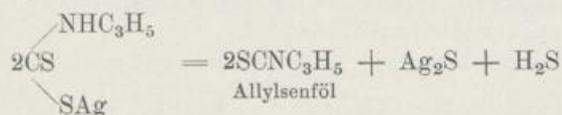
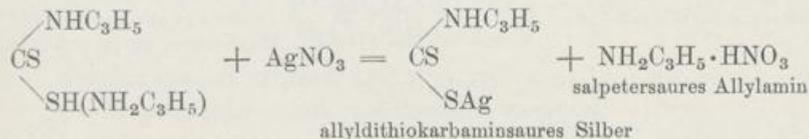


Bei der Reaktion bildet sich zuerst Rhodanallyl, das sich beim Erhitzen in das isomere Allylsenföl umlagert.

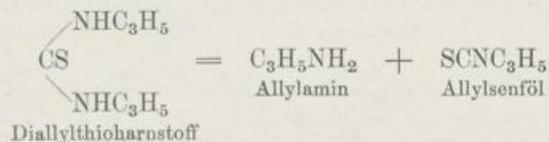
Senföl entsteht ferner nach folgenden Reaktionen ¹⁾:



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



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



¹⁾ Hoffmann'sche Senfölreaktion zum Nachweis primärer Amine.

Semen Sinapis albae.

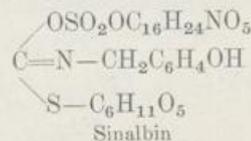
Sinapis alba L. — Cruciferae — Sinapeae — Brassicinae.

Bestandteile: Sinalbin, fettes Öl¹⁾.

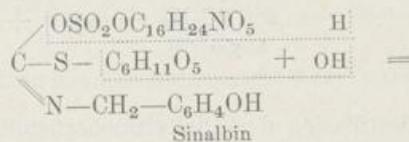
*Sinalbin*²⁾, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$, bildet kleine, glänzende, schwach gelbliche Nadeln, die sich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol lösen und unlöslich in Äther sind. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz liegt bei 83—84°, derjenige der wasserfreien Verbindung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

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

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



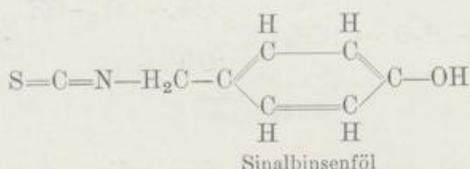
Durch Myrosin zerfällt es in Glukose, saures schwefel-saures Sinapin und Sinalbinsenföl:



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

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

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



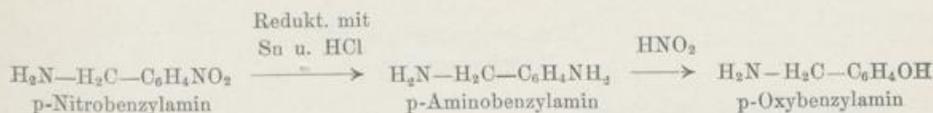
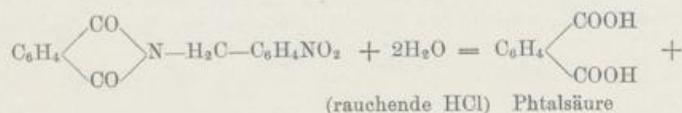
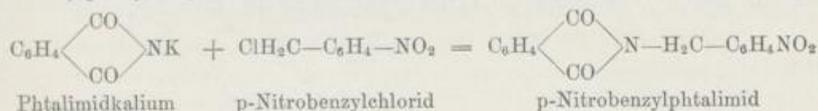
und kann synthetisch¹⁾ dargestellt werden durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Oxybenzylamin²⁾ und Behandeln des entstandenen alkylidithiokarbaminsauren Salzes mit Quecksilberchlorid (vgl. S. 451).

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

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

¹⁾ Salkowski, B. 22 (1889) 2143.

²⁾ p-Oxybenzylamin entsteht nach folgenden Reaktionen:

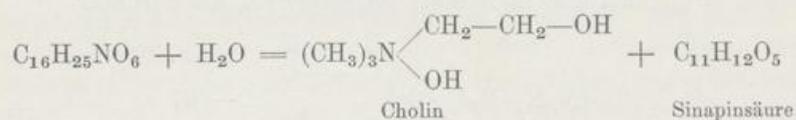


(Gabriel, B. 20 (1887) 2224; Salkowski, B. 22 (1889) 2142.)

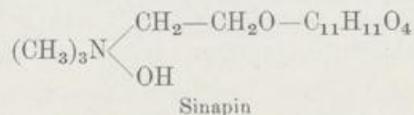
³⁾ v. Babo und Hirschbrunn, A. 84 (1852) 10; Will und Laubenheimer, A. 199 (1879) 150; B. 12 (1879) 2384; Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 92; B. 30 (1897) 2328.

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

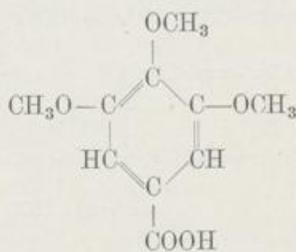
Die freie Base und die Salze zerfallen leicht, namentlich beim Erwärmen mit Alkalien, in Cholin (s. S. 12) und Sinapinsäure:



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



— Sinapinsäure¹⁾, C₁₁H₁₂O₅, bildet kleine, schwach gelblich gefärbte, bei 191—192° schmelzende Nadeln, die sich schwer in Wasser und Ather, leicht in siedendem Alkohol lösen. Mit Eisenchlorid entsteht eine himbeerrote Färbung. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure lassen sich in der Sinapinsäure zwei Methoxygruppen nachweisen. Durch Methylieren geht sie über in Methylsinapinsäure, welche durch Oxydation in Trimethylgallussäure (Methylsyngasäure)



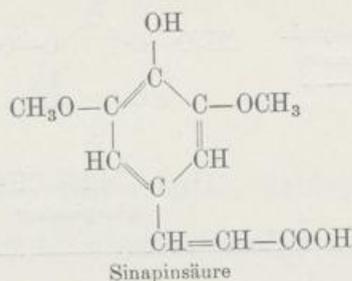
Trimethylgallussäure
(Methylsyngasäure)

übergeführt werden kann.

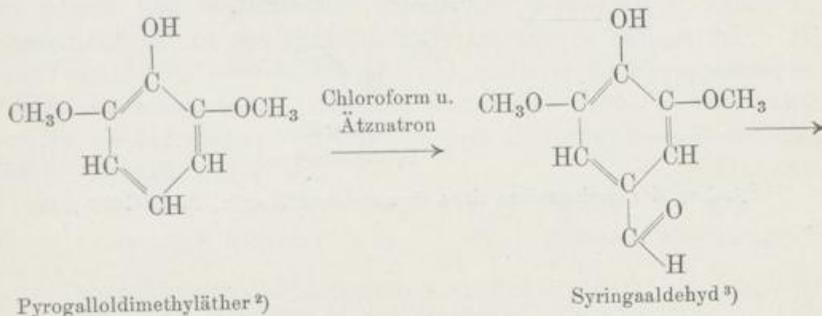
¹⁾ Remsen und Coale, B. 17 (1884) Ref. 230; Gadamer, Arch. d. Pharm. 235 (1897) 102; B. 30 (1897) 2330.

Coerolign

Die Sinapinsäure selbst besitzt die Konstitution



und kann nach folgenden Reaktionen synthetisch¹⁾ erhalten werden

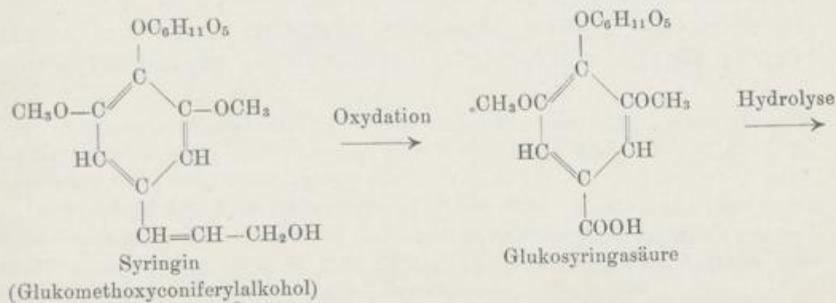


¹⁾ Graebe und Martz, B. 36 (1903) 1031.

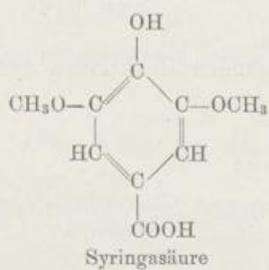
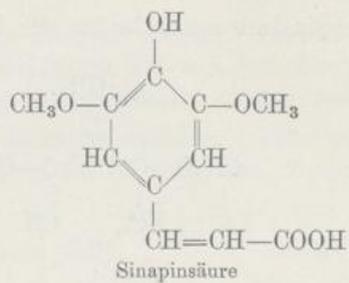
Coerolignol

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

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



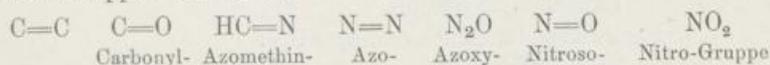
Essigsäureanhydrid
u. Natriumacetat



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

Drogen, welche Farbstoffe, farbstoffliefernde oder gefärbte Bestandteile enthalten.

Unter Farbstoffen¹⁾ versteht man solche Körper, welche nicht nur Eigenfarbe, sondern auch die Eigenschaft des Färbens besitzen. Eigenfarbe und Farbstoffnatur organischer Verbindungen stehen im Zusammenhang mit der Konstitution²⁾, sie werden bedingt durch die Anwesenheit von Doppelbindungen und gewissen Atomgruppierungen. Diejenigen Atomgruppen, welche geeignet sind Farbe hervorzurufen, werden als farbgebende Gruppen oder Chromophore bezeichnet. Solche Gruppen sind z. B.:



Durch Eintritt des Chromophors entsteht zunächst ein mehr oder weniger gefärbter Körper, das Chromogen. Die Chromogene sind noch keine eigentlichen Farbstoffe, sie werden erst zu Farbstoffen durch Eintritt von salzbildenden oder auxochromen Gruppen. Die wichtigsten Vertreter der Auxochrome sind die Amino- und die Hydroxylgruppe.

Die Farbstoffe sind in den Pflanzen nicht selten als Leukoverbindungen enthalten, d. h. als farblose oder wenig gefärbte Reduktionsprodukte, die durch Oxydation, zuweilen schon durch den Luftsauerstoff in die eigentlichen Farbstoffe übergehen (Brasilin usw.). Andere, in Pflanzen enthaltene Substanzen, werden erst durch geeignete Behandlung zu Farbstoffen (Farbflechten). Häufig befinden

¹⁾ Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, Berlin 1901. Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, Leipzig und Wien 1902. Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, Braunschweig 1900.

²⁾ Vgl. Witt, B. 9 (1876) 522; 21 (1888) 325. Kauffmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution, Ahrens'sche Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 1904, 8. Heft. Henrich, Neuere theoret. Anschauungen auf dem Gebiete der organ. Chemie. Braunschweig 1908, S. 156.

sich die Farbstoffe in den Pflanzen in Form von Glykosiden, aus denen durch Hydrolyse oder durch Fermentwirkung der Farbstoff abgespalten wird (Ruberythrinsäure, Indikan usw.).

Die Pflanzenfarbstoffe besitzen meist schwach sauren Charakter, der einzige basische Pflanzenfarbstoff ist das, gleichzeitig in die Gruppe der Alkaloide gehörende, Berberin.

Nach ihrer Konstitution lassen sich die Pflanzenfarbstoffe folgendermaßen gruppieren¹⁾:

1. Farbstoffe, die sich vom Orcin und seinen Derivaten ableiten:
(Orseille, Lackmus).
2. Farbstoffe der Pyronreihe:
 - a) Xanthon-Derivate (Gentisin usw.):
(in weiterem Sinne auch Maclurin, Catechin).
 - b) Flavon und Flavonol-Derivate:
(Chrysin, Luteolin usw., Fisetin, Quercetin usw.).
 - c) Chromen-Derivate:
(Brasilin, Hämatoxylin).
3. Farbstoffe der Naphthalinreihe:
(Lapachol, Lomatiol).
4. Farbstoffe der Anthracenreihe:
(Krapp-Farbstoffe).
5. Farbstoffe der Isochinolinreihe:
(Berberin).
6. Farbstoffe der Indolgruppe:
(Indigo).

Lackmus.

Verschiedene Arten von Roccella — Ascolichenes-Roccellaceae.

Lecanora — Ascolichenes-Lecanoraceae.

Ochrolechia — Ascolichenes-Pertusariaceae.

— *Lackmus* wird aus den genannten Flechtenarten dargestellt durch ammoniakalische Gährung unter Zusatz von Pottasche und Kalk und nachträglicher Vermengung mit Kreide oder Gips. Bei der Behandlung derselben Flechten mit Ammoniak und Kalk an der Luft, entsteht Orseille. Als Bestandteile des Lackmus sind isoliert worden²⁾: Azolitmin, Erythroleïn, Erythrolitmin, Spaniolitmin. Diese

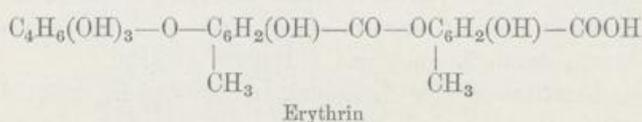
¹⁾ Vgl. Rupe, l. c.

²⁾ Kane, A. 39 (1841) 25. Gélis, Dingl. polyt. Journ. 82 (1841) 50. Wartha, B. 9 (1876) 217. Brown, Jahresb. d. Chem. 1896, 1636.

In heißem Wasser ist es sehr wenig löslich, es löst sich schwer in heißem Äther, besser in heißem Aceton und in heißem Alkohol.

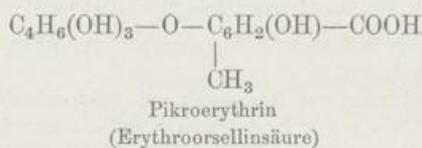
Die alkoholische Lösung rötet Lackmuspapier schwach und wird durch wenig Eisenchlorid rot gefärbt, mit Chlorkalklösung entsteht eine blutrote Färbung.

Erythrin wird aufgefaßt als Erythrolecanorsäure von der Formel ¹⁾:



Beim Kochen mit Wasser entsteht Pikroerythrin und Orsellinsäure (s. S. 461), beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser wird es zerlegt in Erythrit (s. S. 462), Orcin und Kohlensäure.

Pikroerythrin, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Amarythrin, Erythrinbitter), entsteht leicht aus Erythrin beim mehrstündigen Erhitzen mit Amylalkohol, daneben wird der Amylester der Orsellinsäure gebildet. Es kristallisiert in weißen, seidenglänzenden Prismen, welche wasserfrei bei 158° schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Dem Pikroerythrin wird die Formel ²⁾:

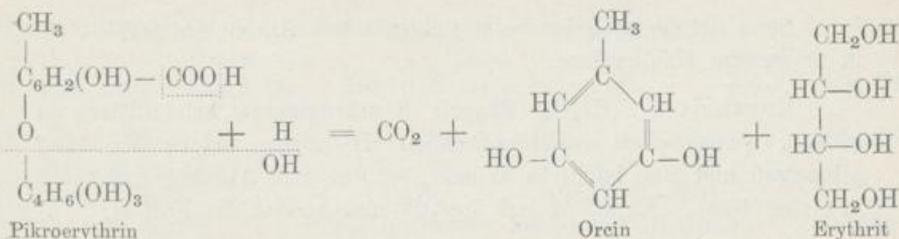


zugeschrieben.

Beim Kochen mit Barytwasser wird Pikroerythrin zerlegt in Kohlensäure, Orcin und Erythrit:

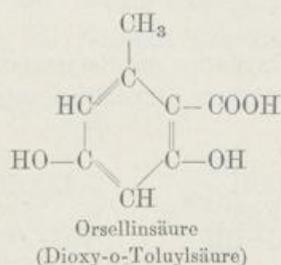
A. 134 (1865) 243. Hesse, A. 139 (1866) 30; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57, 257, 261; 73 (1905) 134. Juillard, Bull. soc. chim. [3] 31 (1904) 610. Ronceray, Bull. soc. chim. [3] 31 (1904) 1097.

^{1 u. 2)} Hesse, B. 37 (1904) 4693.



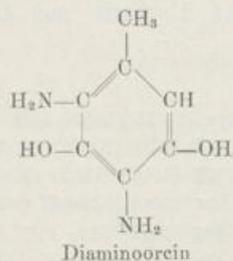
Orsellinsäure¹⁾, C₈H₈O₄ + H₂O, bildet lange, bitter schmeckende, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln, welche bei 176° schmelzen. Mit Eisenchlorid entsteht eine purpurrote, mit Chlorkalklösung eine vorübergehende blaurote Färbung. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft purpurrot.

Die Struktur der Orsellinsäure entspricht der Formel²⁾:



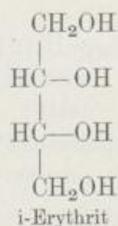
¹⁾ Stenhouse, A. 68 (1848) 61. Lamparter, A. 134 (1865) 246. Hesse, A. 117 (1861) 311; 139 (1866) 35; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 268. Henrich und Dorschky, B. 37 (1904) 1416.

²⁾ Die Konstitution der Orsellinsäure wurde u. a. durch folgende Reaktionen bewiesen (Henrich, B. 37 (1904) 1406). Durch Einwirkung von 2 Molekülen Diazoniumchlorid auf Orsellinsäureäthylester wurde Orsellinsäureesterdisazobenzol gebildet. Dieses liefert bei der Reduktion Diaminoorsellinsäureester, aus dem durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° die Karboxäthylgruppe abgespalten werden kann. Dabei entsteht ein Diamin, welches mit dem aus Dinitrosoorcine erhaltenen identisch ist:

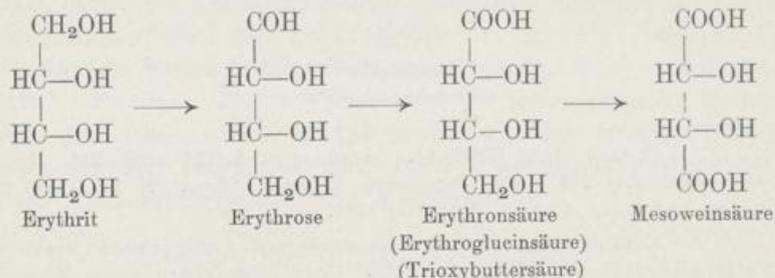


Beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Alkoholen zerfällt sie in Orcin und Kohlensäure.

Erythrit¹⁾, C₄H₁₀O₄ (Phycit, Erythroglucin), kristallisiert in großen, wasserhellen süßschmeckenden Kristallen, welche bei 120° schmelzen und sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und nicht in Äther lösen. Er ist optisch inaktiv und besitzt die Formel:



Durch gemäßigte Oxydation mit Salpetersäure geht Erythrit über in Erythrose, durch stärkere Oxydation entsteht Erythronsäure und Mesoweinsäure:

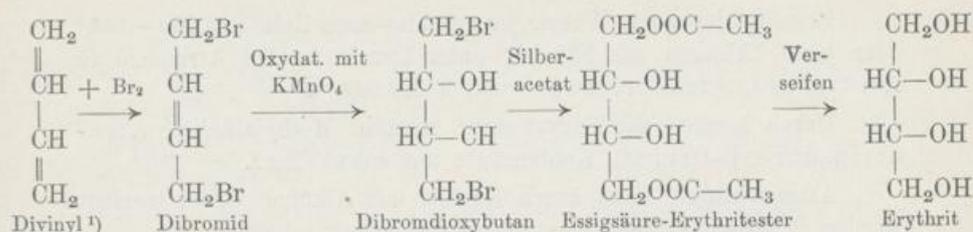


Beim Kochen mit Ameisensäure wird Divinyl (Erythren, Pyrrolylen, Butadiën) CH₂=CH—CH=CH₂ gebildet.

Synthetisch²⁾ entsteht Erythrit aus Divinyl nach folgenden Reaktionen:

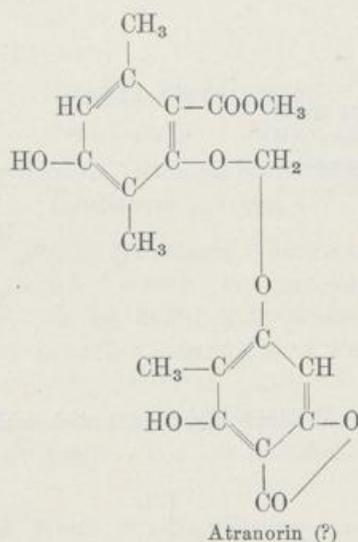
¹⁾ Lamy, Ann. chim. phys. [3] 35 (1852) 138. Przybytek, B. 14 (1881) 1202. Liebermann, B. 17 (1884) 873. Ruff, B. 32 (1899) 3677. Bertrand, Compt. rend. 130 (1900) 1472; 132 (1901) 1565. Maquenne, Compt. rend. 130 (1900) 1402. Maquenne und Bertrand, Compt. rend. 132 (1901) 1419.

²⁾ Griner, Compt. rend. 116 (1893) 724; 117 (1893) 553. Thiele, A. 308 (1899) 333. Lespieau, Chem. Centralbl. 1907, I, 943.



Atranorin²⁾, C₁₉H₁₈O₈ (Atranorsäure), bildet weiße glasglänzende Prismen, welche bei 195—197° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol und in Petroläther, schwer löslich in kaltem Äther, Benzol und Eisessig, leicht löslich in kochendem Chloroform und Xylol. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, die beim Stehen allmählich dunkler wird. Durch Kohlensäure wird es aus der alkalischen Lösung ausgefällt.

Für das Atranorin ist folgende Konstitution in Vorschlag gebracht worden:



¹⁾ Divinyl kann dargestellt werden durch Zersetzung von Amylalkoholdämpfen durch Hitze (Caventou, A. 127 (1863) 93; Thiele, l. c. 337).

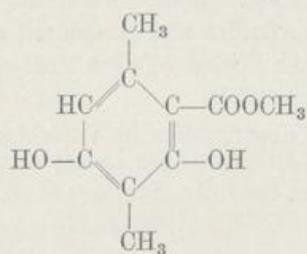
²⁾ Paternò und Oglialoro, Gazz. chim. ital. 7 (1877) 289. Paternò, Gazz. chim. ital. 10 (1880) 157; 12 (1882) 257. Hesse, A. 119 (1861) 365; 284 (1895) 191; Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 232, 409; 58 (1898) 465. Zopf, Die Flechtenstoffe, Jena 1907, 224.

Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—155° oder beim Erhitzen mit Eisessig unter Druck zerfällt Atranorin in Atrarsäure, Atranorinsäure und Kohlensäure.

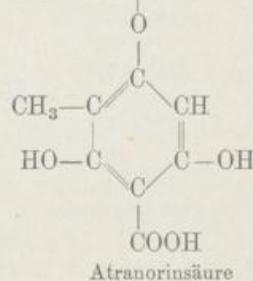
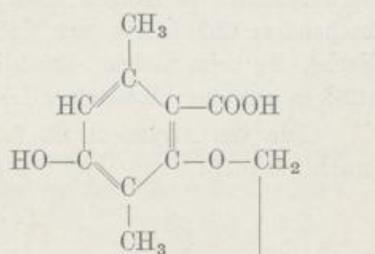
Durch Kochen mit Barytwasser entsteht Methylalkohol, Atranorinsäure, β -Orcin¹⁾, Kohlensäure und etwas Harz.

Atranorinsäure kann durch Kochen mit Alkohol weiter zerlegt werden in Kohlensäure, Physciol und β -Orcin.

Beim Kochen mit Alkohol wird aus Atranorin Hämatomm-säureester gebildet. Für die Konstitution dieser Spaltungsprodukte sind folgende Formeln aufgestellt worden:

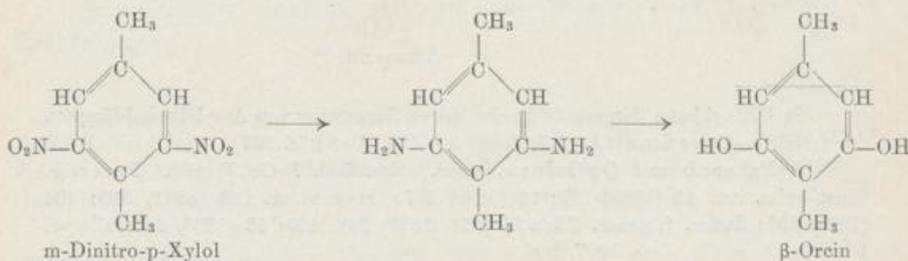


Atrarsäure
(Physcianin, Ceratophyllin)
(β -Orcinolkarbonsäureester)
(β -Orcinkarbonsäureester)
(Schmpkt. 143°)



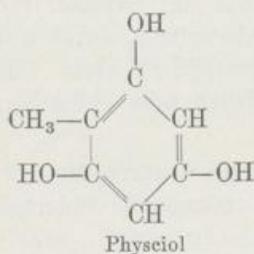
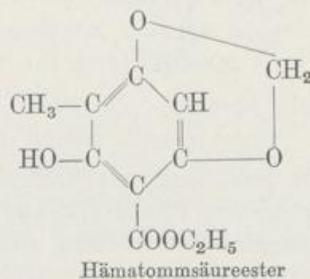
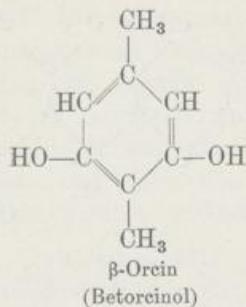
Atranorinsäure

¹⁾ β -Orcin ist aus m-Dinitro-p-Xylol synthetisch erhältlich (Kostanecki, B. 19 (1886) 2321):



m-Dinitro-p-Xylol

β -Orcin



Radix Gentianae.

Gentiana lutea L. — Gentianaceae — Gentianoideae — Gentianeae
 Bestandteile: Gentsin, Gentiopikrin, Gentiin, Gentiamarin,
 Gentianose¹⁾, fettes Öl.

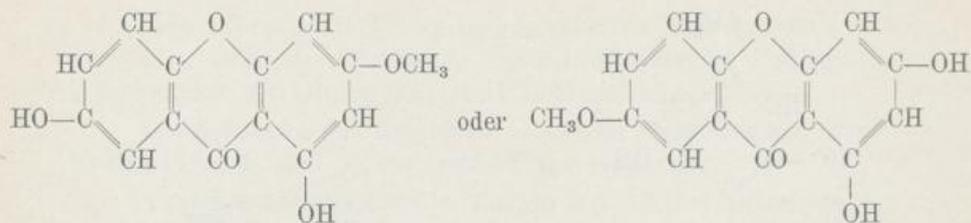
¹⁾ *Gentsin*²⁾, C₁₄H₁₀O₅ (Gentianin, Gentianasäure), bildet lange, blaßgelbe, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln, die bei 267° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und in Ather. In Alkalien löst es sich mit goldgelber Farbe.

Gentsin ist der Monomethyläther eines Trioxyxanthons (s. S. 274), seine Konstitution entspricht einer der nachstehenden Formeln:

¹⁾ In der frischen Wurzel ist neben Gentianose auch Rohrzucker enthalten. (Bourquelot und Hérissey, Compt. rend. 131 (1900) 750.) Über das Gentiambitter siehe Kromeyer, Arch. d. Pharm. [2] 109 (1862) 27.

²⁾ Henry und Caventon, Journ. de Pharm. 7 (1821) 173. Tromsdorff, A. 21 (1837) 134. Leconte, A. 25 (1838) 200. Baumert, A. 62 (1847) 106. Hlasiwetz und Habermann, A. 175 (1875) 63; 180 (1876) 343. Kostanecki, Monatsh. f. Chem. 12 (1891) 205. Kostanecki und Schmidt, Monatsh. f. Chem. 12 (1891) 318. Tambor, Dissert., Bern 1894.

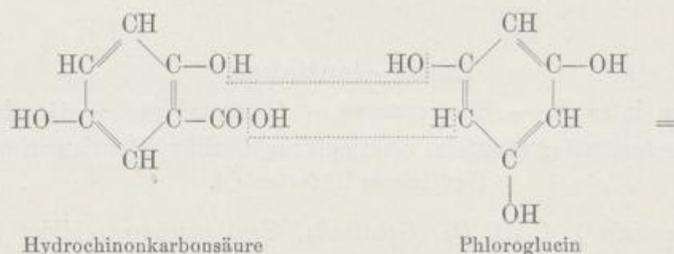
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.



Gentisin

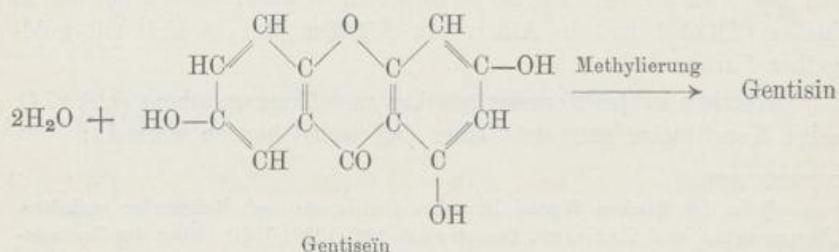
Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus Gentisin Hydrochinonkarbonsäure (Gentisinsäure) und Phloroglucin, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird Gentisin entmethyliert unter Bildung von Gentisein, das in strohgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 315° kristallisiert.

Synthetisch ist Gentisin dargestellt worden¹⁾ durch Methylieren des, durch Destillation von Hydrochinonkarbonsäure und Phloroglucin mit Essigsäureanhydrid gewonnenen, Gentiseins²⁾:



Hydrochinonkarbonsäure

Phloroglucin



Gentisein

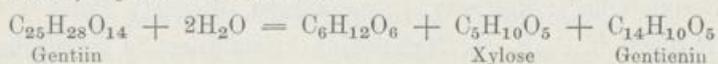
¹⁾ Kostanecki und Tambor, Monatsh. f. Chem. 15 (1894) 1.

²⁾ Bei der Methylierung wird nach den Beobachtungen von Kostanecki und Dreher (B. 26 (1893) 78) das dem Karbonyl benachbarte Hydroxyl nicht methyliert.

— *Gentiopikrin*¹⁾ kristallisiert in orthorhombischen Prismen. Es ist linksdrehend, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reduziert Fehlingsche Lösung und Ferrisalze. Konzentrierte Schwefelsäure färbt ein Gemisch von Gentiopikrin und Ammoniummolybdat blau. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Gentiopikrin sehr langsam in Glukose und einen, dem Saliretin analogen, braunen Körper. Durch Emulsin wird es in Glukose und Gentiogenin zerlegt.

Gentiogenin²⁾, C₁₀H₁₀O₄(?), stellt mikroskopische nicht bitter schmeckende Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser schwer, in Äther gar nicht und in Essigäther nur wenig lösen. Wird eine Spur Gentiogenin in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach wenigen Augenblicken einige Tropfen Wasser zugesetzt, so entsteht eine intensiv blaue Färbung, die auf weiteren Wasserzusatz wieder verschwindet.

*Gentiin*³⁾, C₂₅H₂₈O₁₄, schmilzt bei 274°. Durch 15 stündiges Erhitzen mit 4% iger Schwefelsäure im Rohr auf 100° wird es zerlegt in Glukose, Xylose und Gentiinin:



Gentiinin, C₁₄H₁₀O₅, bildet schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 225°.

*Gentiamarin*⁴⁾ bildet ein amorphes Pulver von sehr unangenehm bitterem Geschmack, welches sich in Wasser und absolutem Alkohol in allen Verhältnissen löst. Durch Emulsin oder 4% ige Schwefelsäure wird es zerlegt in Glukose und einen amorphen, kastanienbraunen, unlöslichen Körper.

— *Gentianose*⁵⁾, C₁₈H₃₂O₁₆, bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Blättchen, welche bei 207—209° schmelzen. Die Lösung ist rechtsdrehend, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und vergärt mit Hefe. Durch Emulsin und durch Diastase wird sie nicht verändert. Gentianose

¹⁾ Tanret, Jahresb. d. Pharm. 40 (1905) 386.

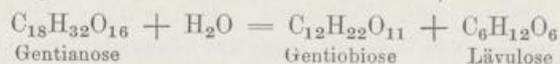
²⁾ Hérissey, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 22 (1905) 249.

³⁾ Tanret, Compt. rend. 141 (1905) 263; Jahresb. d. Pharm. 41 (1906) 325; Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 22 (1905) 454.

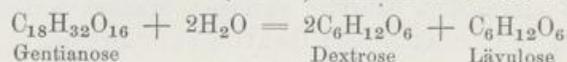
⁴⁾ Tanret, Jahresb. d. Pharm. 40 (1905) 388.

⁵⁾ A. Meyer, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 6 135; Jahresb. d. Chem. 1882 1129. Bourquelot und Nardin, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 7 (1898) 289, 369. Bourquelot und Hérissey, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 13 (1901) 305; 16 (1902) 513.

wird als Hexatriose betrachtet, durch verdünnte Schwefelsäure (2:1000) wird sie zerlegt in Lävulose und Gentiobiase,



durch stärkere Schwefelsäure (3:100) entsteht Dextrose und Lävulose:



Gentiobiase¹⁾, C₁₂H₂₂O₁₁, kristallisiert aus Methylalkohol mit zwei Molekülen Methylalkohol, aus Äthylalkohol kristallisiert sie wasserfrei in langen weißen, bitter schmeckenden Prismen vom Schmelzpunkt 190—195°. Gentiobiase ist schwach rechtsdrehend, reduziert Fehlingsche Lösung und wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in zwei Moleküle Dextrose zerlegt.

Kamala.

Mallotus philippinensis Müll. Arg. Euphorbiaceae — Acalyphaeae.

Bestandteile²⁾: Rottlerin, Homorottlerin, Wachs³⁾, Harze⁴⁾.

— *Rottlerin*⁵⁾, C₃₃H₃₀O₉ (Mallotoxin), kristallisiert in lachsfarbenen Tafeln, welche bei 199—200°⁶⁾ schmelzen und sich leicht in Äther, Chloroform, Alkohol, Benzol, Essigäther, schwerer in Eisessig lösen. Mit Natrium, Baryum und Silber bildet es Salze. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht o- und p-Nitrozimmtsäure und p-Nitrobenzoësäure. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd liefert Rottlerin Benzoësäure und Zimmtsäure; bei der Aufspaltung mit Kalihydrat bzw. Natronhydrat bei Gegenwart von naszierendem Wasserstoff wird Methylphloroglucin, Dimethylphloroglucin und Trimethylphloroglucin gebildet. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß im Rottlerin vielleicht der Atomkomplex

¹⁾ Bourquelot und Hérissey, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] 16 (1902) 417.

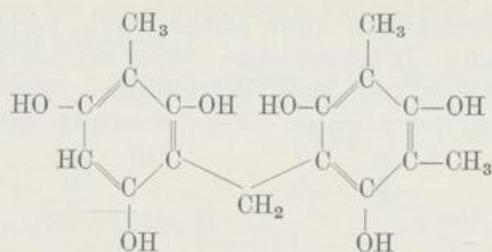
²⁾ Anderson, Jahresb. d. Chem. 1855, 669. Leube, Jahresb. d. Chem. 1860, 562. Oettingen, Dissert., Petersburg 1862. Jawein, B. 20 (1887) 182, Perkin, Journ. chem. Soc. 63 (1893) 967; 67 (1895) 230. Bartolotti, Gaz. chimic. ital. 24 (1894) 4. Telle, Dissert., Leipzig 1906. Herrmann, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 572.

³⁾ Das Wachs, C₂₈H₅₄O₂, ist vielleicht Cerotinsäure-Cetylester.

⁴⁾ Die Harze, von denen das eine bei 110°, das andere bei 150° schmilzt, liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure p-Nitrobenzoësäure.

⁵⁾ Das Isorottlerin von Perkin hat sich als identisch mit Rottlerin erwiesen.

⁶⁾ Nach Telle, l. c., bei 203—204°.



vorhanden ist¹⁾. Außer den Methylphloroglucinen entsteht bei der Alkali-Spaltung des Rottlerins Essigsäure und ein harzartiger Körper, aus dem durch vorsichtige Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd eine farblose, in Nadeln vom Schmelzpunkt 184° kristallisierende Säure, C₁₇H₁₆O₄, erhalten werden kann²⁾.

Homorottlerin, C₂₃H₃₆O₉, bildet glänzende hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193°. Es ist in Toluol, Chloroform und Eisessig schwerer löslich als Rottlerin.

Lignum Chlorophorae tinctoriae.

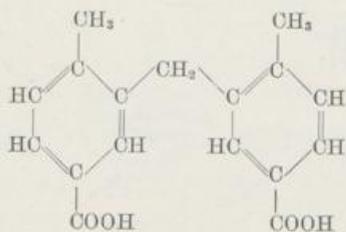
Chlorophora tinctoria (L.), Gaud. (*Maclura tinctoria* D. Don.). —
Moraceae — Moroideae — Broussonetieae.

Bestandteile: Morin, Maclurin.

— *Morin*³⁾, C₁₅H₁₀O₇ + 2H₂O, bildet glänzende, farblose, schwach bitter schmeckende Nadeln, welche wasserfrei bei 290° schmelzen.

¹⁾ Telle, l. c. 31.

²⁾ Herrmann, Arch. d. Pharm. **245** (1907) 584 betrachtet diese Säure als eine dimethylierte Dikarbonsäure und zieht für dieselbe die Konstitution

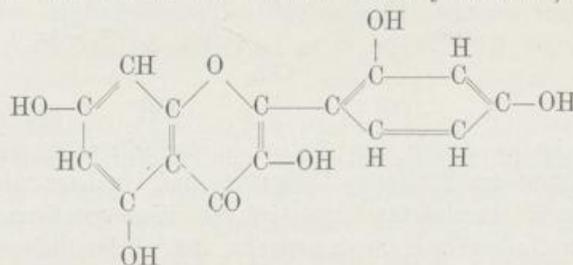


in Betracht.

³⁾ Chevreul, Journ. chim. méd. **6** (1830) 158. Benedikt und Hazura, Monatsh. f. Chem. **5** (1884) 165, 667. Benedikt, **B. 8** (1875) 606. Hlasiwetz und Pfaundler, **A. 127** (1863) 351; Jahresb. 1864, 556. Loewe, Zeitsch. f. analyt. Ch. **14** (1875) 117. Perkin und Pate, Journ. chem. Soc. **67** (1895) 649. Perkin und Bablich, Journ. chem. Soc. **69** (1896) 792. Herzig, Monatsh. f. Chem. **18** (1898) 700.

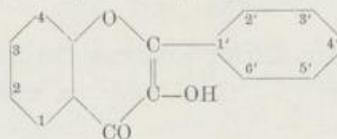
Morin ist auch im Holze von *Artocarpus integrifolia* aufgefunden worden.

Es ist in Wasser und in Äther schwer löslich, leichter in Alkohol und in Essigsäure. In Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe, die Lösung zeigt stark bläulich-grüne Fluorescenz. Morin besitzt die Konstitution eines 1-3-2'-4'-Tetraoxyflavonols¹⁾:

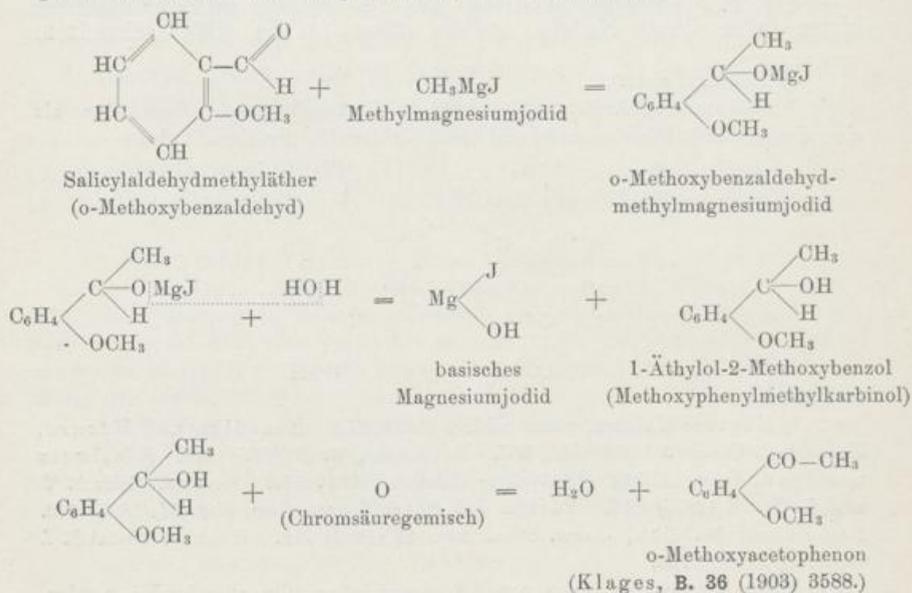


Morin
(1-3-2'-4'-Tetraoxyflavonol)

¹⁾ Flavonol ist das im Pyronkern hydroxylierte Flavon:

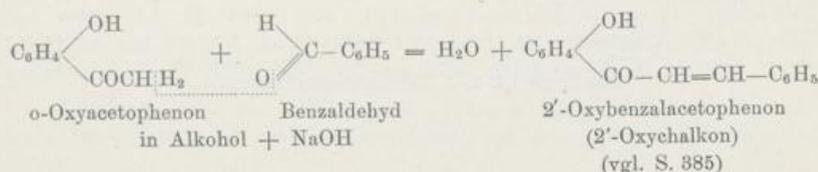
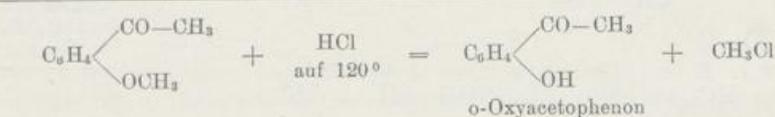
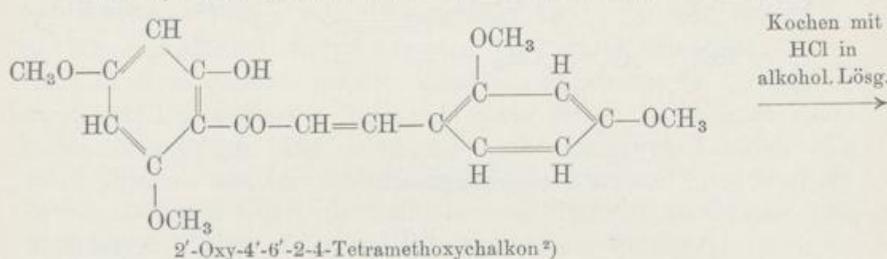


Die Synthese des Flavonols (vgl. S. 385), der Grundsubstanz verschiedener gelber Pflanzenfarbstoffe, erfolgt nach folgenden Reaktionen:

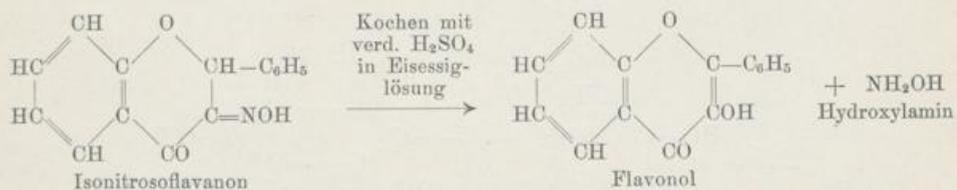
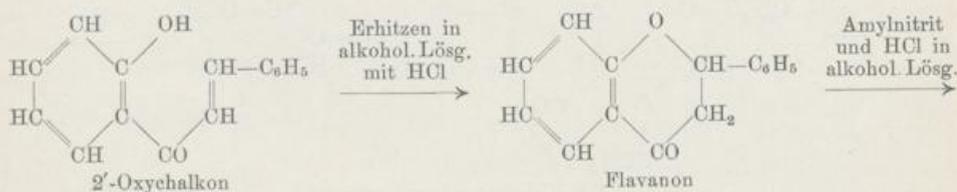


Es liefert bei der Kalischmelze Phloroglucin und β -Resorcylsäure (2-4-Dioxybenzoesäure).

Die Synthese ist auf folgendem Wege durchgeführt worden¹⁾:



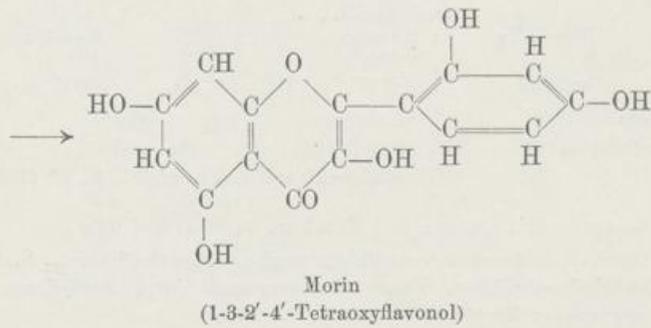
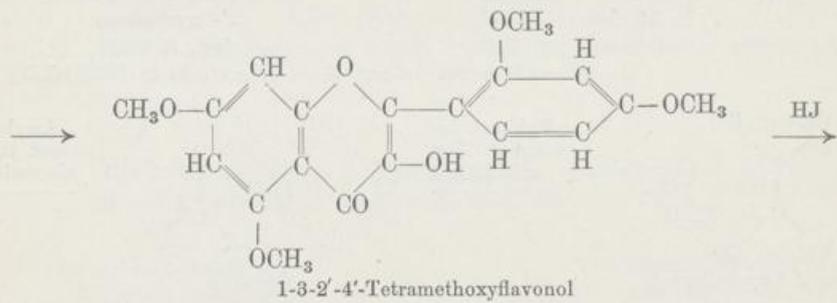
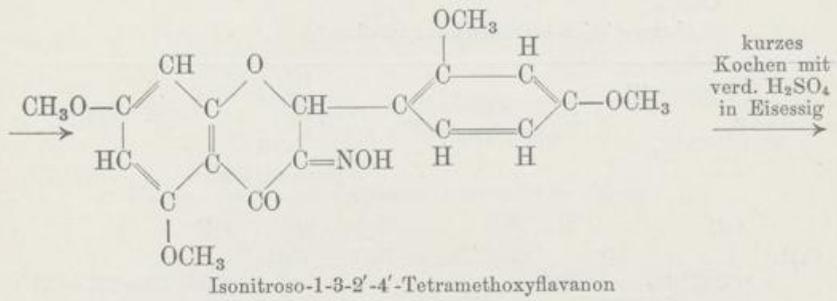
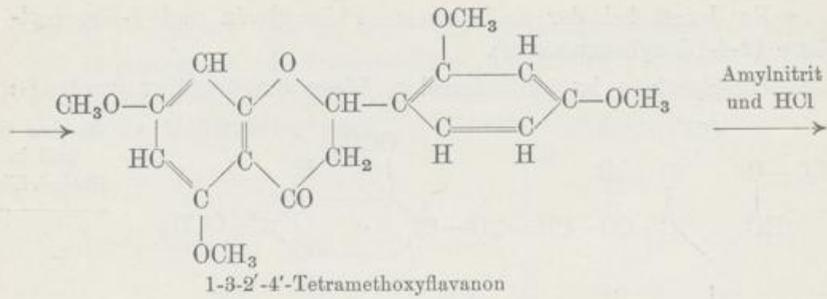
(Feuerstein und Kostanecki, B. 31 (1898) 715.)



(Kostanecki und Szabrański, B. 37 (1904) 2634, 2819.)

¹⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. 39 (1906) 625.

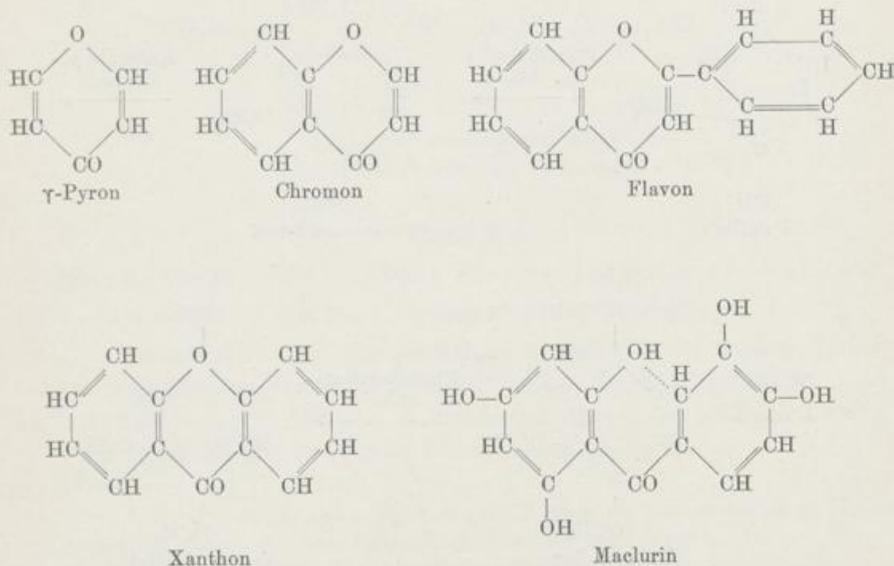
²⁾ Durch Kondensation von Phloracetophenondimethyläther (s. S. 433) und Resorcylaldehyddimethyläther. Dieser wird dargestellt durch Methylieren des aus Resorein gewonnenen Resorcylaldehydes (s. S. 422).

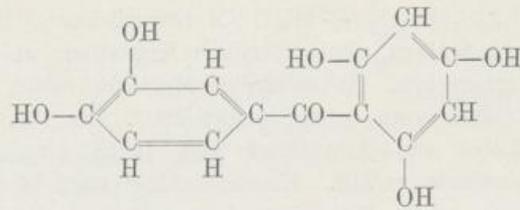


— *Maclurin*¹⁾, $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ (Moringersäure), kristallisiert aus Wasser in blaßgelben, säulenförmigen Kristallen, welche süßlich adstringierend schmecken. Wasserfreies Maclurin bildet ein gelbes kristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 200°. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther und wird durch Alkaloide, Leimlösung und Albuminate gefällt. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung einen grünlich-schwarzen, Bleiacetat einen gelben, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Bei energischer Einwirkung von Alkalien oder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° wird Maclurin aufgespalten und liefert als Spaltungsprodukte Protocatechusäure und Phloroglucin. Seine Konstitution entspricht der Formel²⁾:

¹⁾ Wagner, Journ. f. prakt. Chem. 51 (1850) 82; 52 (1851) 449. Hlasiwetz und Pfaundler, Journ. f. prakt. Chem. 90 (1863) 445; 94 (1865) 65; A. 127 (1863) 352. Löwe, Zeitsch. f. analyt. Chem. 14 (1875) 118. Bedford und Perkin, Journ. chem. Soc. 67 (1895) 933. Perkin Journ. chem. Soc. 71 (1897) 186. Ciamician und Silber, B. 27 (1894) 423, 1628; 28 (1895) 1393. König und Kostanecki, B. 27 (1894) 1996. Kostanecki und Lampe, B. 39 (1906) 4014.

²⁾ Dadurch, daß das Maclurin als geöffnetes Xanthon-Derivat aufgefaßt werden kann, ist ein gewisser Zusammenhang mit den γ -Pyron-Derivaten erkennbar:





Maclurin
2-4-6-3'-4'-Pentaoxybenzophenon

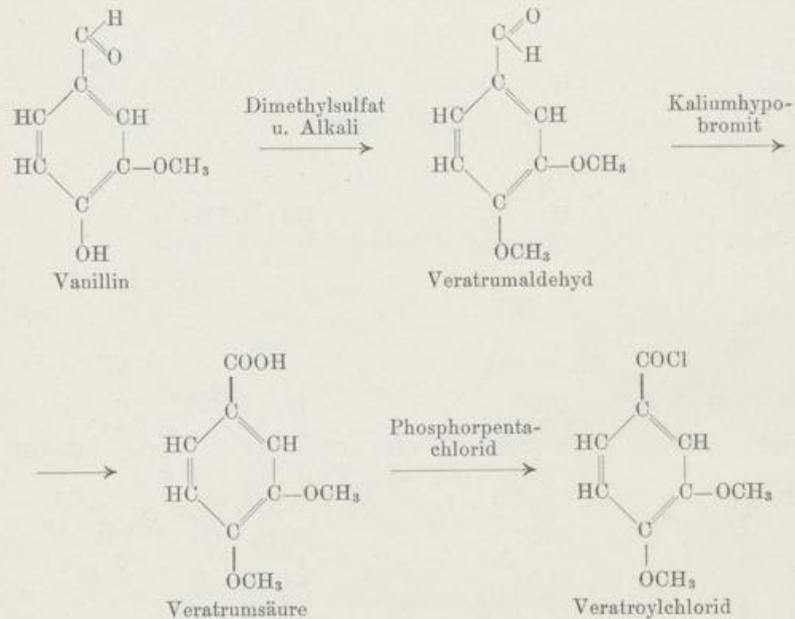
Durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Kalihydrat wird Maclurin in Maclurinpentamethyläther, weiße Blätter vom Schmelzpunkt 157°, übergeführt¹⁾.

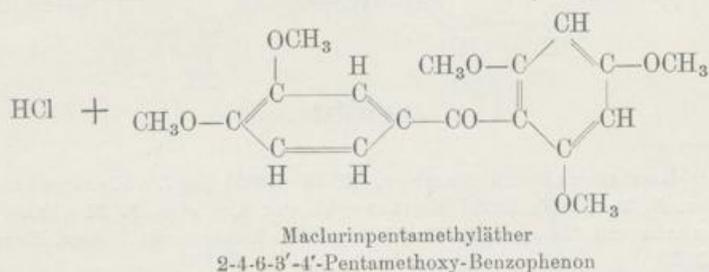
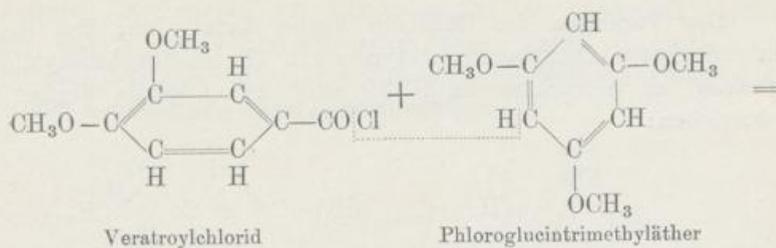
Synthetisch²⁾ kann dieser Äther dargestellt werden durch Einwirkung von Veratroylchlorid³⁾ auf Phloroglucintrimethyläther (s. S. 426) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:

1) Kostanecki und Lampe, B. 39 (1906) 4015.

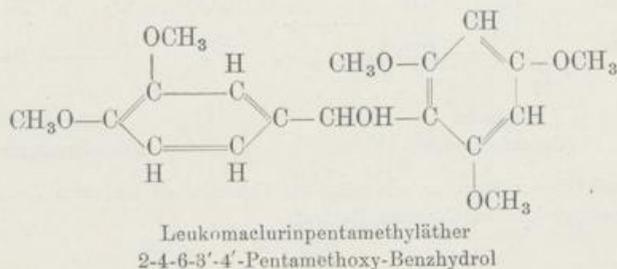
2) Kostanecki und Tambor, B. 39 (1906) 4022.

3) Veratroylchlorid kann folgendermaßen dargestellt werden:





Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub geht der Maclurinpentamethyläther über in die Leuko-Verbindung (vgl. S. 476).



Catechu.

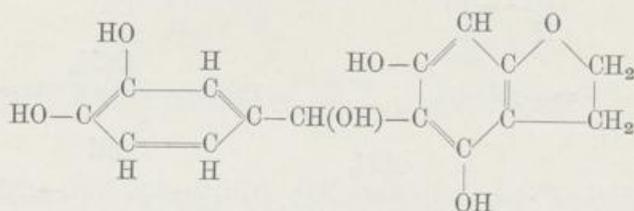
Acacia Catechu Willd., A. Suma Kurz. — Leguminosae — Acaciae.

Bestandteile: Catechin, Catechugerbsäure, Quercetin (s. S. 483).

— Catechin¹⁾, C₁₅H₁₄O₆ + 4H₂O, kristallisiert in weißen, feinen seidenglänzenden Nadeln, welche lufttrocken bei 217° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün bis schwarzgrün gefärbt.

¹⁾ Nees van Esenbeck, A. 1 (1832) 243. Lit. Zusammenstellung siehe Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Ob alle Catechine (Gambir, Kino) miteinander identisch sind, bleibt noch festzustellen.

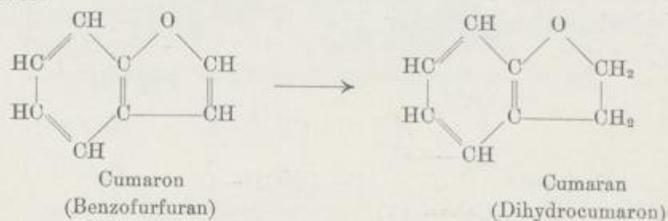
Das Verhalten des Catechins deutet darauf hin, daß es als ein reduziertes Dioxybenzoyldioxycumaran (Leukodioxybenzoyldioxycumaran) zu betrachten ist¹⁾. Es wird ihm folgende Formel zugeschrieben:



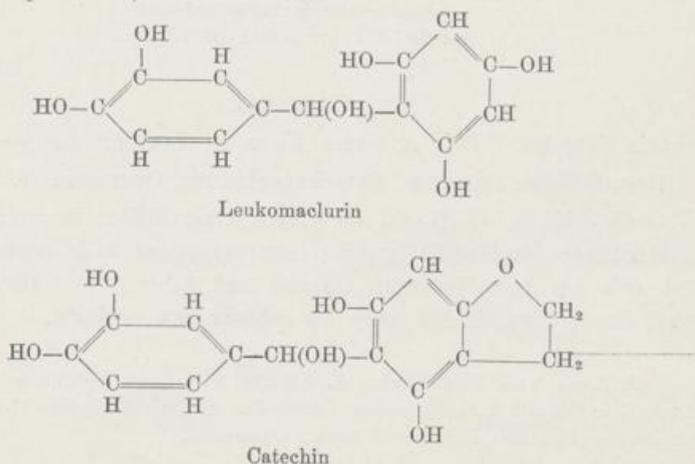
Catechin²⁾

¹⁾ Kostanecki und Tambor, B. 35 (1902) 1867. Karnowski und Tambor, B. 35 (1902) 2408. Kostanecki und Krembs, B. 35 (1902) 2410. Kostanecki und Lampe, B. 39 (1906) 4007. Kostanecki, Chem. Zeitg. 32 (1908) 302.

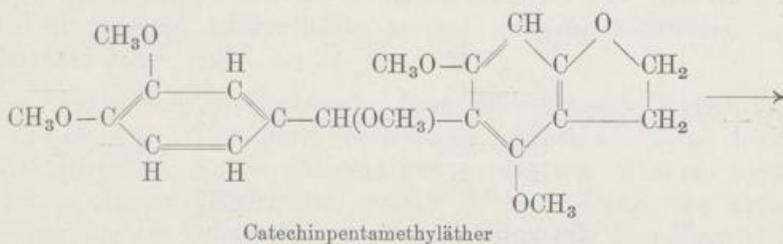
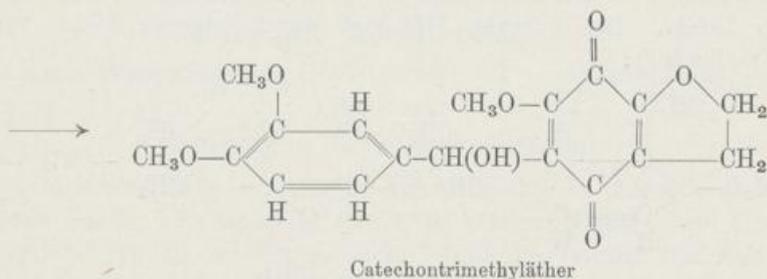
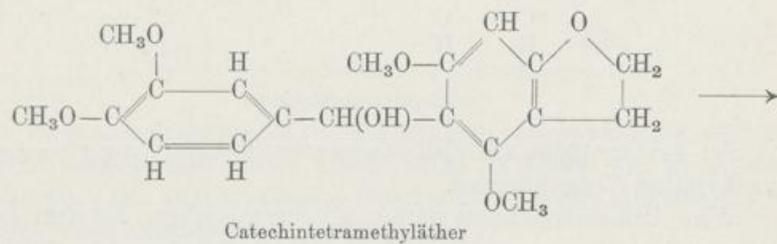
Cumaran entsteht aus Cumaron (s. S. 390) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol:



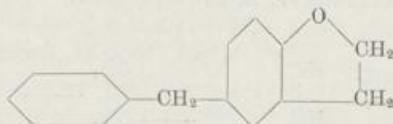
²⁾ Nach dieser Struktur erscheint das Catechin als ein, dem Leukomaclurin (s. S. 475) entsprechendes, Cumaran-Derivat:



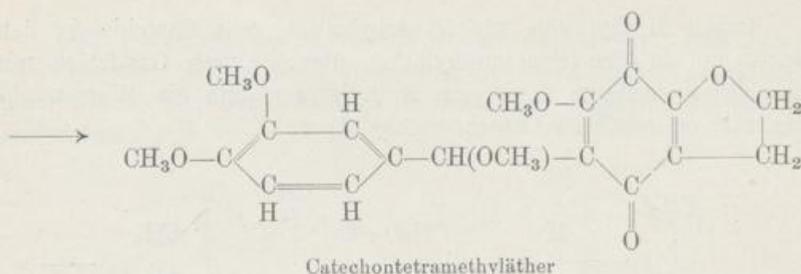
Durch Methylieren mit Dimethylsulfat geht Catechin in den Tetra- und in den Pentamethyläther über. Durch Oxydation mit Chromsäure verlieren diese eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom und es entstehen Catechonmethyläther:



Für das dem Catechin wahrscheinlich zugrunde liegende Gerüst

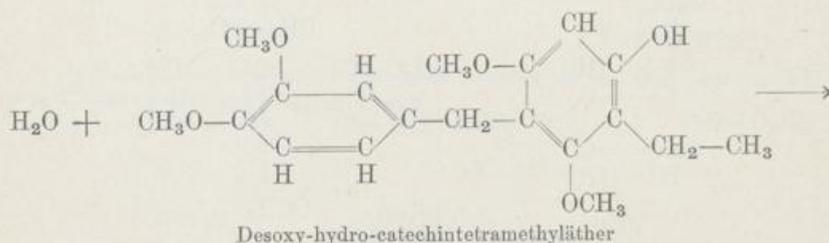
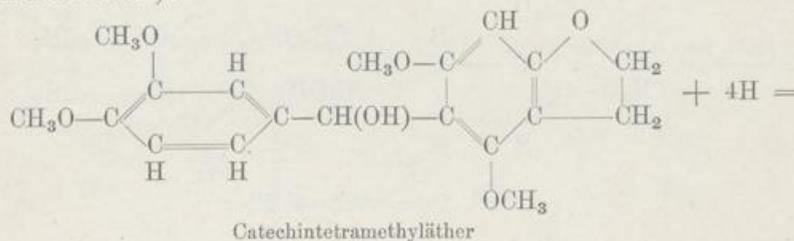


soll der Name Depsan vorgeschlagen werden (mündliche Mitteilung von Prof. v. Kostanecki).



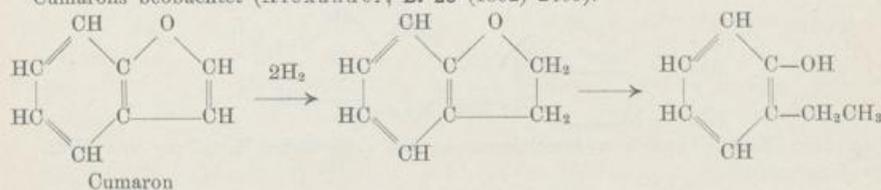
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert der Catechontetramethyläther Veratrumsäure.

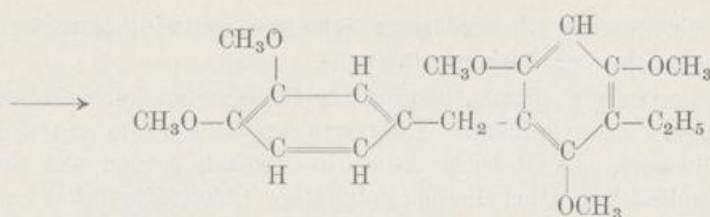
Wird Catechontetramethyläther mit metallischem Natrium und Alkohol reduziert, so entsteht ein, in Alkali lösliches, Öl, welches beim Methylieren mit Dimethylsulfat einen kristallisierbaren Methyläther liefert. Der Vorgang läßt sich durch folgende Bilder veranschaulichen ¹⁾:



¹⁾ Kostanecki und Lampe, **B. 40** (1907) 720.

Die Aufspaltung des Cumarinringes wurde auch bei der Reduktion des Cumarons beobachtet (Alexander, **B. 25** (1892) 2409).





2-4-6-3'-4'-Pentamethoxy-3-äthylidiphenylmethan

— *Catechugerbsäure*¹⁾ bildet eine rötliche, amorphe, stark adstringierend schmeckende Masse, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist. Die wäßrige Lösung fällt Leimlösung und gibt mit Eisenchlorid einen dunkelgrünen Niederschlag.

Lignum Rhois cotini²⁾.

Cotinus Coggygia Scop. (*Rhus cotinus L.*) — Anacardiaceae — Rhoideae.

Bestandteile: Fustintannid, Gerbsäure.

— *Fustintannid*³⁾, kristallisiert aus Essigäther in langen, gelblich-weißen Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Über 200° erhitzt, zersetzt es sich. Wird die Lösung von Fustintannid in heißem Eisessig mit Wasser versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit Fustin als weiße kristallinische Masse aus. Die Mutterlauge nimmt dabei braune Farbe an und gibt die Reaktionen der Sumachgerbsäure.

— Fustin stellt gelblich-weiße, feine silberglänzende Nadeln dar, welche bei 218—219° (unter Zersetzung) schmelzen. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien, wenig löslich in Äther. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung eine grüne Färbung, die auf Zusatz sehr verdünnter Sodalösung über Blauviolett in Rot übergeht. Mit Bleiacetat, Kupferacetat und Zinnchlorür entstehen gelbe, in Essigsäure lösliche Niederschläge.

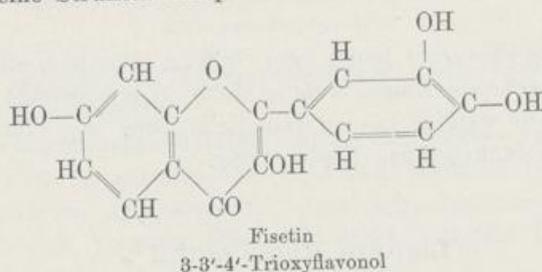
¹⁾ Vgl. Rupe, *Chemie d. natürl. Farbstoffe*, S. 306. Schmidt, *Ausführliches Lehrbuch d. pharm. Chemie*, II (1901) 1294.

²⁾ Das Holz wird unter dem Namen Fisetholz, Fustik als Färbematerial benutzt, das sog. „Cotinin“ ist ein Extrakt des Fisetholzes.

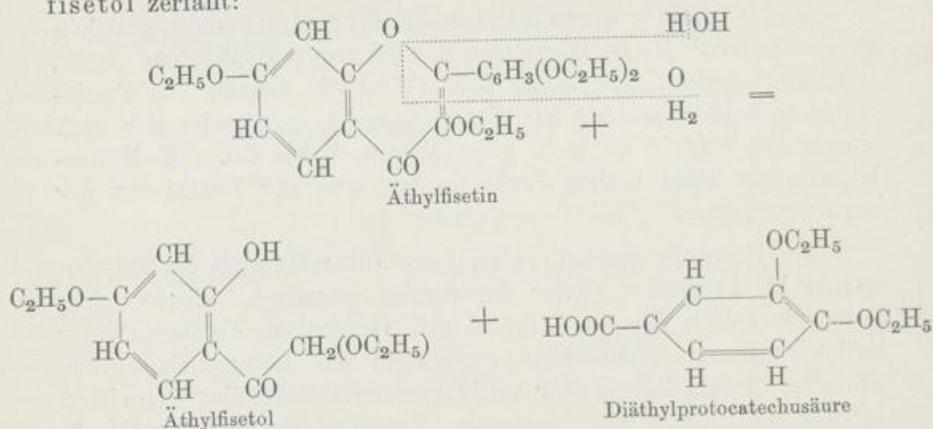
³⁾ Chevreul, *Lecons d. chimie appliquées à la teinture II*, p. 150. Schmid, *B.* 19 (1886) 1734.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zerlegt in Fisetin und in eine Zuckerart¹⁾.

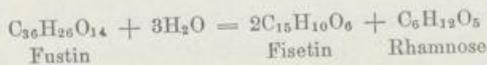
Fisetin²⁾, C₁₅H₁₀O₆, bildet blaßgelbe Nadeln, welche bei 360° schmelzen. Aus verdünnter Essigsäure kristallisiert es mit 6 Mol. Kristallwasser. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform und in kaltem Wasser. Seine Struktur entspricht der Formel:



Durch Äthylierung entsteht Tetraäthylfisetin, das beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Diäthylprotocatechusäure und in Äthylfisetol zerfällt:

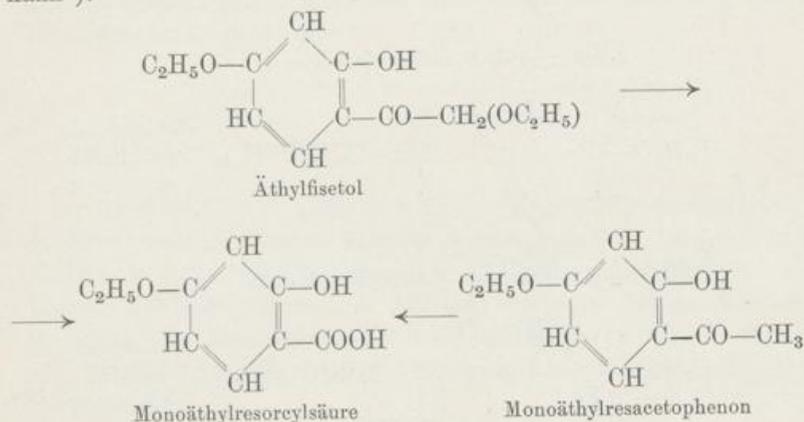


¹⁾ Die Natur des Zuckers ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Perkin (Journ. Chem. Soc. 71 (1897) 1135), welcher Fustin aus Rhus rhodantha dargestellt hat, erteilt dem Fustin die Zusammensetzung C₃₆H₂₆O₁₄ und formuliert die Spaltung:

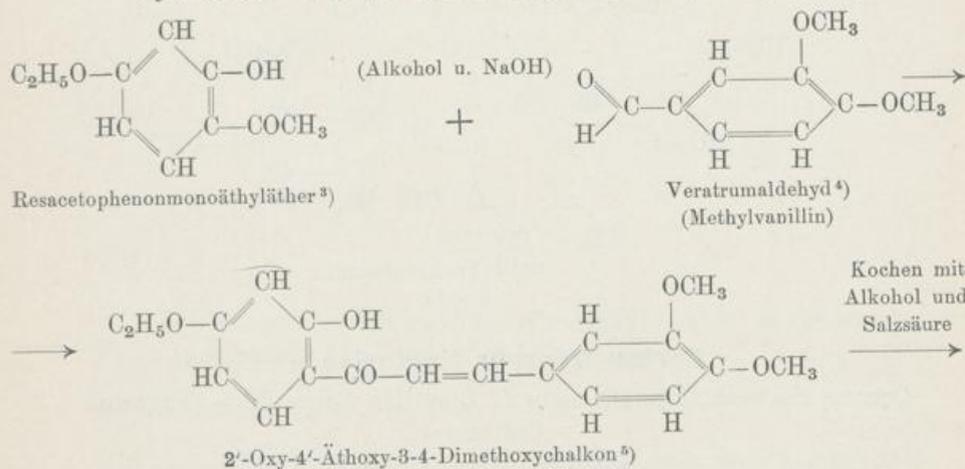


²⁾ Herzig, Monatshefte f. Chemie 12 (1891) 178; 14 (1893) 39; 15 (1894) 688; 17 (1896) 421.

Äthylfisetol geht durch Oxydation über in Monoäthylresorcyssäure, die auch synthetisch, durch Oxydation von Monoäthylresacetophenon oder durch Äthylierung der β -Resorcyssäure, gewonnen werden kann¹⁾:



Synthetisch wurde Fisetin auf folgendem Wege dargestellt²⁾:



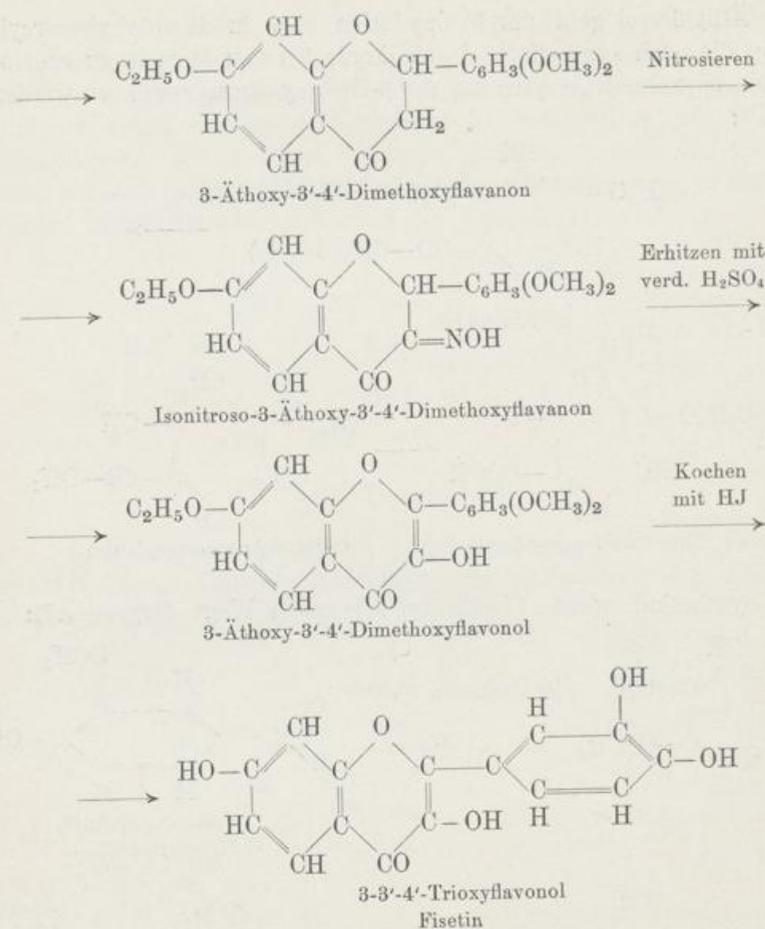
¹⁾ Kostanecki und Tambor, **B. 28** (1895) 2302.

²⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, **B. 37** (1904) 784. Nitkowski, Dissert. Bern 1907.

³⁾ Kostanecki und Tambor, **B. 28** (1895) 2305. Gregor, *Monatsh. f. Chemie* **15** (1894) 437. Vgl. S. 277.

⁴⁾ Vgl. Anmerkung Seite 474.

⁵⁾ Kostanecki und Różycki, **B. 32** (1899) 2257.



Cortex Quercus tinctoriae¹⁾.

Quercus tinctoria Miqu. (*Q. nigra* L. *Q. citrina* Bancroft.) — Fagaceae
— Castaneae.

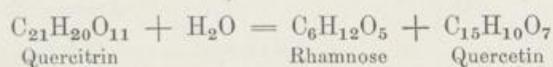
Bestandteile: Quercitrin.

Quercitrin²⁾, C₂₁H₂₀O₁₁ + 2H₂O, kristallisiert aus siedendem Wasser in bitter schmeckenden, hellgelben Nadeln oder gestreckten

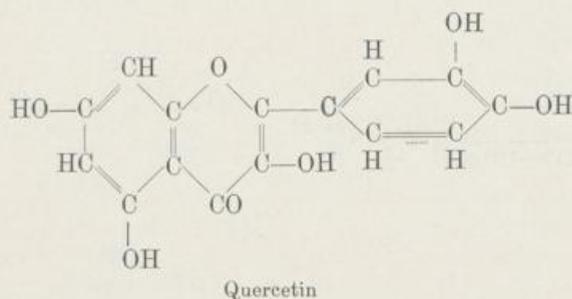
¹⁾ Die Rinde dient unter dem Namen „Quercitron“ als Färbemittel.

²⁾ Rigaud, A. 90 (1854) 283. Bolley, A. 37 (1841) 101; 115 (1860) 57. Hlasiwetz, A. 96 (1855) 123; 112 (1859) 96; 127 (1863) 263. Zwenger und Dronke, A. Suppl. I (1862) 257. Liebermann und Hamburger, B. 12 (1879)

Blättchen, welche wasserfrei bei 168° schmelzen. Es ist schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und in Alkalien. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft braun. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder mit Wasser auf 110° wird es gespalten in Rhamnose und Quercetin¹⁾:



Quercetin²⁾, C₁₅H₁₀O₇ + 2H₂O (Meletin, Quercetinsäure), kristallisiert aus verdünntem Alkohol in zitronengelben, seidenglänzenden Nadeln, welche, wasserfrei, bei 313—314° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Alkohol, wenig in heißem Wasser und in Äther. In Alkalien ist es mit goldgelber Farbe löslich. Es besitzt die Konstitution eines 1-3-3'-4'-Tetraoxyflavonols entsprechend dem Formelbild:

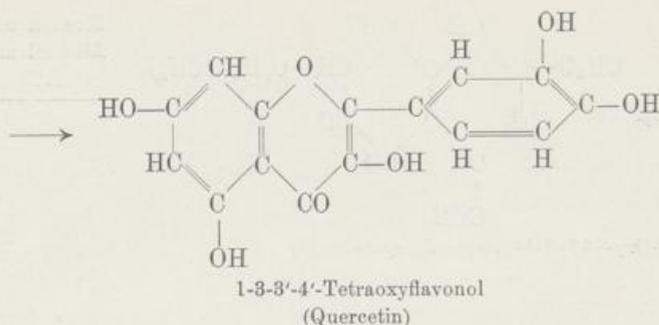


Bei energischer Einwirkung von Alkalien wird es zerlegt in Protocatechusäure, Phloroglucin und Glykolsäure:

1178. Liebermann, *B.* 17 (1884) 1680. Schunck, *Journ. chem. Soc.* 53 (1888) 264. Herzig, *Monatsh. f. Chemie* 5 (1884) 72; 6 (1885) 877; 9 (1888) 537; 14 (1893) 53. Wachs, *Dissert. Dorpat* 1893, *Chem. Centralbl.* 1894, I, 50.

¹⁾ Durch Auskochen der Quercitronrinde mit alkalischem Wasser und Kochen des Auszuges mit Säuren wird „Flavin“ dargestellt. Es enthält das durch Spaltung des Glykosides entstandene Quercetin.

²⁾ Quercetin ist sowohl frei als in Verbindung mit Zuckerarten in zahlreichen Pflanzen aufgefunden worden (vgl. Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, II, 516). Perkin und Pate, *Journ. chem. soc.* 1895, 647. Kostanecki, *B.* 28 (1895) 2302.



Fructus Rhamni Persici.

Rhamnus infectoria L.¹⁾. — Rhamnaceae — Rhamneae.

Bestandteile²⁾: Xanthorhamnin, Rhamnetin, Rhamnazin, Quercitrin (s. S. 482).

— Xanthorhamnin³⁾, C₃₄H₄₂O₂₀ (?), (α-Xanthorhamnin, Rhamnin, Rhamnegin) kristallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln, welche zwei Moleküle Kristallalkohol enthalten, die bei 120—130° entweichen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, nahezu unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Xanthorhamnin reduziert Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Beim längeren Erhitzen der wäßrigen Lösung auf 50° geht es in β-Xanthorhamnin über, das sich als schwer löslicher, gelber kristallinischer Niederschlag ausscheidet.

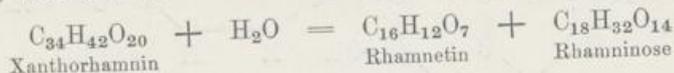
¹⁾ Als Gelbbeeren werden auch die Früchte anderer Rhamnus-Arten wie Rh. tinctoria, Rh. saxatilis, Rh. amygdalina, Rh. oleoides zu Färbereizwecken verwendet.

²⁾ Kane, Phil. Mag. 23, 3; Journ. f. prakt. Chemie 29 (1843) 481. Gelatly, Chem. Centralbl. 1858, 477.

³⁾ Kane, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1843) 481. Gelatly, Chem. Centralblatt 1858, 477. Bolley, A. 115 (1860) 54. Schützenberger, Ann. chim. phys. [4] 15 (1868) 118. Liebermann und Hörmann, A. 196 (1879) 307. Ch. und G. Tanret, Bull. soc. chim. [3] 21 (1899) 1065, 1073.

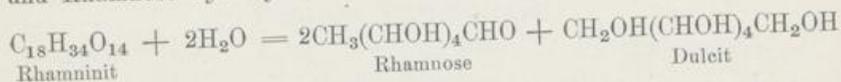
Xanthorhamnin ist in den Früchten verschiedener Rhamnus-Arten nachgewiesen worden und soll nach Leprince (Compt. rend. 115 (1892) 474) auch in der Rinde von Rhamnus Purshiana enthalten sein. Nach Untersuchungen von Tschirch und Polacco (Arch. d. Pharm. 238 (1900) 459) enthalten die Früchte von Rhamnus cathartica kein Xanthorhamnin, dagegen Rhamnocitrin (Schmelzpunkt 221—222°), Rhamnolutin, C₁₅H₁₀O₈ (Schmelzpunkt über 260°), Rhamno-chrysin (Schmelzpunkt 225—226°), über deren Konstitution nichts bekannt ist, ferner ein, mit Frangula-Emodin (s. S. 443) identisches, Emodin.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Xanthorhamnin zerlegt in Rhamnetin (s. unten) und Rhamninose, eine Diose, welche weiter in Rhamnose und Galaktose zerfällt:



Rhamninose¹⁾, C₁₈H₃₂O₁₄, ist eine linksdrehende, zuckerartig schmeckende Masse. Sie kann erhalten werden durch Einwirkung eines in *Rhamnus infectoria* enthaltenen, durch Auslaugen mit Wasser gewinnbaren Fermentes (Rhamninase) auf Xanthorhamnin bei 45 bis 70°. Durch Hydrolyse wird die Rhamninose zerlegt in Rhamnose und Galaktose. Durch Bierhefe vergärt sie nicht, Invertin, Emulsin sind ohne Einwirkung, sie bildet kein unlösliches Osazon oder Phenylhydrazon.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam geht die Rhamninose über in Rhamninit, welcher mit verdünnter Schwefelsäure zu Dulcit und Rhamnose hydrolysiert wird:



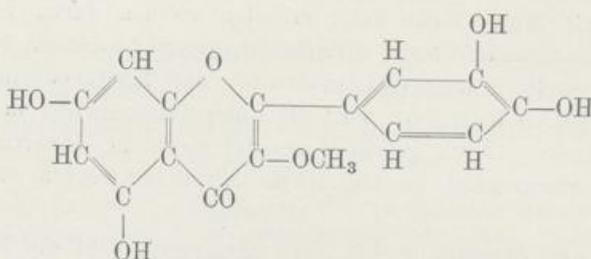
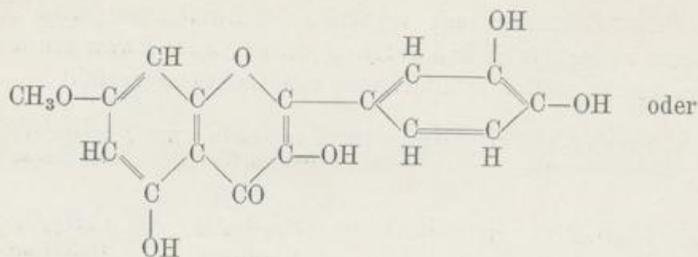
*Rhamnetin*²⁾, C₁₆H₁₂O₇, bildet ein zitronengelbes Pulver das aus Phenol kristallisiert werden kann. Es ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol und Äther.

Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure und Phloroglucin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Jodmethyl und Quercetin (s. S. 483) gebildet; bei der Methylierung entsteht Tetramethylquercetin. Rhamnetin ist daher als Monomethyläther des Quercetins aufzufassen; seine Struktur entspricht einer der beiden nachstehenden Formeln:

¹⁾ Ch. und G. Tanret, Compt. rend. 129 (1899) 725. Bull. soc. chim. [3] 21 (1899) 1065, 1073. Chem. Centralbl. 1899, II 1100; 1900, I 251.

²⁾ Liebermann und Hörmann, A. 196 (1879) 299. Herzig, Monatsh. f. Chem. 6 (1885) 889; 9 (1888) 548; 12 (1891) 175. Smorawski, B. 12 (1879) 1595.

Ein „Isorhamnetin“ ist im Asbarg (*Delphinium zailii*) und im Goldlack (*Cheiranthus Cheirii*) aufgefunden worden. Perkin und Pilgrim, Journ. chem. Soc. 73 (1898) 267. Perkin und Hummel, Journ. chem. Soc. 69 (1896) 1566.



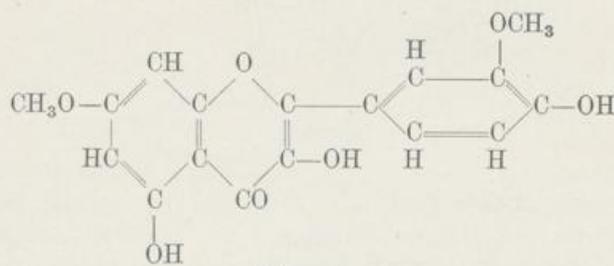
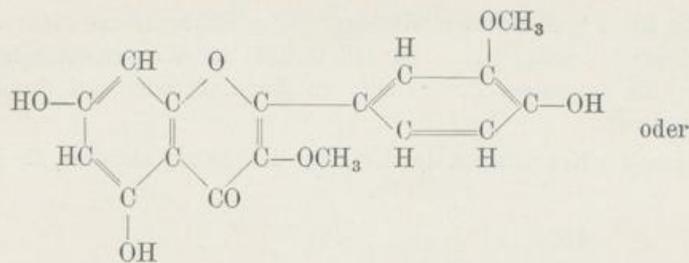
Rhamnetin
(Tetraoxyflavonolmethyläther)

*Rhamnazin*¹⁾, C₁₇H₁₄O₇, ist in den Gelbbeeren in Form eines Glykosides, das bis jetzt noch nicht isoliert werden konnte, enthalten. Es bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215°, welche schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Toluol und in Eisessig sind.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Phloroglucin und Protocatechusäure gebildet, beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Vanillinsäure, Vanillin und ein nicht kristallisierendes Phloroglucin-derivat. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure werden, unter Bildung von Quercetin, zwei Methylgruppen abgespalten.

Bei der Methylierung entsteht Tetramethylquercetin. Für die Struktur des Rhamnazins ist eine der nachstehenden Formeln in Betracht zu ziehen:

¹⁾ Perkin und Geldard, Journ. chem. Soc. 67 (1895) 497. Perkin und Martin, Journ. chem. Soc. 71 (1897) 818.



Rhamnazin
(Tetraoxyflavonoldimethyläther)

Lignum Fernambuci.

Caesalpinia echinata Lam. — Leguminosae — Caesalpinioideae —
Eucaesalpinieae.

Bestandteile: Brasilin¹⁾.

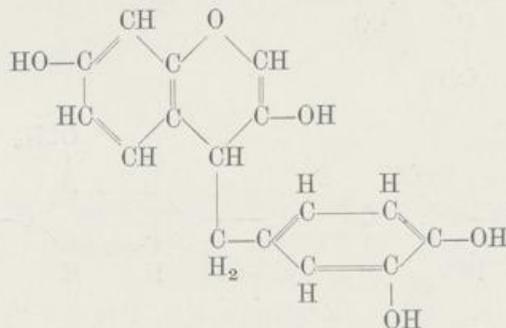
— Brasilin²⁾, C₁₆H₁₄O₅, bildet hellgelbe Kristalle, welche ein Molekül Wasser enthalten oder weiße, seidenglänzende, verfilzte

¹⁾ Möglicherweise ist das Brasilin in der Pflanze als Glykosid enthalten (Rupe, Chemie der natürl. Farbstoffe, S. 125).

²⁾ Chevreul, Ann. chim. [1] 66 (1808) 225. Bolley, Jahresb. d. Chem. 1864, 545. Kopp, B. 6 (1873) 446. Liebermann und Burg, B. 9 (1876) 1883. Wiedemann, B. 17 (1884) 194. Buschka und Erk, B. 17 (1884) 685; 18 (1885) 1142. Dralle, B. 17 (1884) 582. Schall und Dralle, B. 20 (1887) 3365; 21 (1888) 3009; 22 (1889) 1547; 23 (1890) 1430; 25 (1892) 19, 3670; 27 (1894) 527. Herzig, Monatsh. f. Chem. 14 (1893) 56; 15 (1894) 139; 16 (1895) 913; 19 (1898) 742; Chem. Ztg. 29 (1905) 345. Gilbody und Perkin, Proc. Chem. Soc. 15 (1899) 27; 16 (1900) 105; Chem. Centralbl. 1899, I 750; 1900, I 1292. Feuerstein und Kostanecki, B. 32 (1899) 1024. Kostanecki und Lampe, B. 35 (1902) 1667; B. 41 (1908) 1333. Bollina, Kostanecki und Tambor, B. 35 (1902) 1675. Kostanecki und Paul, B. 35 (1902) 2608, 4285. Kostanecki und Lloyd, B. 36 (1903) 2194, 2199. Pritzker, Diss., Bern 1906. Kostanecki, Chem. Zeitg. 32 (1908) 302.

Nadeln mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser. Beim Erhitzen auf 130° werden die Kristalle wasserfrei. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Ather, die Lösungen färben sich an der Luft oder auf Zusatz von Alkalien rot.

Für die Konstitution des Brasilins ist, neben anderen, die Formel

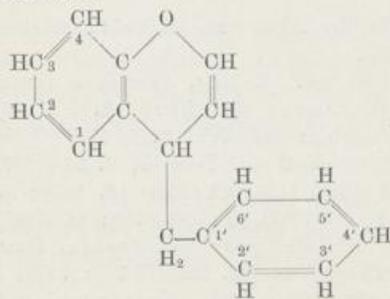


Brasilin
3-3'-4-Trioxo-Rufenol¹⁾

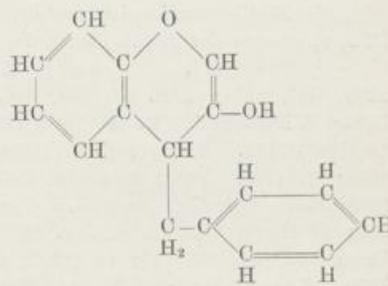
aufgestellt worden²⁾.

Beim Kochen der wäßrigen Lösung mit Bleizucker entsteht eine, in weißen Nadeln kristallisierende, Bleiverbindung, $C_{16}H_{12}O_5Pb + H_2O$, bei der Acetylierung wird ein Tetraacetylderivat gebildet. Beim Verschmelzen mit Kalihydrat entsteht neben anderen Produkten Protocatechusäure und Resorcin.

¹⁾ Der dem Brasilin und auch dem Hämatoxylin zugrunde liegende Atomkomplex, das Benzylchromen wird als Rufen, die Oxyverbindung als Rufenol bezeichnet.



Rufen

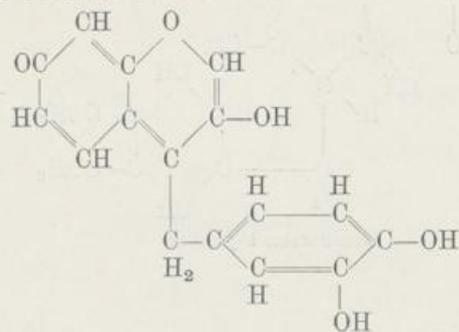


Rufenol

Das Chromen leitet sich vom Chromon (S. 425) ab, durch Ersatz der CO-Gruppe durch die CH_2 -Gruppe.

²⁾ Kostanecki und Feuerstein, l. c.

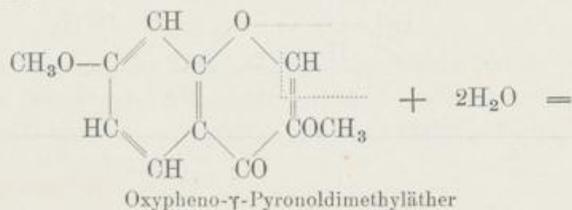
Durch Oxydation geht Brasilin über in Brasileïn, den eigentlichen Farbstoff, dem die Formel



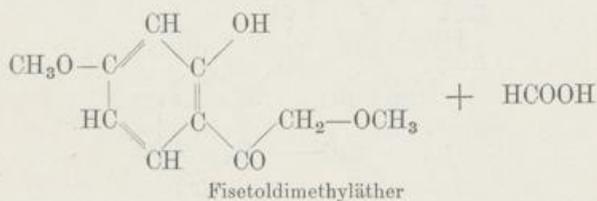
Brasileïn

zugeschrieben wird.

Beim längeren Durchleiten von Luft durch eine alkalische Brasilinlösung entsteht ein Oxydationsprodukt, das als Oxy-pheno- γ -Pyronol aufgefaßt wird und dessen Methyläther durch Kochen mit Natriumalkoholat in Fisetoldimethyläther (vgl. S. 480) aufgespalten werden kann:



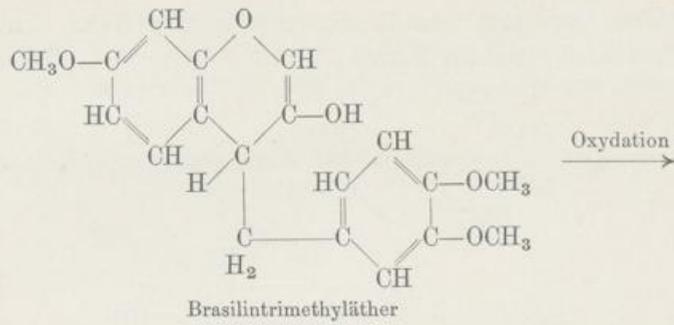
Oxypheno- γ -Pyronoldimethyläther



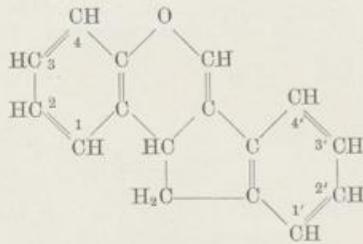
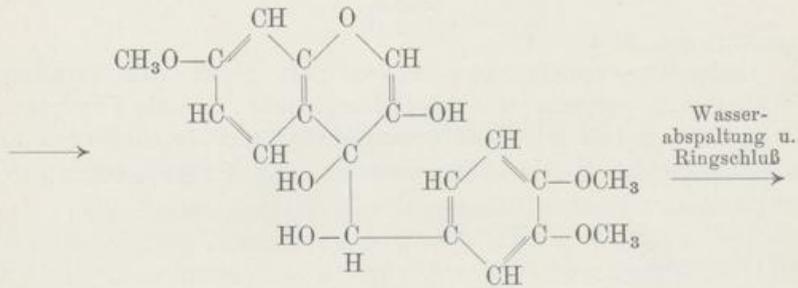
Fisetoldimethyläther

Brasilin liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat Brasilin-trimethyläther, der durch Oxydation mit Chromsäure in der Kälte in Trimethoxyrufindandiol¹⁾ übergeht. Durch Wasserabspaltung entsteht aus demselben Trimethoxyrufindenol:

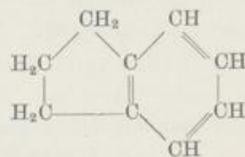
¹⁾ Die dem Trimethoxy-Rufindandiol zugrunde liegende hypothetische Muttersubstanz

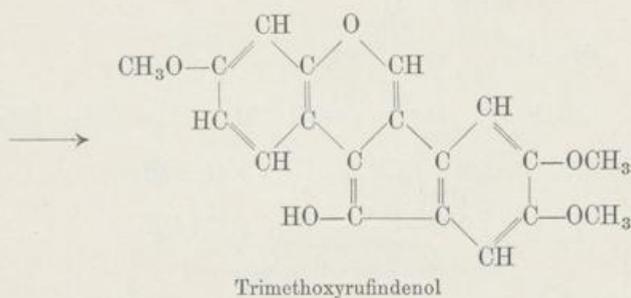
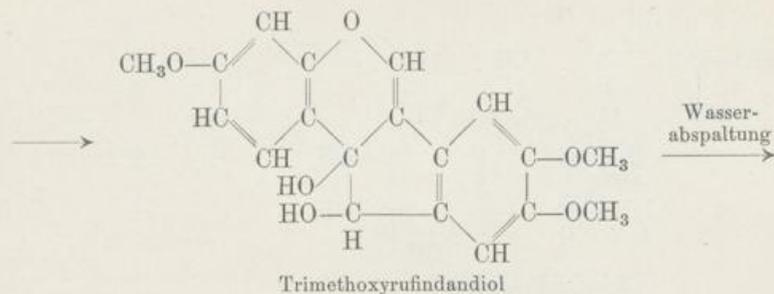


Oxydation →



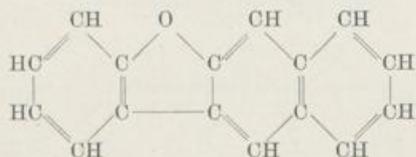
wird als Rufindan bezeichnet. Indan (Hydrinden) selbst besitzt die Formel:



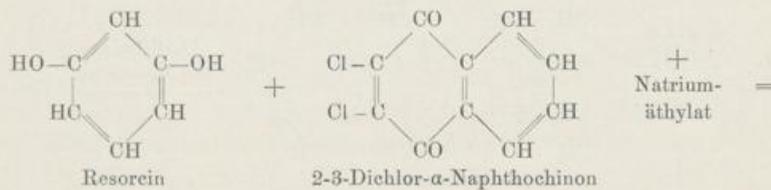


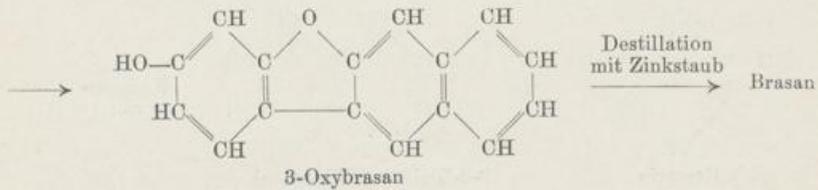
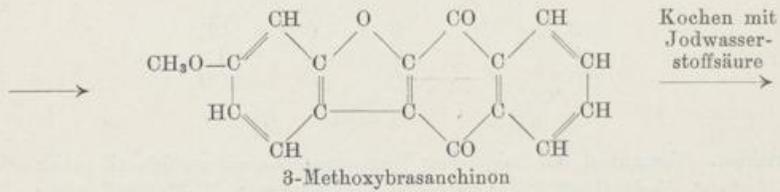
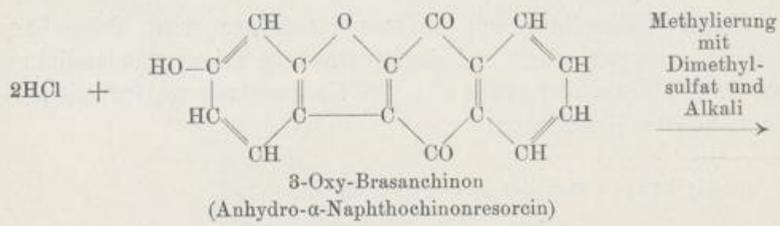
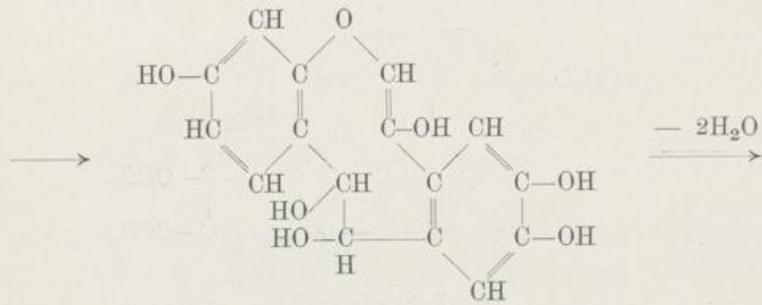
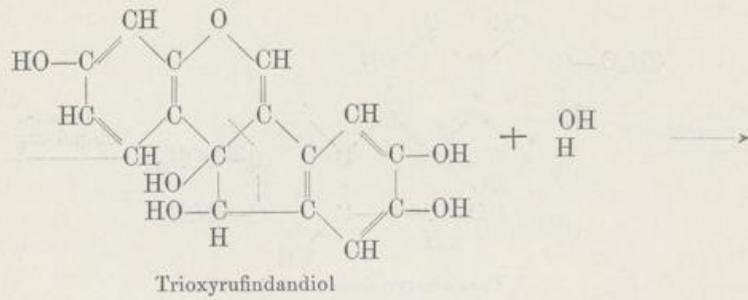
Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird Trimethoxyrufindandiol entmethyliert und das entstandene Trioxyrufindandiol umgewandelt in Tetraoxybrasan¹⁾. Die Umwandlung verläuft vielleicht nach folgenden Reaktionen:

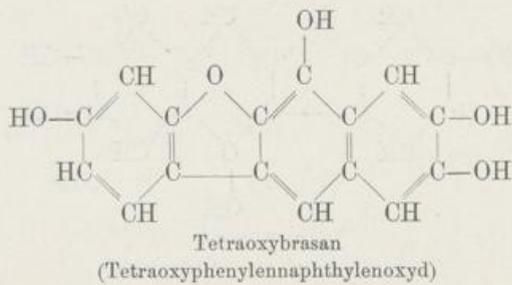
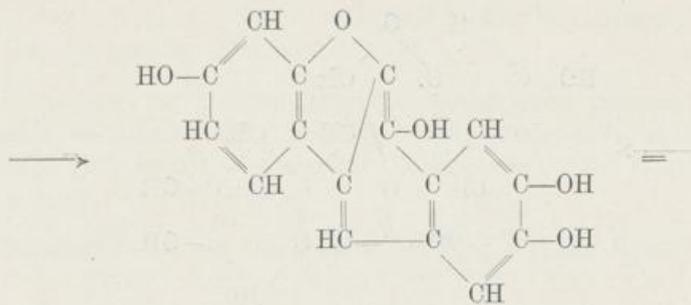
¹⁾ Als Brasan wird das $\beta\beta$ -Phenylennaphthylenoxyd



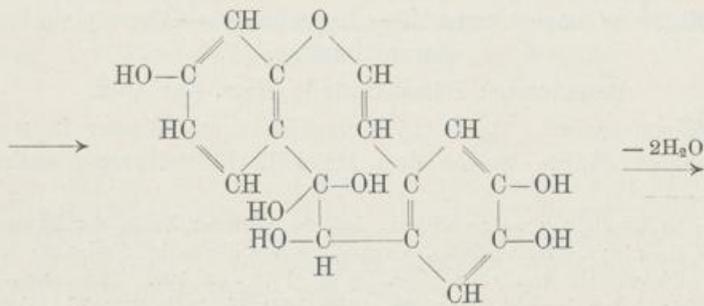
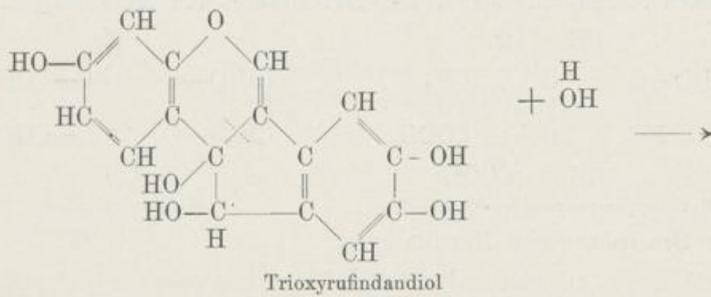
bezeichnet. Brasan ist auf folgendem Wege synthetisiert worden (Kostanecki und Lampe, **B. 41** (1908) 2373; vgl. auch Liebermann, **B. 32** (1899) 924):

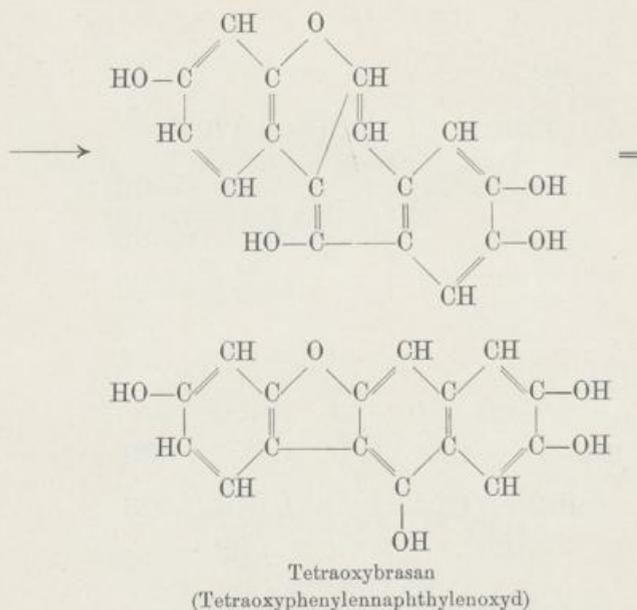




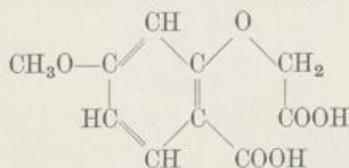


oder, wenn die Wasseranlagerung in anderem Sinne erfolgt:

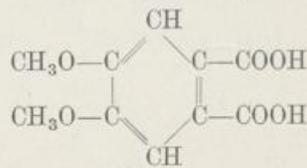




Bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mit Kaliumpermanganat entstehen Methoxyphenoxyessig-o-karbonsäure und Metahemipinsäure:



Methoxyphenoxyessig-o-karbonsäure



Metahemipinsäure

ferner Brasilsäure und Brasilinsäure.

Lignum Haematoxyli.

Haematoxylon Campechianum L. — Leguminosae — Caesalpinioideae — Eucaesalpinieae.

Bestandteile: Hämatoxylin¹⁾, Harz, Gerbstoff.

— *Hämatoxylin*²⁾, C₁₆H₁₄O₆, kristallisiert aus Wasser in weißen, tetragonalen Säulen, welche drei Moleküle Kristallwasser enthalten

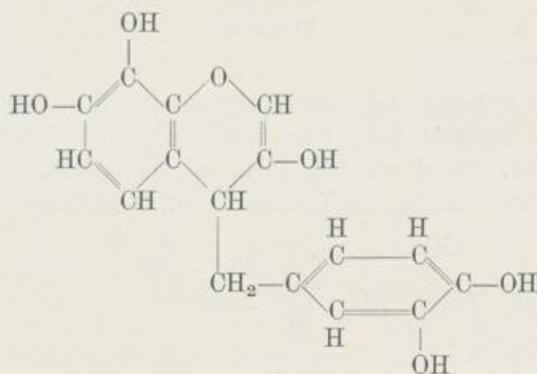
¹⁾ Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Hämatoxylin in der Pflanze sich in Form eines Glykosides vorfindet. (Rupe, Chemie der natürl. Farbstoffe S. 108.)

²⁾ Chevreul, Ann. chim. phys. [2] 82 (1812) 53, 126. Erdmann, A. 44 (1842) 292; Journ. f. prakt. Chem. 26 (1842) 193; 36 (1845) 205; 75 (1858) 218.

und bei 65° schmelzen. Bei 130° entweicht das Kristallwasser, die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 143°.

Hämatoxylin ist rechtsdrehend und besitzt einen süßholzartigen Geschmack; in heißem Wasser, in Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Sehr leicht löst es sich in warmer Boraxlösung. Die Lösung in Alkalien besitzt violette Farbe.

Hämatoxylin ist ein Oxybrasilin, es wird ihm die Konstitution



Hämatoxylin
(3-4-3'-4'-Tetraoxy-Rufenol)

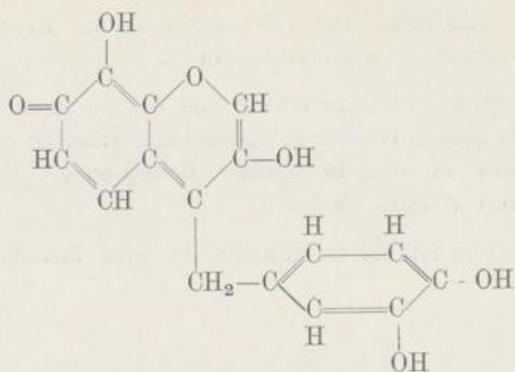
zugeschrieben.

Mit Acetylchlorid entsteht Pentaacetylhämatoxylin, durch Methylierung die Tetramethyl- und die Pentamethylverbindung. Durch Oxydation der alkalischen Hämatoxylinlösung wird der eigentliche Farbstoff, das Hämäteïn, gebildet, für das die Struktur

Hesse, **A. 109** (1859) 332. Reim, **B. 4** (1871) 329. Meyer, **B. 12** (1879) 1392. Herzig, Monatshefte f. Chem. **15** (1894) 142; **16** (1895) 906. Perkin und Gilbody, Chem. Centralbl. **1899** I, 750. Perkin und Yates, Chem. Centralbl. **1900** I, 1293. Bollina, Kostanecki und Tambor, **B. 35** (1902) 1675. Kostanecki und Rost **B. 36** (1903) 2202. Rost, Dissert. Bern 1904.

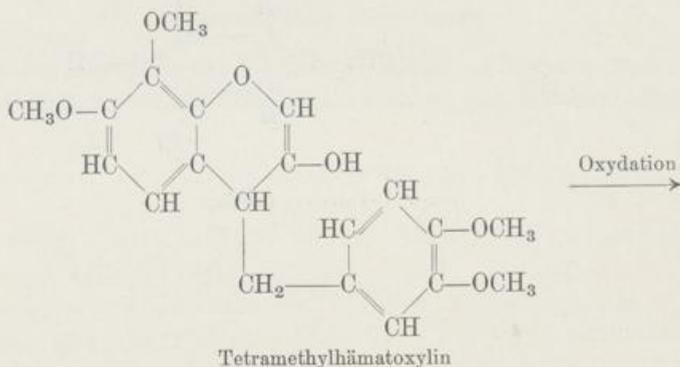
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

32

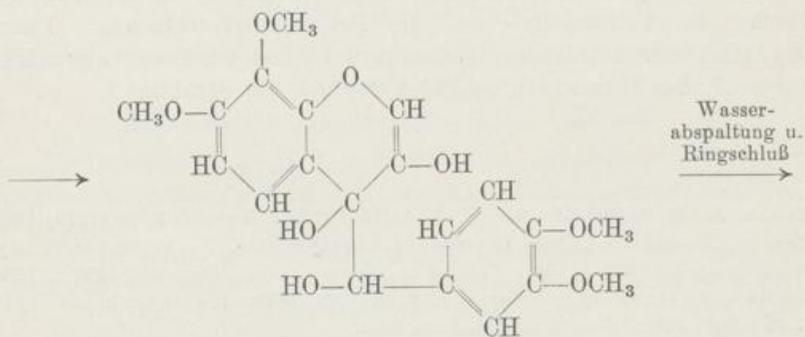


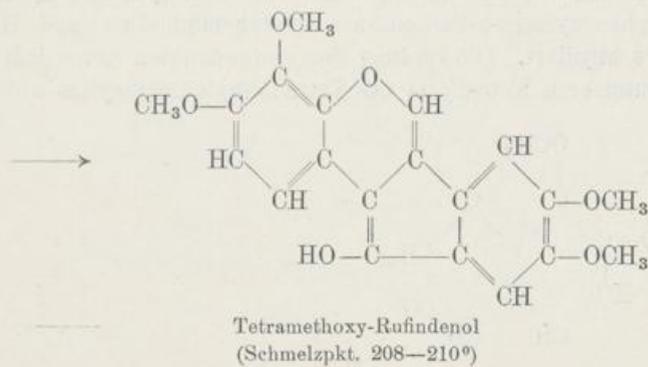
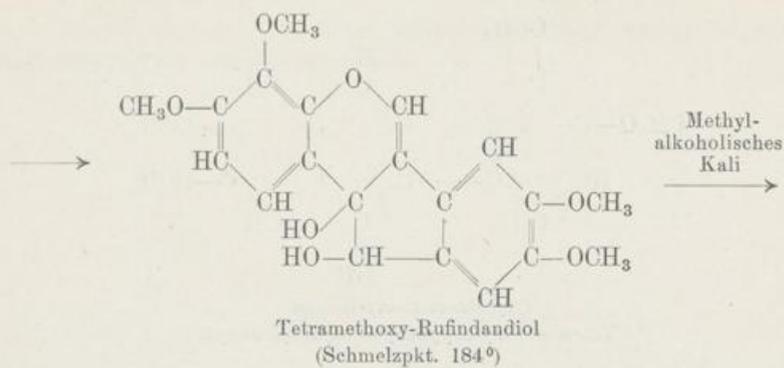
aufgestellt worden ist.

Durch Oxydation des Tetramethylhämatoxylin mit Chromsäure in der Kälte entsteht nach folgenden Reaktionen Tetramethoxy-Rufindandiol, das durch Behandeln mit methylalkoholischem Kali in die Anhydroverbindung, das Tetramethoxy-Rufindenol, übergeht:

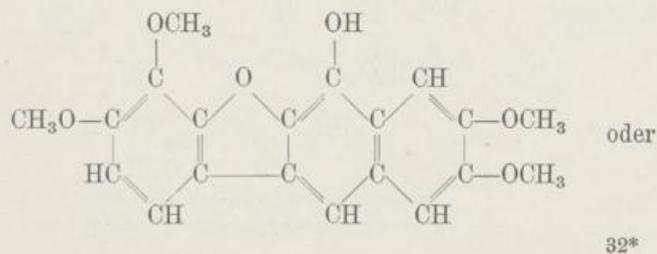


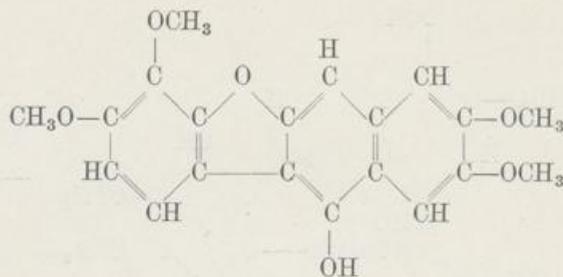
Oxydation →





Tetramethoxy-Rufindandiol wird durch konzentrierte Schwefelsäure in Oxytetramethoxy-Brasan (s. S. 493)

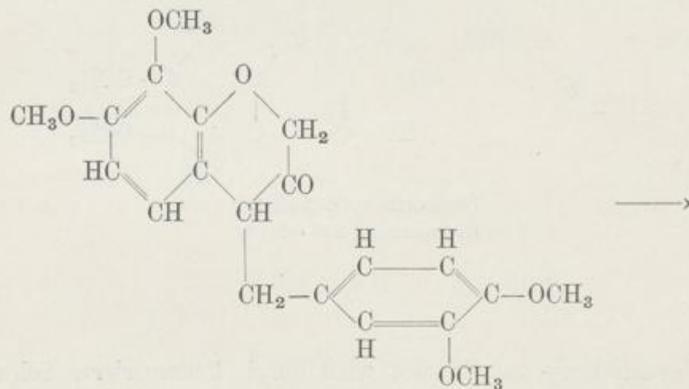




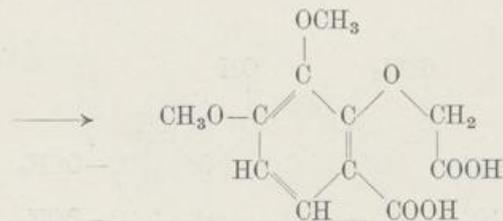
Oxytetramethoxy-Brasan
Tetramethoxy-oxyphenylnaphthylenoxyd

übergeführt. Dasselbe liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Naphthalin.

Durch Kaliumpermanganat wird Tetramethylhämatoxylin zu Dimethoxyphenoxyessig-o-karbonsäure, Metahemipinsäure und Hämatoxylinsäure oxydiert. Die Bildung der erstgenannten Säure läßt sich aus der tautomeren Keto-Form des Tetramethylhämatoxylins ableiten:

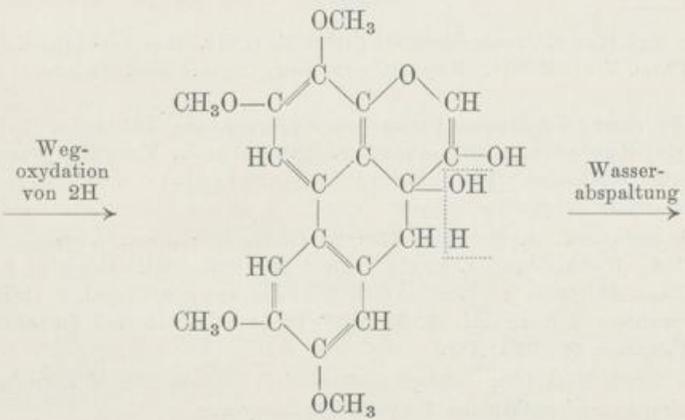
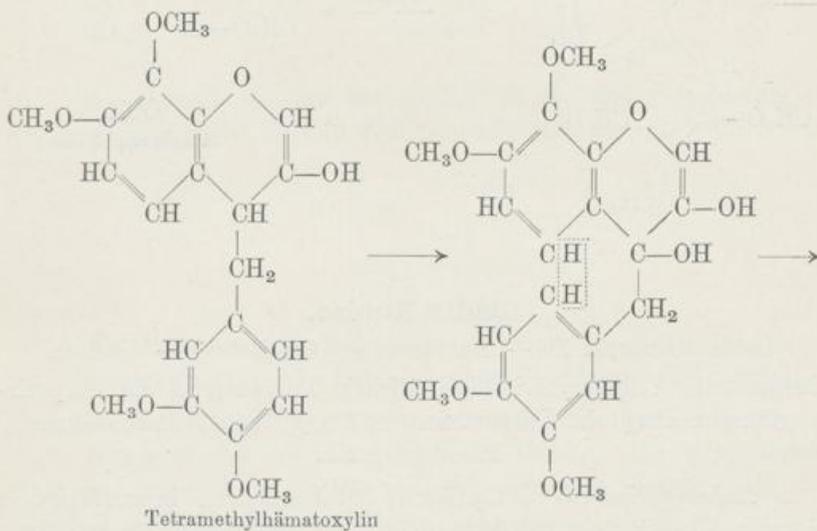


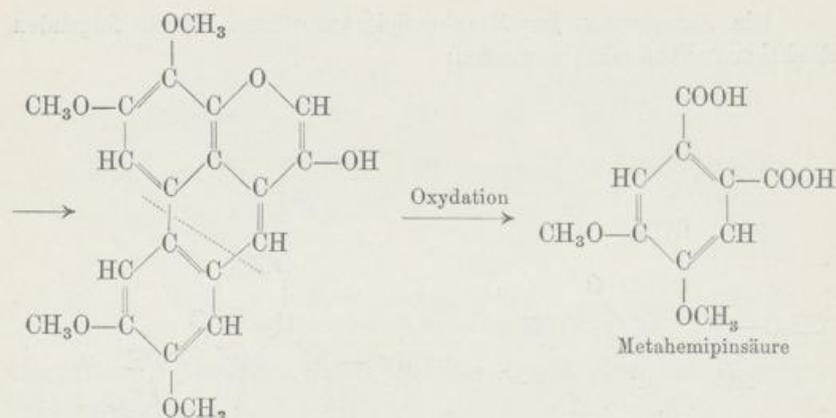
Ketoform des Tetramethylhämatoxylins



Dimethoxyphenoxyessig-o-karbonsäure
(Korboxydimethoxyphenoxyessigsäure)

Die Entstehung der Metahemipinsäure kann durch folgenden Reaktionsverlauf erklärt werden:





Radix Rubiae.

Rubia tinctorum L. — Rubiaceae — Coffeoideae — Galieae.

Bestandteile¹⁾: Ruberythrinsäure, Alizarin, Rubiadinglukosid, Purpurin-glukosid, Purpurin, Purpuroxanthin, Purpuroxanthinkarbonsäure, Pseudopurpurin.

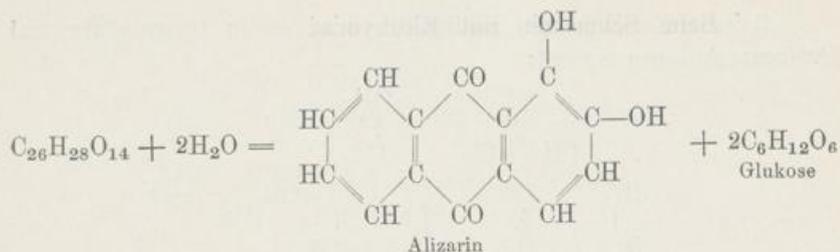
— *Ruberythrinsäure*²⁾, C₂₆H₂₈O₁₄ (Rubiansäure), kristallisiert in zitronengelben Nadeln, welche bei 258—260° schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure und in Alkalien löst sie sich mit roter Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Ruberythrinsäure zerlegt in Alizarin und Glukose³⁾:

¹⁾ Vgl. Rupe, Chemieder natürl. Farbstoffe, S. 210. Roscoe-Schorlemmer, Organ. Chem. V. (1896) 819. Meyer-Jacobson, Organ. Chem., Leipzig 1903 II, 2, S. 557.

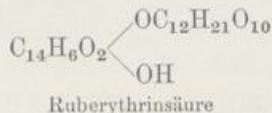
Die früher beschriebenen Bestandteile des Krapps wie Rubiacin, Rubiafin, Rubiagin, Rubianin, Rubiacinsäure, Rubirethrin, Verantin waren nicht einheitliche Substanzen. Rubichlorsäure (Chlorogenin) und Chlororubin sind noch wenig aufgeklärte Körper.

²⁾ Schunck, A. 66 (1848) 176; 81 (1852) 336; Journ. f. prakt. Chem. 67 (1855) 154. Rochleder, A. 80 (1851) 324; 82 (1852) 205. Higgin, Journ. f. prakt. Chem. 46 (1848) 1. Gräbe und Liebermann, A. Suppl. 7 (1870) 296. Liebermann und Bergami, B. 20 (1887) 2241; Schunck und Marchlewski, Journ. chem. soc. 65 (1894) 182.

³⁾ Durch Hefe wird Ruberythrinsäure nicht gespalten, wohl aber durch ein in der Krappwurzel enthaltenes Ferment (Erythrozym).



Man nimmt an, daß der Zucker in der Ruberythrinsäure als Diose vorhanden ist, so daß dem Glukosid wahrscheinlich die Formel

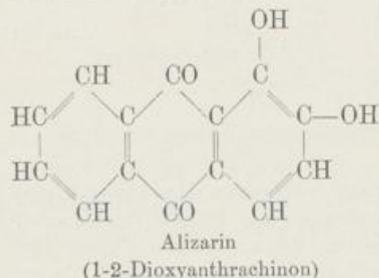


zukommt.

Mit Essigsäureanhydrid bildet es eine, in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 230° kristallisierende, Octoacetylverbindung.

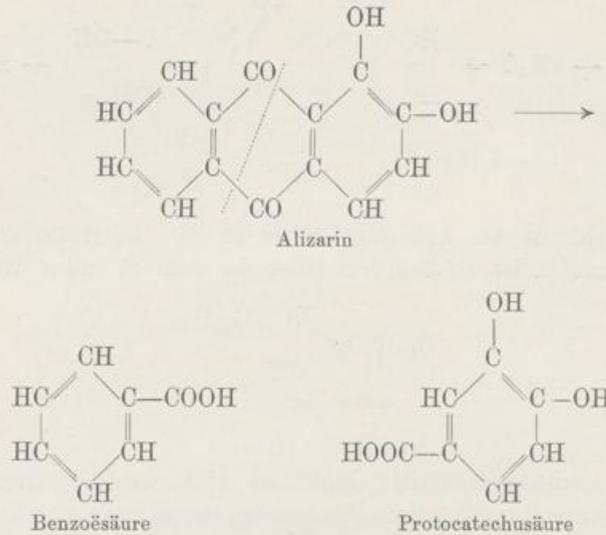
Alizarin¹⁾, C₁₄H₈O₄, bildet bräunlich-gelbe, glänzende Prismen oder Schuppen und sublimiert in roten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 289–290°. Es löst sich sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in heißem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Glycerin. In Alkalien ist es leicht löslich, die konzentrierten Lösungen sind tief purpurrot, im auffallenden Licht rein blau, durch Verdünnen geht die Farbe in Blauviolett über. Kalk- und Barytwasser fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als blaue Niederschläge.

Alizarin besitzt die Konstitution:

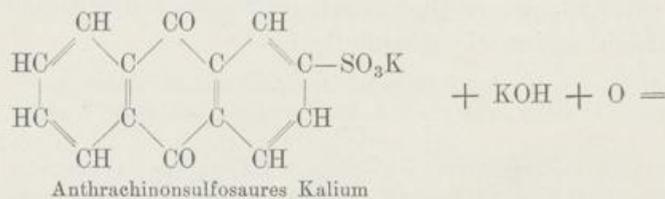


¹⁾ Robiquet und Colin, Ann. chim. phys. 34 (1827) 225. Auerbach, Das Anthracen, Braunschweig 1880. Gnehm, Die Anthracenfarbstoffe, Braunschweig 1897.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Benzoësäure und Protocatechusäure zerlegt:



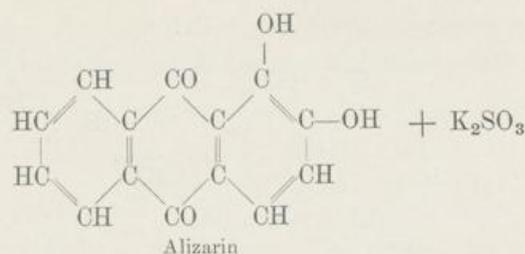
Synthetisch kann Alizarin gewonnen werden aus Dichlor- oder Dibromanthrachinon mit Kalilauge oder durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 140¹⁾. Technisch wird Alizarin dargestellt durch Verschmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure²⁾ mit Alkali unter Zusatz von Kaliumchlorat als Oxydationsmittel:



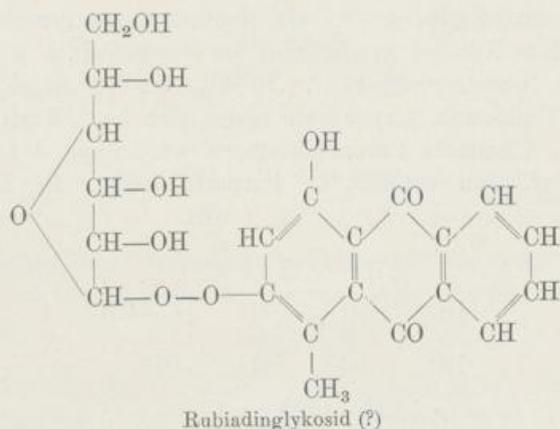
¹⁾ Daneben entsteht das isomere Hystazarin, das bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200—205° zum großen Teil in Alizarin umgelagert wird. (Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Chemie 1903 II, 2, 563.)

Bei Verwendung der Disulfosäure entsteht Trioxyanthrachinon. Das aus Monosulfosäure dargestellte Alizarin wird als „Alizarin mit Blaustich“ bezeichnet, das, viel Trioxyanthrachinon enthaltende Alizarin bildet die Gelbstich-Marke.

²⁾ Gräbe und Liebermann, B. 1 (1868) 49; 2 (1869) 14, 332, 505; 3 (1870) 359; A. Suppl. 7 (1870) 300.



*Rubiadinglukosid*¹⁾, C₂₁H₂₀O₉, kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, welche, unter Zersetzung, bei 270° schmelzen. Es ist schwer löslich in heißem Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol und Äther. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Pentaacetylderivat, das in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 237° kristallisiert. Durch konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es gespalten in Rubiadin und Glukose. Als wahrscheinliche Konstitution ist die Formel

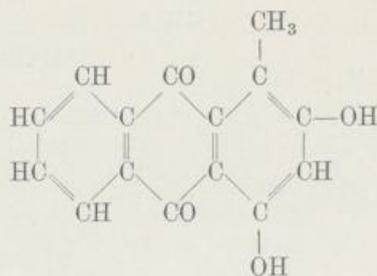


angenommen worden.

Rubiadin, C₁₅H₁₀O₄, bildet gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 290°, welche sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen und in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Kalkwasser unlöslich sind. Die Konstitution des Rubiadins entspricht vielleicht der Formel²⁾:

¹⁾ Schunck und Marchlewski, Journ. chem. soc. **63** (1893) 969, 1137; **65** (1894) 182; **A. 278** (1894) 354.

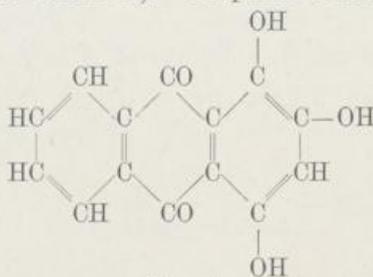
²⁾ Nach seinem Verhalten ist das Rubiadin als Homologes des Purpuroxanthins aufzufassen. Da es bei der Oxydation Phtalsäure liefert, muß die Methylgruppe



Rubiadin (?)

*Purpurin*glukosid ist bis jetzt noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden, da es sehr unbeständig ist. In Lösung kann es erhalten werden durch Extraktion des Krapps mit einer verdünnten, etwas salzsäurehaltigen Lösung von schwefliger Säure. Beim Erwärmen der Lösung auf 50—60° zersetzt sich das Glukosid und es scheidet sich Purpurin ab.

— *Purpurin*¹⁾, C₁₄H₈O₅, kristallisiert aus wäßrigem Alkohol in langen orangefarbenen Nadeln, welche ein Molekül Kristallwasser enthalten. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es wasserfrei in kleinen, roten Nadeln vom Schmelzpunkt 256°. In Alkalien löst es sich mit roter Farbe, mit Kalk- und Barytwasser bilden sich beim Erhitzen purpurorote Salze. Alkalische Purpurinlösungen werden an der Luft durch spontane Oxydation entfärbt²⁾. Purpurin besitzt die Konstitution:



Purpurin

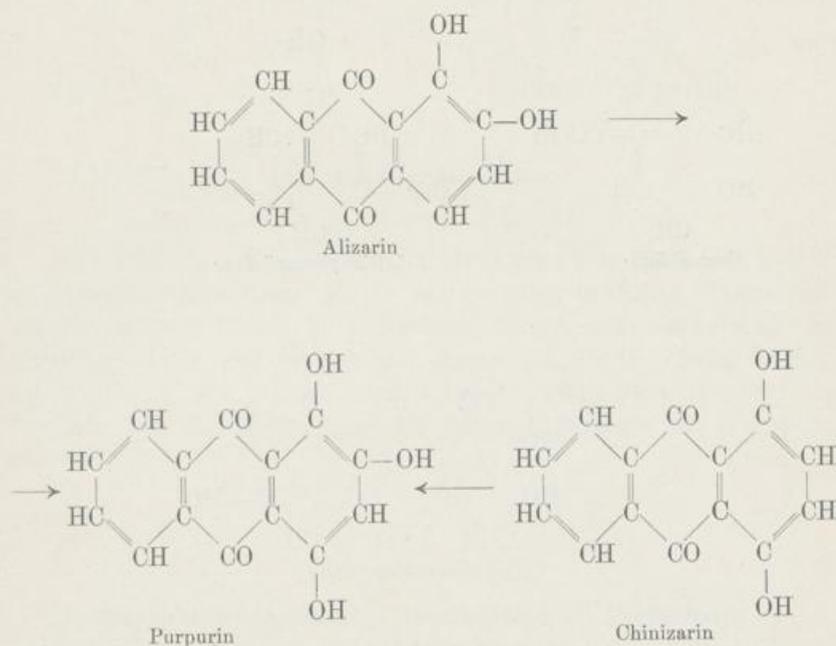
1-2-4-Trioxyanthrachinon

in dem hydroxylierten Kerne sich befinden. Mit dem, durch Kondensation von Benzoësäure und Dioxyparatoluylsäure erhaltenen, 2-Methylpurpuroxanthin ist Rubiadin nicht identisch.

¹⁾ Robiquet und Colin, Ann. chim. phys. **34** (1827) 225. Runge, Journ. f. prakt. Chem. **5** (1835) 363. Debus, A. **66** (1848) 357; **86** (1851) 117. Wolff und Strecker, A. **75** (1850) 20. De Lalande, Compt. rend. **79** (1874) 669. Schunck und Römer, B. **10** (1877) 550.

²⁾ Vogel, B. **10** (1877) 692.

Es kann dargestellt werden durch Oxydation von Alizarin oder von Chinizarin mit Braunstein und Schwefelsäure,

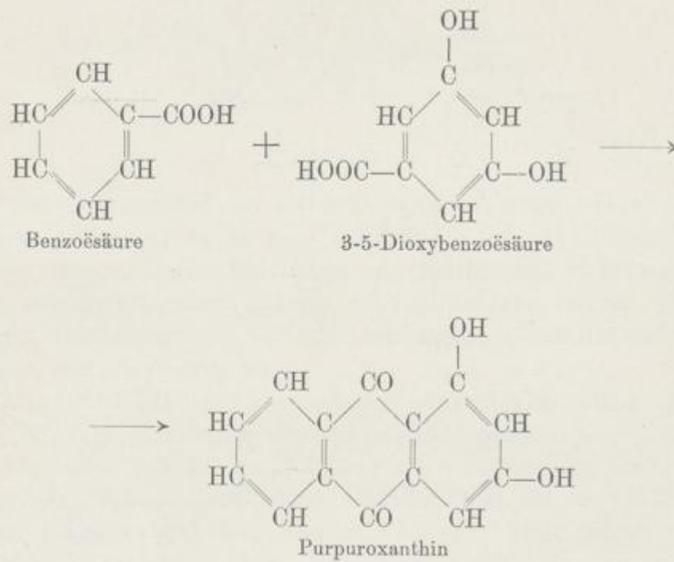


durch Kochen von Purpuroxanthin mit Kalilauge unter Luftzutritt, sowie durch Verschmelzen der Alizarinpurpursulfosäure mit Alkalien.

*Purpuroxanthin*¹⁾, C₁₄H₈O₄ (Xanthopurpurin), kristallisiert in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 262°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Barytwasser. Es löst sich in siedender Alaunlösung und scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab. Die Alkalisalze sind in Wasser mit roter Farbe löslich. Durch Kochen der alkalischen Lösung an der Luft geht Purpuroxanthin in Purpurin über. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure.

¹⁾ Schützenberger und Schiffert, Bull. soc. chim. [2] 4 (1865) 12. Rosenstiehl, Compt. rend. 79 (1874) 764; Ann. chim. phys. [5] 18 (1879) 224. Liebermann und Fischer, B. 8 (1875) 974. Plath, B. 9 (1876) 1204; 10 (1877) 614.

Purpuroxanthin besitzt die Struktur eines 1-3-Dioxyanthra-
chinons und kann synthetisch¹⁾ dargestellt werden durch Erhitzen
von 3-5-Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure und Schwefelsäure:



Es kann ferner dargestellt werden durch Reduktion des Purpurins
mit Jodphosphor und Wasser oder mit alkalischer Zinnchlorürlösung²⁾.

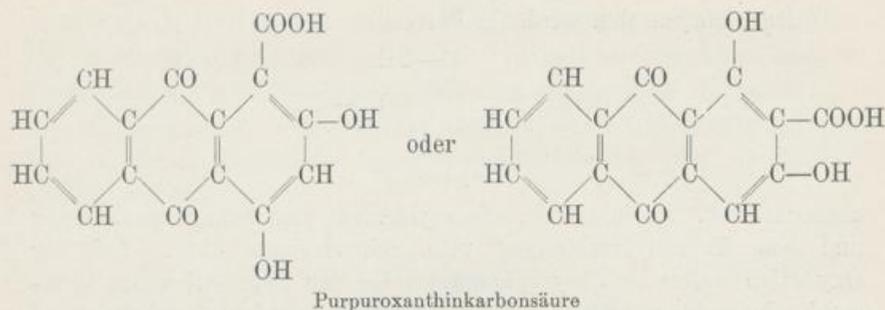
— Purpuroxanthinkarbonsäure³⁾, C₁₅H₈O₆ (Munjistin), bildet gold-
gelbe, bei 231° schmelzende Blättchen, welche sich wenig in kaltem,
ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Äther, Benzol, Alkohol
und Eisessig lösen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Purpuro-
xanthinkarbonsäure mit gelber Farbe, in Alkalien und Ammoniak
mit roter Farbe. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim
Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Purpuroxanthin und Kohlensäure.

Die Konstitution entspricht einer der beiden Formeln:

¹⁾ Noah, **B. 19** (1886) 332; **A. 240** (1887) 265.

²⁾ Liebermann, **A. 183** (1876) 214.

³⁾ Schunck und Römer, **B. 10** (1877) 172, 790. Plath, **B. 10** (1877) 616.
Stenhouse, **A. 130** (1864) 325. Perkin und Hummel, *Journ. chem. soc.* **63**
(1893) 1157. Schunck und Marchlewski, *Journ. chem. soc.* **63** (1893) 969, 1137;
65 (1894) 182.



*Pseudopurpurin*¹⁾, C₁₅H₈O₇, bildet kleine, rote Blättchen, welche bei 218—220° schmelzen. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, schwer löslich in kochendem Benzol und Chloroform. In Alkalikarbonaten löst es sich mit orangeroter Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge, mit Wasser oder Alkohol zerfällt Pseudopurpurin in Purpurin und Kohlensäure; es ist daher aufzufassen als Purpurinkarbonsäure.

Chrysarobinum.

Andira Araroba Aguiar. — Leguminosae — Papilionatae — Dalbergieae.

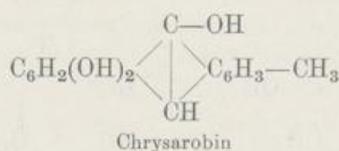
Bestandteile²⁾: Chrysarobin, Dichrysarobin, Dichrysarobinmethylether, Substanz C₁₇H₁₄O₄.

Chrysarobin, C₁₅H₁₂O₃, bildet zitronengelbe, bei 202—204° schmelzende Blättchen, welche in heißem Benzol, Aceton, Alkohol, Eisessig und Essigäther löslich sind. In Sodalösung ist es unlöslich, in kaustischen Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, die an der Luft rasch in Rot übergeht. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich Chrysarobin gelb, in der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine Braunfärbung.

¹⁾ Schützenberger und Schiffert, Bull. soc. chim. [2] 4 (1865) 13 Rosenstiehl, B. 7 (1874) 1546; 10 (1877) 1178; Ann. chim. phys. [5] 13 (1878) 256. Plath, B. 10 (1877) 614. Liebermann und Plath, B. 10 (1877) 1618.

²⁾ Attfield, Pharm. Journ. [3] 5 (1875) 721. Liebermann und Seidler, B. 11 (1878) 1603. Liebermann, B. 21 (1881) 437; A. 212 (1882) 41. Hesse, A. 309 (1899) 32. Jowett und Potter, Transact. Chemic. Soc. 1902 1575.

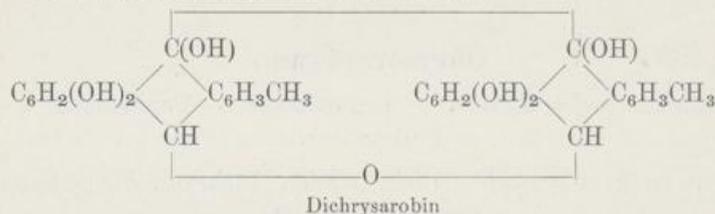
Dem Chrysarobin wird die Formel



zugeschrieben. Es bildet ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 193° und eine Triacetylverbindung vom Schmelzpunkt 238°. Bei der Oxydation liefert es Chrysophansäure, bei der Destillation mit Zinkstaub einen, in gelblichen Blättern kristallisierenden, bei 199—200° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich als β-Methylanthracen anzusprechen ist.

Dichrysarobin, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_7$, kristallisiert in tafelförmigen, orange-farbenen Kristallen, welche, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, sich bei ungefähr 250° zersetzen. Es ist löslich in Essigäther und Eisessig, unlöslich in Benzol. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich Dichrysarobin gelb. Die alkalische Lösung nimmt an der Luft rasch eine rote Farbe an.

Für das Dichrysarobin ist die Formel



aufgestellt worden.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht eine Hexaacetylverbindung vom Schmelzpunkt 179—181°, bei der Oxydation der alkalischen Lösung mit Luft wird Chrysophansäure gebildet. Die Destillation mit Zinkstaub liefert Methylanthracen (wahrscheinlich β-Methylanthracen).

Dichrysarobinmethyläther, $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_7$, schmilzt bei 160° und löst sich leicht in Essigäther. Das Pentaacetylderivat schmilzt bei 135°.

— Chrysophansäure¹⁾, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (Chrysophanol), kristallisiert aus Benzol in goldglänzenden, braungelben Blättchen vom Schmelzpunkt

¹⁾ Liebermann und Fischer, *B.* 8 (1875) 1104. Liebermann und Seidler, *B.* 11 (1878) 1606; *A.* 212 (1882) 36. Hesse, *A.* 309 (1899) 61; *Journ. f. prakt. Chem.* 77 (1908) 342. Oesterle, *Arch. d. Pharm.* 243 (1905) 434.

196°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Chloroform und in Benzol. In ätzenden Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit tieferer Farbe.

Chrysophansäure besitzt die Struktur eines Dioxymethylanthraquinons, durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht sie in das Anthranol über.

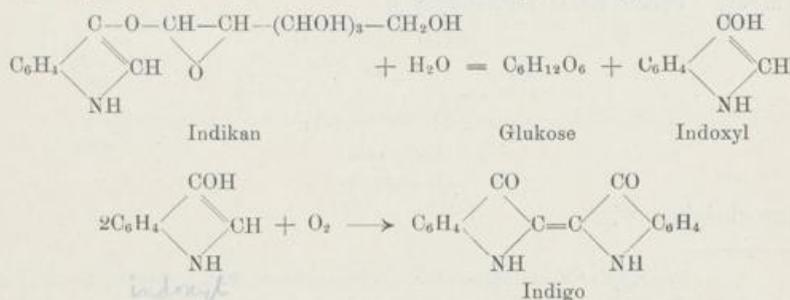
Indigo.

Indigofera tinctoria L., I. Anil L. und andere Arten¹⁾. —
Leguminosae — Papilionatae — Galegeae.

Bestandteile: Indigotin, Indigrot, Indigbraun, Indigleim²⁾.

¹⁾ Über andere, Indigo liefernde Pflanzen vgl. Molisch, in Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, Leipzig 1900, Bd. I, pag. 422.

Indigotin ist in den Pflanzen in Form von Indikan, das als Glukosid des Indoxyls aufgefaßt wird, vorhanden. Bei der Hydrolyse spaltet es sich in Glukose und Indoxyl. Durch Sauerstoff wird Indoxyl in Indigotin übergeführt:



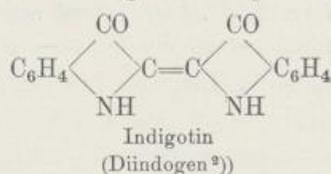
Nach Perkin und Bloxam besitzt Indikan (Proc. Chem. Soc. 1907, 208; Chem. Zeitg. 1907, Rep. 609) die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, $3\text{H}_2\text{O}$ und kristallisiert aus einem Benzol-Alkoholgemisch in wasserfreien Prismen vom Schmelzpunkt $176-178^\circ$. Wird Indikan unter Luftabschluß mit siedender, verdünnter Säure behandelt, so entsteht, neben einer Spur Indol, Dextrose und eine amorphe, braune Substanz, deren Hauptbestandteil als Indoxylbraun bezeichnet wurde. Indoxylbraun gleicht im Verhalten dem Indigbraun, nur ist es in Alkohol leichter löslich. Ob die verschiedenen Pflanzen dasselbe Indikan enthalten, ist zurzeit noch nicht entschieden.

²⁾ Indigleim ist keine einheitliche, in verdünnten Säuren lösliche, Substanz.

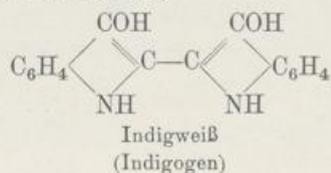
Aus Java-Indigo wurde von Bloxam außer den genannten Körpern noch ein gelber Farbstoff isoliert, der, nach Perkin, mit Kämpferol (s. S. 385) identisch ist. Aus den Blättern von Indigofera arrecta konnte das Glykosid dieser Verbindung, das Kämpferitrin dargestellt werden. Es zerfällt bei der Hydrolyse in Kämpferol und Rhamnose. (Chem. Centralbl. 1907, 1272, 1439.)

— *Indigotin*, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ¹⁾ (Indigblau, Indigo), bildet blaue Nadeln oder ein dunkelblaues Pulver, welches durch Druck oder beim Reiben metallischen, kupferroten Glanz annimmt. Es sublimiert in kupferfarbenen Prismen; der Dampf besitzt purpurrote Farbe. In Wasser, Alkohol, Äther, Alkalien und verdünnten Säuren ist Indigotin unlöslich. In heißem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurroter Farbe. Aus heißem Terpentinöl kristallisiert es in blauen Tafeln, aus geschmolzenem Phtalsäureanhydrid in glänzenden Nadeln.

Die Konstitution des Indigotins entspricht dem Formelbilde:



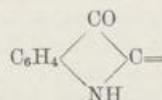
Durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali, Hydrosulfit oder durch Elektrolyse entsteht Indigweiß, ein weißes, kristallinisches Pulver, dem die Formel eines Diindoxyls³⁾



zugeschrieben wird.

¹⁾ Baeyer, Zur Geschichte der Indigosynthese **B. 33** (1900), Sonderheft. Reissert, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen, Berlin, Friedländer & Sohn, Zeitschrift f. angew. Chemie **17** (1904) 482. Salmony, Eine neue Indigosynthese, Berlin 1905, Friedländer & Sohn.

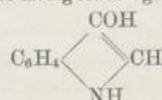
²⁾ Als Indogen bezeichnet man die zweiwertige Gruppe



Körper, welche diese Gruppe enthalten, werden Indogenide genannt.

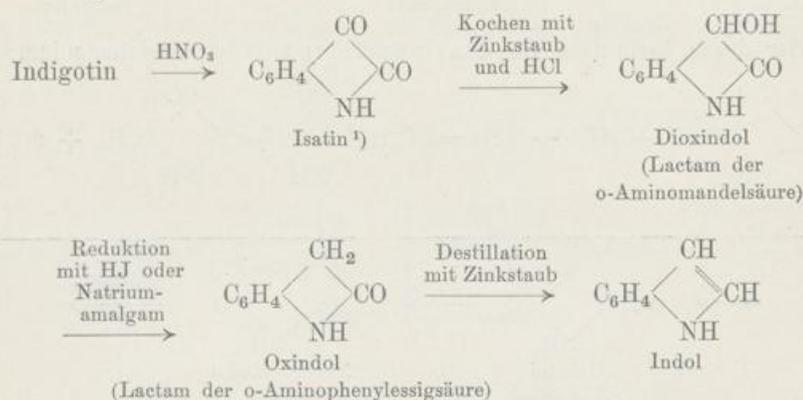
Über die Molekulargröße des Indigblaus vgl. Vaubel, Chem. Zeitg. **1901**, 725.

³⁾ Indoxyl (β -Oxindol)



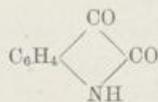
ist in Form des Kaliumsalzes der Schwefelsäureverbindung, ein Bestandteil des Harnes der Pflanzenfresser. Diese Verbindung wurde früher als identisch mit dem Pflanzen-Indikan gehalten.

Mit Kali destilliert, liefert Indigotin Anilin, mit Kali unter Luftabschluß geschmolzen Anthranilsäure, bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Indol (s. S. 208). Zu Indol gelangt man ferner durch folgende Reaktionen:

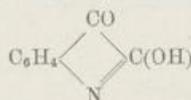


Synthetisch kann Indigotin dargestellt werden aus Isatin²⁾ durch Überführung in Isatinchlorid und Behandlung desselben mit Zinkstaub,

¹⁾ Isatin reagiert (im festen Zustand und in sauren Lösungen) in der Ketonform (Pseudoform)

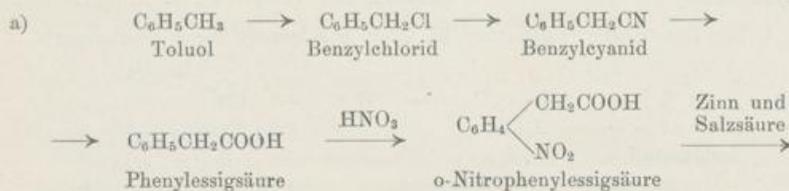


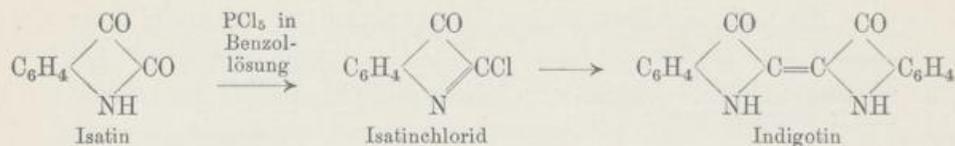
und (in alkalischen Lösungen und Salzen) in der Enolform (Aciform)



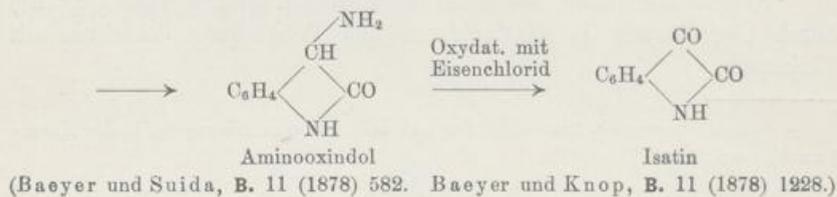
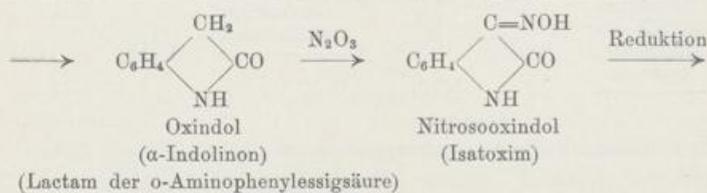
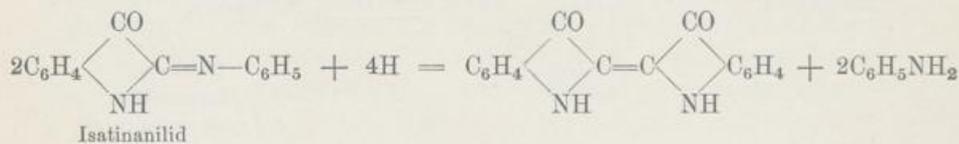
Durch Natriumäthylatlösung kann Isatin in ein Natriumsalz übergeführt werden, welches das Metall am Stickstoff enthält. (Über die Tautomerieerscheinungen beim Isatin vgl. Heller, B. 40 (1907) 1291.)

²⁾ Isatin wird nach folgenden Reaktionen erhalten:

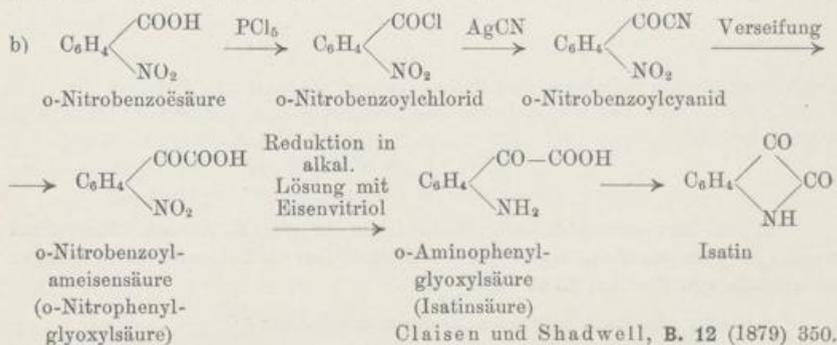




oder durch Reduktion von Isatinanilid¹⁾ mit Schwefelammonium:

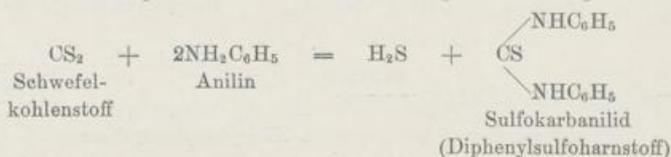


(Baeyer und Suida, B. 11 (1878) 582. Baeyer und Knop, B. 11 (1878) 1228.)

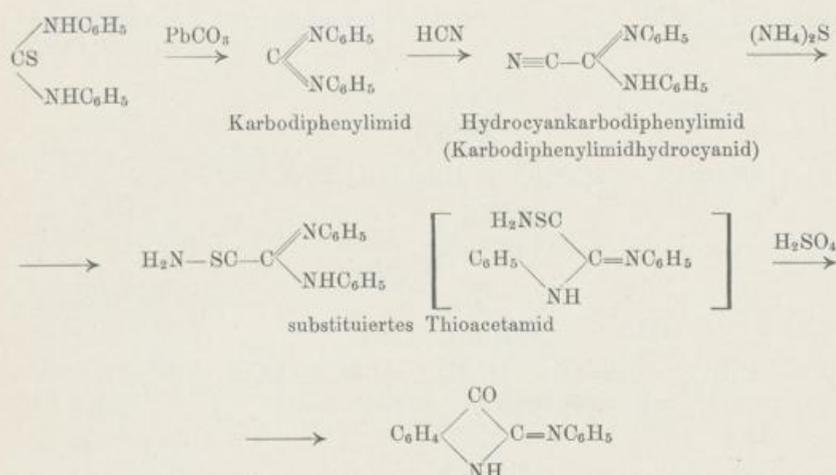


Claisen und Shadwell, B. 12 (1879) 350.

¹⁾ Die Darstellung von Isatinanilid kann in folgender Weise geschehen:

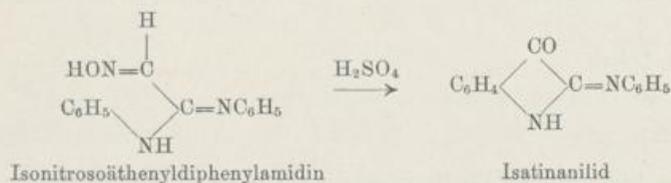
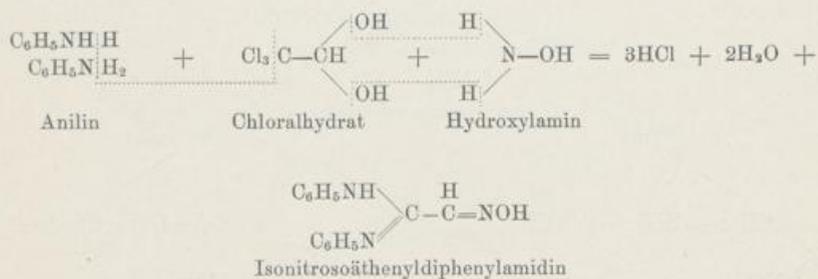


Aus o-Nitrobenzaldehyd entsteht Indigotin durch Erwärmen mit Aceton und Natronlauge¹⁾:



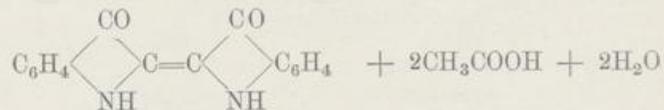
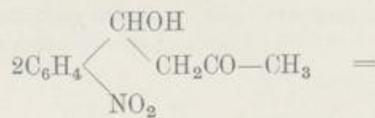
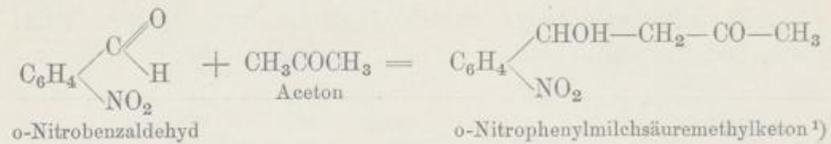
(Sandmeyer, Chem. Centralblatt 1900, II, 927, 928; 1901, I, 71, 1140.)

Isatinanilid wird auch erhalten durch Behandlung des Isonitrosoäthyldiphenylamidins mit konzentrierter Schwefelsäure (Sandmeyer, Ch. Centralbl. 1900, II, 929):

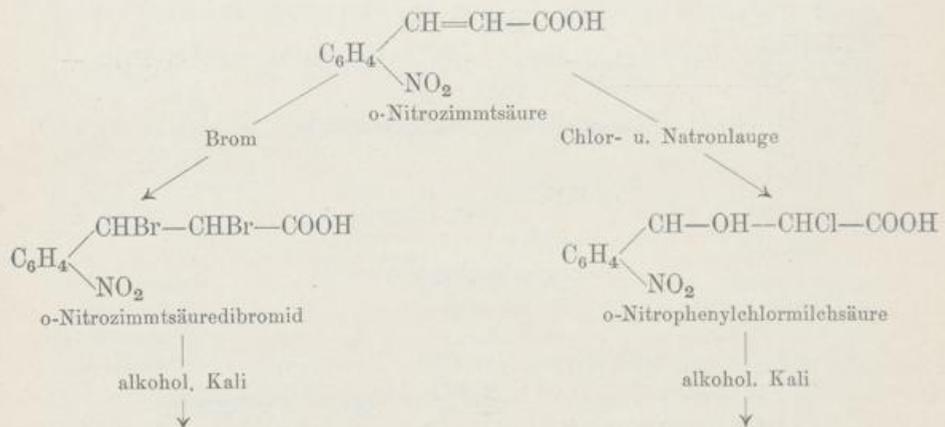


Isatinanilid liefert beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure Isatin.

¹⁾ Baeyer und Drewsen, B. 15 (1882) 2856; 16 (1883) 2205.

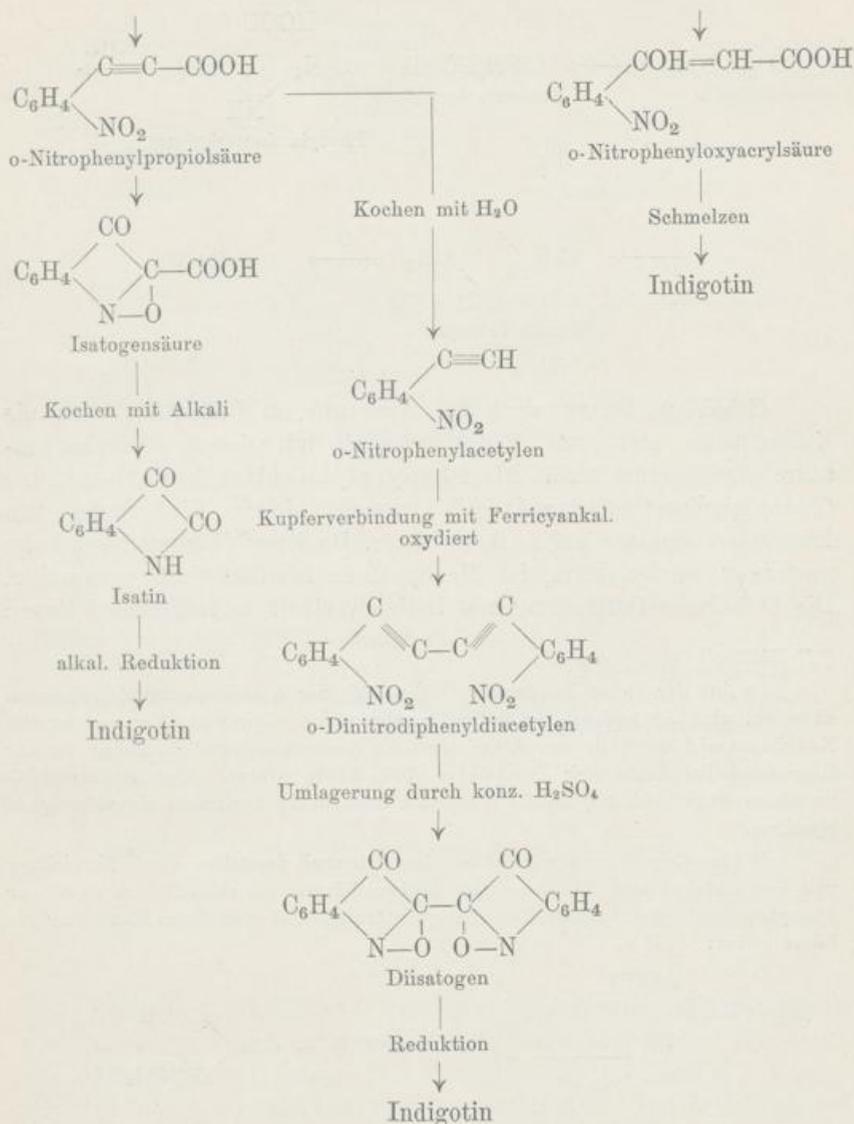


Aus Zimmtsäure (s. S. 440) kann Indigotin in verschiedener Weise dargestellt²⁾ werden:



¹⁾ Die leicht lösliche Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons wird als Indigosalz bezeichnet.

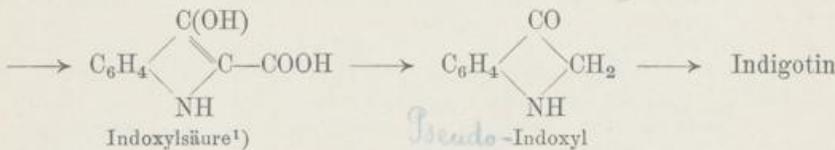
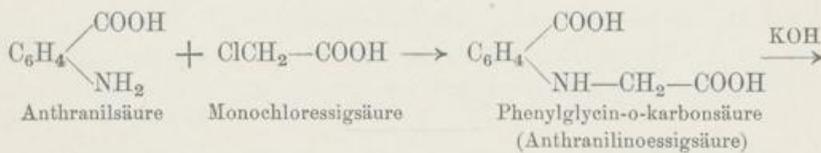
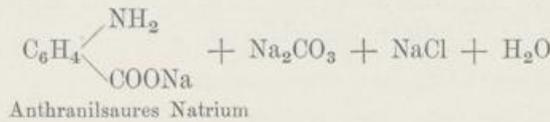
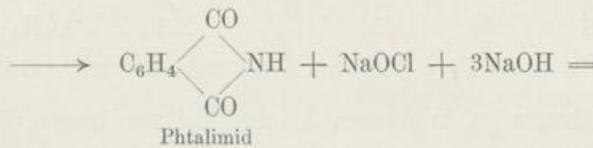
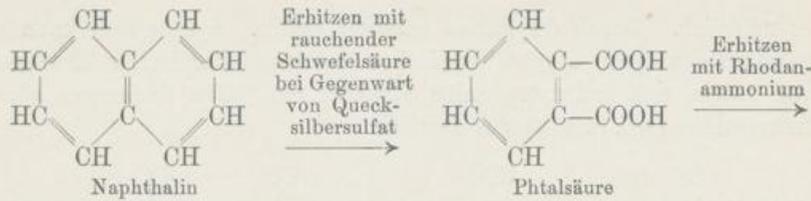
²⁾ Baeyer, B. 13 (1880) 2254; 14 (1881) 1741; 15 (1882) 51.



Durch Schmelzen von Phenylaminoessigsäure¹⁾ (Phenylglycin, Phenylglykokoll) mit Alkali und Oxydation der Schmelze mit Luft entsteht ebenfalls Indigotin:

¹⁾ Heumann, B. 23 (1890) 3043, 3431; B. 26 (1893) 225; Journ. f. prakt. Chem. 43 (1891) 111; 57 (1898) 198.

OH

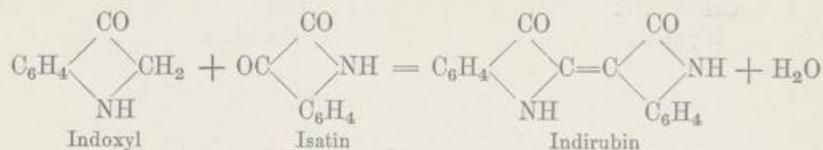


— *Indigrot*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ ²⁾ (Indirubin, Indipurpurin), ist mit Indigotin strukturisomer. Es bildet, aus Anilin kristallisiert, braune Nadelchen mit schwachem Metallglanz; aus konzentrierter alkoholischer Lösung scheidet es sich in dunkelpurpurroten Nadeln aus. Durch Sublimation wird es in carmoisinroten Nadeln erhalten. In organischen Lösungsmitteln löst es sich mit kirschroter Farbe, in wäßrigen Alkalien ist

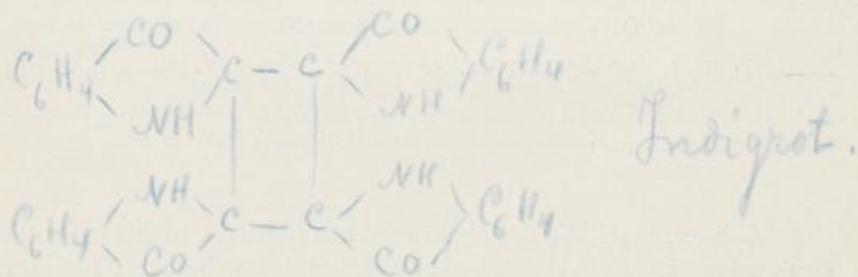
¹⁾ Indoxylsäure wird unter dem Namen „Indophor“ zum Kattendruck benutzt.

²⁾ Schunck, Phil. Mag. [4] 10 73; 14 288; 15 29; 17 283. Baeyer, B. 12 (1879) 459. Schunck und Marchlewski, B. 28 (1895) 539.

es unlöslich. Durch Oxydation entsteht Isatin. Synthetisch kann es gewonnen werden durch Vermischen schwach alkalischer Lösungen von Isatin und Indoxyl. Seine Struktur entspricht derjenigen eines Indogenides (vgl. S. 512) des Isatins:



Indigbraun ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren fast unlöslich, löslich dagegen in verdünnten Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure. Möglicherweise besteht es aus zwei Körpern, die als Indiretin und Indihumin bezeichnet worden sind.



Tannide enthaltende Drogen.

Als Tannide¹⁾ (Gerbsäuren, Gerbstoffe) bezeichnet man in Pflanzen weitverbreitete, stickstofffreie, meist wasserlösliche Substanzen, welche häufig einen herben, adstringierenden Geschmack besitzen. Viele liefern mit Eisenchlorid dunkelblaue oder grüne Niederschläge, viele sind durch Leim- oder Alkaloidlösungen, durch Lösungen von Kaliumbichromat, Bleiacetat oder Brechweinstein fällbar. Sie liefern meist braun oder rot gefärbte Oxydationsprodukte (Phlobaphene).

Die Klassenbezeichnung Tannide (Gerbstoffe) hat eine ausschließlich praktische Bedeutung²⁾. Mit der fortschreitenden Erforschung der Konstitution der einzelnen Glieder dieser Klasse, die in ihrem Verhalten oft stark voneinander abweichen, werden sie an den verschiedenen Stellen des Systems der organischen Chemie untergebracht werden können³⁾.

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung sind die Tannide als Derivate von Phenolen und Phenolsäuren zu betrachten⁴⁾. Eine

¹⁾ Dekker, *B.* **39** (1906) 2502 schlägt für Gerbsäure die Bezeichnung Gallo-tannid vor. Die ganze Gruppe der Gerbstoffe wäre dann als die der „Tannide“ zu bezeichnen und die frühere Bezeichnung „Tannoide“ fallen zu lassen.

Vgl. Waage, *Ber. d. d. Pharm. Gesellsch.* **1** (1891) 92. Thoms, *Arbeiten aus d. pharm. Inst. der Universität Berlin* **3** (1906) 61. Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, Jena 1905 II, 509. Kunz-Krause, *Realenzyklopädie d. gesamten Pharmacie* Bd. 5 S. 602. Schweiz. *Wochenschrift f. Chem. u. Pharm.* **36** (1898) 424.

Über die Untersuchung gerbsäurehaltiger Pflanzenstoffe siehe Counciler, in *Lunge's Chem. techn. Untersuchungsmethoden*, Berlin 1905 III, 698.

Ein erschöpfendes Literaturverzeichnis findet sich in Dekker, *De Looistoffen*, Botanisch-chemische monographie der tanniden, Amsterdam 1908.

²⁾ Reinitzer, *Ber. d. d. botan. Gesellsch.* **7** (1889) 187.

³⁾ Als Beispiele mögen angeführt werden die Moringengerbsäure und das Catechin.

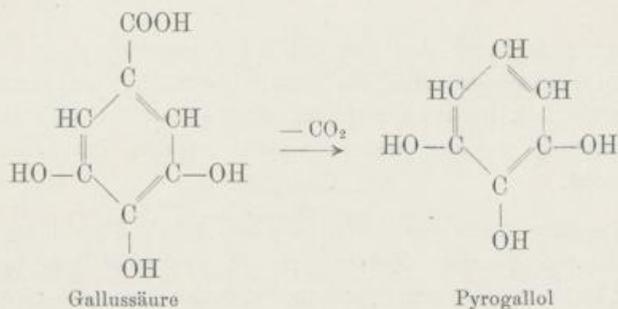
⁴⁾ Stenhouse, *B.* **7** (1874) 126, schlug die Einteilung in Pyrogallol- und Pyrocatechingerbstoffe vor. Nierenstein, *Zur Konstitution der Gerbstoffe*, *Chem. Centralbl.* **1906** I, 940.

Gallae.

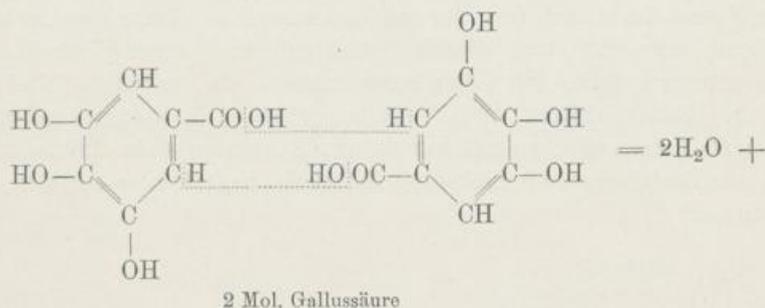
Quercus infectoria Olivier. — Fagaceae — Castaneeae.

Bestandteile: Gallussäure, Gallusgerbsäure, Glukogallussäure, Ellagsäure, Cyklogallipharsäure, Zucker.

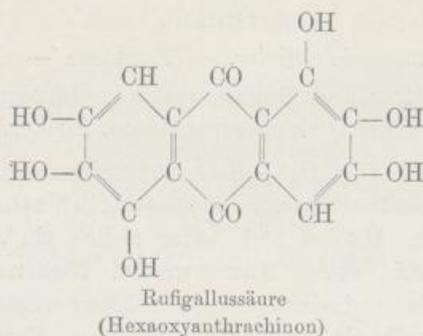
— Gallussäure¹⁾, $C_7H_6O_5 + H_2O$ (Trioxybenzoësäure), bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende, herb säuerlich schmeckende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. In der Lösung erzeugt Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag, Salze der Edelmetalle werden reduziert. Mit Leimlösung entsteht keine Fällung. Bei 120° verliert die Gallussäure das Kristallwasser und schmilzt bei ungefähr 200° . Höher erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallol:



Durch Reduktion mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wird Gallussäure in Benzoësäure übergeführt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht Rufigallussäure:



¹⁾ Lit. Übersicht siehe Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chem., Leipzig 1902, 2. Bd. 647.



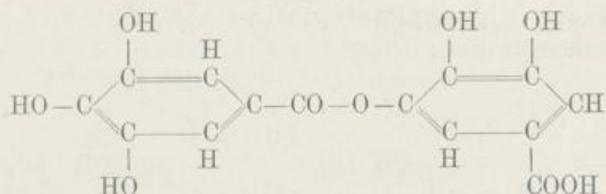
Durch Arsensäure, Jod oder durch Kaliumpersulfat und Schwefelsäure wird Gallussäure zu Ellagsäure (s. S. 527) oxydiert. Durch Oxydation der alkalischen Lösung mit Luft entsteht Galloflavin, ein gelber Farbstoff, welcher wahrscheinlich zu den Xanthonen in Beziehung steht.

Gallussäure kann dargestellt werden durch Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren. Synthetisch ist sie erhältlich durch Verschmelzen der Bromprotocatechusäure oder der Brom-3-5-dioxybenzoesäure mit Kali.

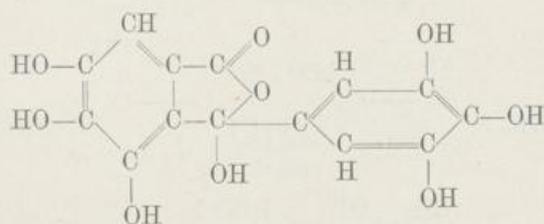
— *Gallusgerbsäure*¹⁾ (Tannin) stellt eine farblose oder schwach gelbliche, amorphe Masse dar, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol wenig und in Äther fast gar nicht löst. Die Lösung ist rechtsdrehend, schmeckt stark adstringierend und wird durch Eisenchlorid blauschwarz gefällt. Mit Leimlösung entsteht ein unlöslicher Niederschlag. Beim Erhitzen zerfällt Gallusgerbsäure in Kohlensäure und Pyrogallol, beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Gallussäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert Gallusgerbsäure Diphenylmethan.

¹⁾ Lit. Zusammenstellung siehe Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, Leipzig 1902, 2. Bd. S. 648. Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch d. Chem., Braunschweig 1886—1889, Bd. IV S. 648.

Molekulargröße und Konstitution der Gallusgerbsäure sind noch nicht sichergestellt¹⁾. Neben der Digallussäureformel ist eine Phtalsäureanhydridformel²⁾ in Vorschlag gebracht worden³⁾:



Gallusgerbsäure (?)
(Digallussäureformel)

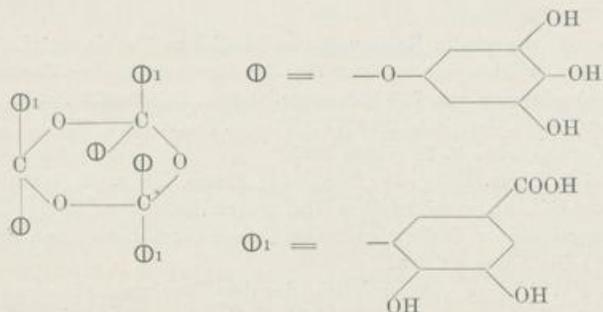


Gallusgerbsäure (?)
(Phtalsäureanhydridformel)

¹⁾ Flawitzky, Chem. Centralbl. 1899, I, 327. Walden, B. 30 (1897) 3151; 31 (1898) 3167; 32 (1899) 1613; Rosenheim und Schidrowitz, Journ. Chem. Soc. 1898 873. Vournassos, Dissert. Paris 1903. Herzig und Tscherne, B. 38 (1905) 989; Herzig und Tichatschek, B. 39 (1906) 268. Nierenstein, B. 38 (1905) 3641; B. 40 (1907) 916.

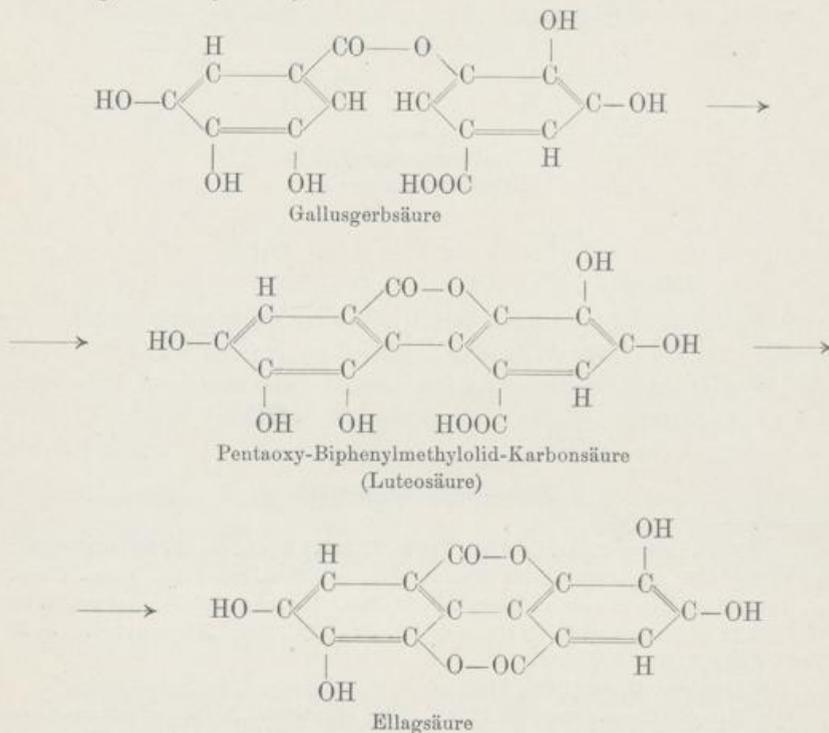
²⁾ Dekker, B. 39 (1906) 2497.

³⁾ Lloyd (Chem. Centralbl. 1908 I, 1623) schließt aus Molekularbestimmungen kristallisierter Derivate der Gallusgerbsäure, besonders der Pentaacetylverbindung, und aus anderen experimentellen Daten, daß das Molekül der Gallusgerbsäure aus drei, in einem Kohlenstoff-Sauerstoff-Sechsring vereinigten Digallussäuremolekülen besteht:



Wahrscheinlich ist die käufliche Gallusgerbsäure kein einheitlicher Körper¹⁾.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd wird Gallusgerbsäure über Pentaoxy-Biphenylmethyloid-Karbonsäure (Luteosäure) zu Ellagsäure oxydiert²⁾:



*Glukogallussäure*³⁾, $C_{13}H_{14}O_9$ (?), kristallisiert aus Äther in gelblichen Nadeln, welche bei 233° unter Zersetzung schmelzen. In 5% iger

¹⁾ Durch wiederholte Reinigung von käuflichem Tannin hat L. F. Iljin ein Tannin erhalten, welches eine von der Digallussäure verschiedene Zusammensetzung und eine Rechtsdrehung von $70-75^\circ$ zeigte. Chem. Zeitg. 1908 Nr. 15 177; Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. 1908 740; Pharm. Zeitg. 1908 675.

²⁾ Nierenstein, B. 41 (1908) 3015.

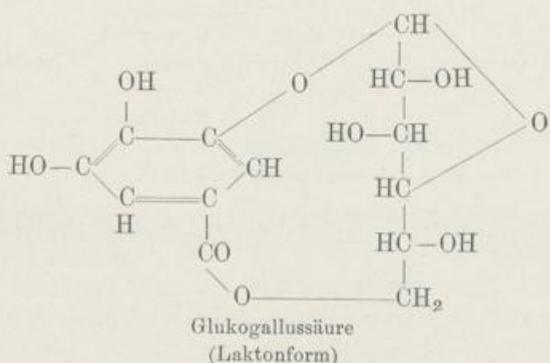
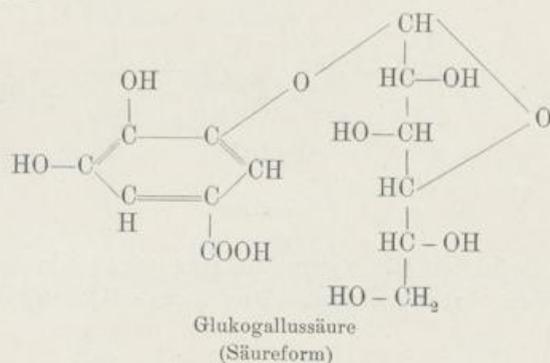
³⁾ Feist, Chem. Zeitg. 32 (1908) 918; Pharm. Zeitg. 53 (1908) 761.

Das von Gilson im chinesischen Rhabarber aufgefundene Glukogallin (s. S. 439) ist der Glukogallussäure ähnlich, es besitzt jedoch einen niedrigeren Schmelzpunkt und scheint keine Säure zu sein.

Nach Feist ist es wahrscheinlich, dass dem Tanninmolekül eine Glukogallussäure zugrunde liegt, an die zwei Moleküle Gallussäure esterartig gebunden sind.

Acetonlösung beträgt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +10,6^\circ$. Glukogallussäure liefert dieselben Reaktionen wie das Tannin, nur fällt sie Eiweiß und Alkaloidsalze (Chinin) nicht. Bei der Hydrolyse entsteht Gallussäure und Glukose.

Für die Struktur der Glukogallussäure sind folgende Formeln in Vorschlag gebracht worden:

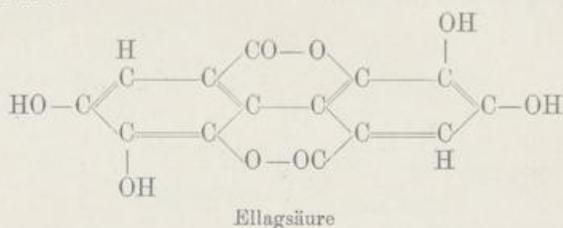


— Ellagsäure¹⁾, C₁₄H₆O₈ + 2H₂O, bildet ein hellgelbes, aus mikroskopischen Kristallen bestehendes, geschmackloses Pulver, welches in

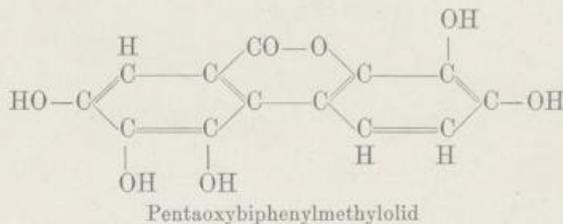
¹⁾ Chevreul, Ann. chim. phys. [2] 9 (1818) 329. Braconnot, Ann. chim. phys. [2] 9 (1818) 187. Pelouze, A. 10 (1834) 163. Taylor, London and Edinb. Phil. Mag. 1844, 354. Merklein und Wöhler, A. 55 (1845) 129. Goebel, A. 79 (1851) 83; A. 83 (1852) 280. Ernst und Zwenger, A. 159 (1871) 27. Griesmayer, A. 160 (1871) 50. Schiff, A. 170 (1873) 75; B. 4 (1871) 967; B. 12 (1879) 1533. Löwe, Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 14 (1875) 35, 44. Rembold, B. 8 (1875) 1494. Barth und Goldschmidt, B. 11 (1878) 846; B. 12 (1879) 1237. Cobenzl, B. 13 (1880) 2233. Stromer, Monatsh.

Wasser und in Alkohol schwer löslich ist. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelblau. In Ätzalkalien löst sich Ellagsäure mit gelber Farbe, die an der Luft in Blutrot übergeht. Mit rauchender Salpetersäure färbt sich Ellagsäure ebenfalls blutrot.

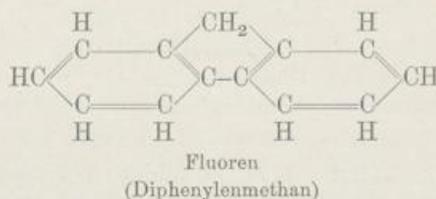
Für die Konstitution der Ellagsäure ist folgende Formel aufgestellt worden:



Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird sie in das, in seidenartigen Nadeln kristallisierende Pentaoxy-Biphenylmethyloid übergeföhrt:

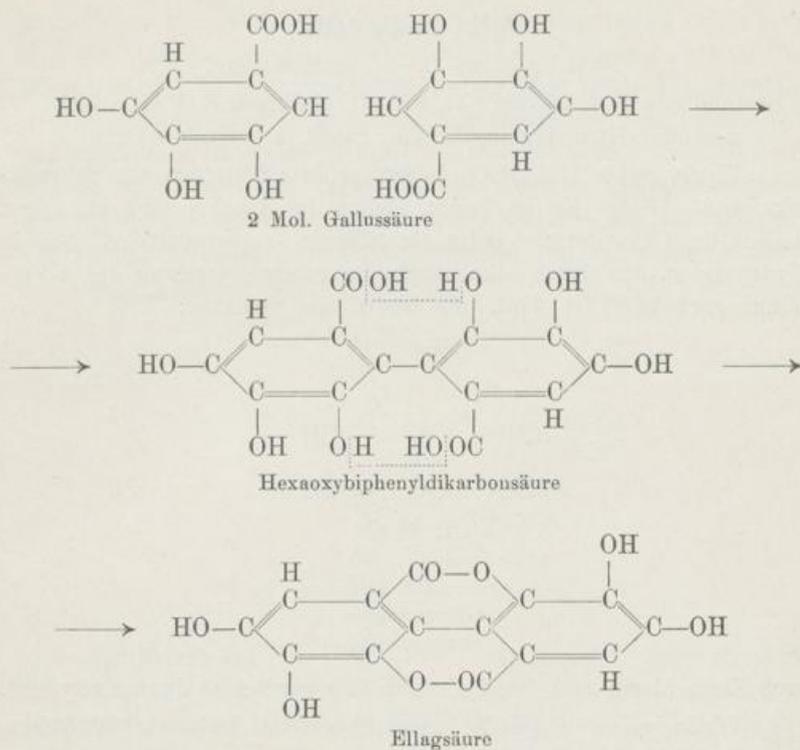


Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Fluoren:

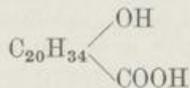


Ellagsäure kann künstlich dargestellt werden durch Oxydation von Gallussäure oder Gallusgerbsäure:

f. Chem. 2 (1881) 539. Goldschmiedt u. Jahoda, Monatsh. f. Chem. 13 (1892) 49. Zöllffel, Arch. d. Pharm. 229 (1891) 130. Graebe, B. 36 (1903) 212. Heine-
mann, Chem. Centralbl. 1901, II, 518; Apoth.-Zeitg. 1904, 178. Alpers, Arch.
d. Pharm. 244 (1906) 582. Herzig und Pollack, Chem. Zeitg. 1908, 270.
Nierenstein, B. 41 (1908) 1649; Chem. Zeitg. 1908, 712; 1909, 87.



*Cyklogallipharsäure*¹⁾, $C_{21}H_{36}O_3$, bildet weiße atlasglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 89°. In Wasser ist sie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Mit Pyridin vereinigt sie sich zu einem Additionsprodukt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaviolett gefärbt. *Cyklogallipharsäure* ist eine ungesättigte, einbasische Oxysäure,



welche beim Erhitzen auf 200° ein Ketoanhydrid bildet. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Gallipharsäure (Hexadecylsäure), $C_{16}H_{32}O_2$, neben Oxalsäure, n-Buttersäure und Glycerin. Die Zinkstaubdestillation liefert Naphthalin und m-Xylol.

¹⁾ Kunz-Krause und Schelle, Arch. d. Pharm. 242 (1904) 257. Kunz-Krause und Richter, Arch. d. Pharm. 245 (1907) 28.

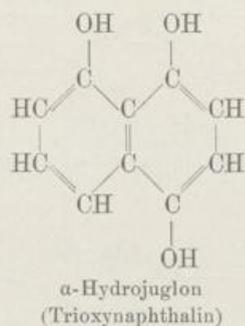
Oesterle, Grundriß der Pharmakochemie.

Folia Juglandis.

Juglans regia L. — Juglandaceae.

Bestandteile ¹⁾: Ellagsäure (s. S. 527), Gallussäure ²⁾ (s. S. 523),
 α - und β -Hydrojuglon, Juglon, Inosit, ätherisches Öl ³⁾.

— α -Hydrojuglon ⁴⁾, $C_{10}H_8O_3$, bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 168—170°. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Äther, unlöslich in Chloroform. Beim Destillieren verwandelt es sich in β -Hydrojuglon, das durch alkoholische Salzsäure wieder in die α -Verbindung zurückgeführt wird. Es besitzt die Struktur:



Durch Eisenchlorid und durch Bromwasser wird es zu Juglon oxydiert.

— β -Hydrojuglon, $C_{10}H_8O_3$, kristallisiert in farblosen Blättchen, welche bei 97° schmelzen. In Alkohol und in Äther ist es schwer löslich, in Chloroform löst es sich leicht. Es wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt und läßt sich nicht zu Juglon oxydieren.

— Juglon ⁵⁾, $C_{10}H_6O_3$ (Nucin, Regianin), kristallisiert aus Alkohol in granatroten Nadeln, die sich bei ungefähr 125° schwärzen und bei

¹⁾ Vgl. Dragendorff, Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten, Stuttgart 1898, S. 160.

Dieselben Bestandteile sind auch in den Fruchtschalen enthalten, es ist nicht ausgeschlossen, daß das Hydrojuglon in der Pflanze als Glykosid vorkommt.

²⁾ Als Nucitannin ist ein besonderer Gerbstoff bezeichnet worden, der durch Mineralsäuren in Zucker, Essigsäure und Rotsäure zerlegt werden soll.

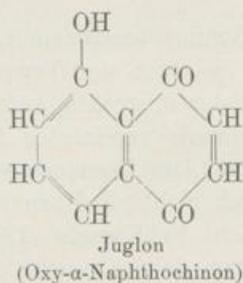
³⁾ Der Gehalt an ätherischem Öl ist gering, es ist gelbgrün, bei gewöhnlicher Temperatur fest und hat einen angenehm teeartigen Geruch (Schimmel & Cie., Ber. 1890 II, 49).

⁴⁾ Die Hydrojuglone sind zur Zeit des Wachstums in allen grünen Teilen des Walnußbaumes enthalten; die Schalen der reifen Nüsse dagegen liefern kein Hydrojuglon (Mylius, B. 17 (1884) 2412).

⁵⁾ Vogel und Reischauer, Jahresb. d. Chem. 1856 693; 1858 533. Phipson, Compt. rend. 69 (1869) 1372; Chem. News 20 (1869) 116; 52 (1885) 39. Reischauer,

etwa 151—154° schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther und ist nur wenig in Petroläther löslich. In sehr verdünnter Natronlauge oder in Ammoniak löst es sich mit Purpurfarbe, die sehr bald in Braun übergeht. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv blutroter Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit alkoholischem Kali rot. Kupferacetatlösung erzeugt in der alkoholischen Lösung ebenfalls eine Rotfärbung, aus der Lösung scheiden sich kleine Kristalle von Juglonkupfer ab.

Juglon besitzt die Konstitution:



Es liefert ein, bei 154—155° schmelzendes, Acetylderivat und ein Oxim vom Schmelzpunkt 187—187,5°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Naphthalin, durch Oxydation mit Luft in alkalischer Lösung wird Oxyjuglon (Dioxy- α -Naphthochinon) gebildet. Durch Wasserstoffsperoxyd wird Juglon zu α -Oxyphthalsäure oxydiert, durch verdünnte Salpetersäure wird es in Juglonsäure (Dinitrooxyphthalsäure) übergeführt.

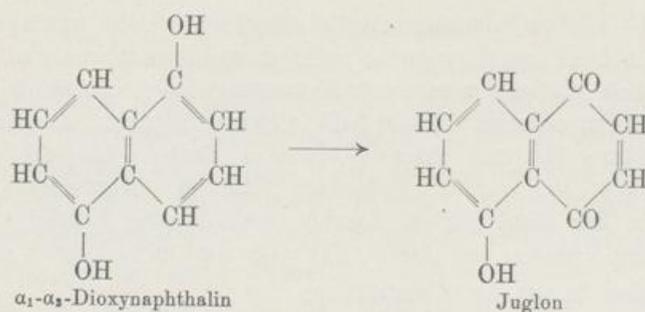
Synthetisch¹⁾ kann Juglon dargestellt werden durch Oxydation von α_1 - α_3 -Dioxynaphthalin²⁾ mit Chromsäuremischung:

B. 10 (1877) 1544. Bernthsen, B. 17 (1884) 1945. Mylius, B. 17 (1884) 2411; 18 (1885) 463, 2567; Bernthsen und Semper, B. 18 (1885) 203; 19 (1886) 164; 20 (1887) 934.

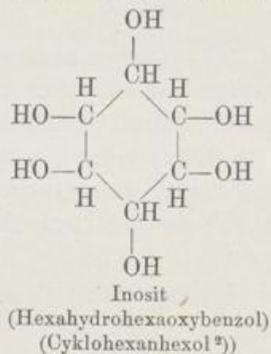
¹⁾ Bernthsen und Semper, B. 20 (1887) 934.

²⁾ α_1 - α_3 -Dioxynaphthalin wird dargestellt durch Behandlung einer Lösung von Naphthalin in Schwefelkohlenstoff mit Sulfuryloxychlorid und Verschmelzen des Natriumsalzes der entstandenen Naphthalindisulfosäure mit Kalihydrat.

Eine andere Synthese des Juglons geht vom 1-8-Aminonaphthol aus. Dasselbe liefert mit diazotierter Sulfanilsäure einen granatroten Azofarbstoff, dessen, durch Zinkstaub und Salzsäure zu gewinnendes, Reduktionsprodukt durch Eisenchlorid zu Juglon oxydiert wird. Friedländer und Silberstern, Chem. Centralbl. 1902, II, 743.



— *Inosit*¹⁾, C₆H₁₂O₆ (Nucit, Phaseomannit, Meso-Inosit, Dambose), kristallisiert aus Wasser, je nach der Temperatur der Lösung, mit zwei Molekülen Kristallwasser in großen, süßschmeckenden Kristallen oder wasserfrei in drusenförmig vereinigten feinen Nadeln. Wasserfrei schmilzt Inosit bei 225°, im Vacuum destilliert er bei 319° unzersetzt. Er verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, ist durch Hefe nicht vergärbbar, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Seine Konstitution entspricht der Formel:



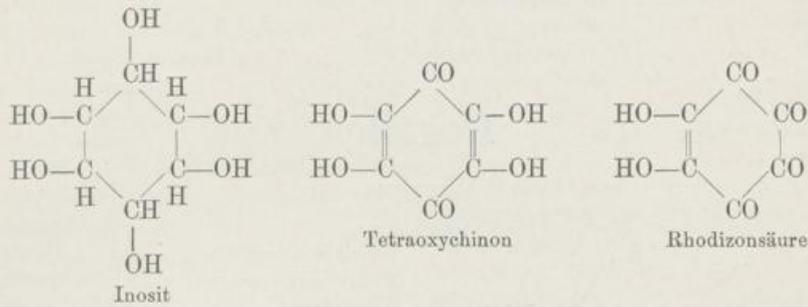
¹⁾ Tanret und Villiers, Compt. rend. **84** (1877) 393; Ann. chim. phys. [5] **23** (1881) 389. Literaturzusammenstellung siehe Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chem., Leipzig 1902, II, S. 807. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, Braunschweig 1900, S. 645. Meillère, Journ. d. Pharm. et d. Chim. [6] **28** (1908) 289.

Außer dem gewöhnlichen, inaktiven, nicht spaltbaren Inosit sind zwei optisch aktive Formen und die racemische Form bekannt.

In Form des Methyläthers findet sich der *i*-Inosit als Bornesit im Kautschuk von Borneo, der Dimethyläther bildet den Dambonit im Kautschuk von Gabon.

²⁾ Der dem Cyclohexanhexol entsprechende fünfwertige Alkohol, das Cyclohexanpentol ist in seiner rechtsdrehenden Form der Quercit der Eichen, die linksdrehende Form ist in *Gymnema sylvestris* (Power und Tutin, Chem. Centralbl. **1904**, I, 1604) aufgefunden worden.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 170° liefert Inosit Phenol, Dijodphenol und Spuren von Benzol. Durch Salpetersäure wird er in Tetraoxychinon und Rhodizonsäure übergeführt¹⁾:



¹⁾ Maquenne, Ann. chim. phys. [6] 12 (1887) 1, 570; Compt. rend. 104 (1887) 297, 1719.

Register

	Seite		Seite
A.			
Absinthiin	318	β -Aethylchinuclidin	75
Acacia Catechu	475	Aethylenmilchsäure	124
Acacia Suma	475	Aethylfisetin	480
Acetalamin	132	Aethylfisetol	480
Acetaldehyd . 238. 277. 297. 310. 374		r-Aethylidenmilchsäure	124
Aceteugenol 269. 346. 348		β -Aethyl- γ -Methylpyridin	82
Acethomovanillinsäure 269. 349		α -Aethylpyridin	47
Acetochlorhydrose 413. 415		β -Aethylpyridin	82
Aceton 346. 516		α -Aethylpyridylketon	23
Acetondioxalsäureester 123		Aethylresacetophenon	481
Acetonglukosid 410		Aethylresorcylsäure	481
Acetophenon 424. 425		Aethyltricarballysäure	139
Acetvanillin 349		Agaricinsäure	42
Acetvanillinsäure 269. 349		Aglykone	409
Acetylatripin 52		Ajowanfrüchte s. Fruct. Ajowan	
Acetylen 311		Akonitsäure	43
Acetylmethylmorpholchinon 99		Albaspidin 395. 399	
Acorus Calamus 356		Aldehyde, Bestimmung in äther. Ölen	161
Acrolein 9		Aldehydoguajakolkarbonsäure	266
Acroleinammoniak 9		Aldol	311
Adenin 143. 153		Alizarin 502. 503. 507	
Aepfelsäure 18. 25. 34. 55. 227.		Alizarinpurpursulfosäure	507
Aesculetin 55. 423		Alkaloide	1
Aesculin 409. 411. 422. 423		Alkaloidreagentien, allgemeine	3
Aethal 356		Alkohole, Bestimmung in äther. Ölen	161
Aethanolmethylamin 102. 105		Allozimmtsäure	62
Aethoxycoffein 145		Alloxan	150
3-Aethoxy-3'-4'-Dimethoxyflavonol	482	Allylamin 448. 450. 451	
3-Aethoxy-3'-4'-Dimethoxyflavanon	482	Allylbenzol	251
Aethylalkohol 369. 374		Allylbrenzcatechin	346
Aethyl-n-Amylketon 190. 194		Allylbrenzcatechinmethylenäther	360
Aethylapocinchensäure 77		Allylcyanamid	450
Aethyl-Arabinosid 410		Allylelanid	448
Aethyl-Chinovosid 70		Allyldithiokarbaminsaures Allylamin	451
		Allylguajakol	347
		Allylmethoxyoxymethylenbenzol	363

	Seite		Seite
Allyloxymethylendimethoxybenzol	365.	Anethol . . .	330. 331. 336. 340. 343
	367	Anetholnitrit	332
p-Allylphenolmethyläther	336	Anetholnitrosochlorid	332
Allylsenföf	448. 449. 451	Anethum graveolens	311
Allylsulfkarbaminsäureäthylester	450	Anhydridtannoide	522
Allyltetramethoxybenzol	365	Anhydroecgonin	59
Allylthioharnstoff	449	Anhydroecgoninäthylester	59
Allyltrimethoxybenzol	363	Anhydro- α -Naphthochinonresorcin	494
Aloë-Emodin	442	Anilin	513. 514. 518
Althain	54	Anilinglukosid	412
Amalinsäure	145	Anis s. Fruct. Anisi.	
Amanitin	10	Anisaldehyd 330. 333. 337. 340. 343. 433	
Amarin	253	Anisaldoxime	337
Amarythrin	460	Anisalkohol	337
Ameisensäure	283	Anisketon	330. 343
Amidoapochinen	85	Anisodus luridus	53
Amidomalonylharnstoff	147	Anisoïn	331
Aminoacetal	132	Anisol	334. 338
Aminobernsteinsäure	55	p-Anisolkarbonsäure	338
Aminoäthylpiperonylkarbonsäure	135	Anisoylmethoxyphenylkarbinol	331
6-Amino-2-8-Dichlorpurin	154	Anissäure 330. 333. 336. 338. 340. 385	
4-Amino-2-6-Dioxypyrimidin	147	Anisyl- α -methylacrylsäure	335
5-Aminovaleraldehyd	32	Anol	332
Aminoessigsäure	207	Anthodia Cinae	377
Aminoguanidinglukosid	412	Anthrachinonmonosulfosäure	504
1-8-Aminonaphthol	531	Anthranilinoessigsäure	519
Aminooxindol	514	Anthranilsäure	206. 513. 518
o-Aminophenol	394	Anthrauisäuremethylester	205. 206
Aminopropylvaleraldehyd	20	Antiarin	407
6-Aminopurin	153	Antiarose	407
β -Aminopyridin	37	Anti-Zimmtaldoxim	251
6-Amino-2-thiopurin	155	Apigenin	428. 431. 434
Aminothymol	301	Apiin	409. 411. 428
Aminouracil	146. 147	Apiol	365. 428
Amygdalae amarae	443	Apiolaldehyd	366
Amygdalin	406. 409. 411. 443. 446	Apiolsäure	366
Amygdalinsäure	446	Apion	366
Amygdalus communis	443	Apionketonsäure	366
Amygdonitrilglukosid	444	Apionol	366
Amylalkohol	190. 238. 369. 374	Apionsäure	428
Amylenbromid	215	Apionylglyoxylsäure	366
Amylenhydrat	375	Apiose	428
Amyren	318	Apioseglukoseapigenin	429
Amyrilen	142	Apioseglukosephloroglucin	431
Andira Araroba	509	Apium Petroselinum	428
Andira inermis	133	Apoatropin	54
Androl	181. 185	Apochinen	84

	Seite		Seite
Apocinchen	76. 85	Atropasäure	44
Apokampfersäure	178	Atropasäuretropinester	54
Apomorphin	93. 101	Atropin	43. 52. 56
Apophyllensäure	115. 129	Aurade	205
Arabinoseäthylmerkaptal	410	Auxochrom	457
Ararobapulver s. Chrysarobin.		Avornin	442
Arbutin	408. 411. 413. 419	Azelaïnsäure	281
Arbutus Uva Ursi	413	Azelaïnsäurehalbdehyd	281
Arctostaphylos Uva Ursi	413	Azolitmin	458
Areca Catechu	13		
Arecaidin	13		
Arecaïn	13. 17		
Arecolin	13. 16		
Arecauß s. Sem. Arecae.			
Aricin	70		
Aristol	320		
Aromatophore	159		
Artanthesäure	367		
Artemisin	377. 383		
Artemisia Absinthium	318		
Artemisia Cina	377		
Artemisia maritima	377		
Artemisinsäure	384		
Artocarpus integrifolia	469		
Asarin	357		
Asaron	356. 357. 367		
Asaronsäure	358		
Asarum europeum	357		
Asarumkampfer	357		
Asarylaldehyd	356. 358		
Asbarg	487		
Asparagin	43. 54		
Asparaginsäure	55		
Aspidin	395. 403		
Aspidinanilid	404		
Aspidinol	395. 402		
Aspidinxanthen	404		
Aspidium Filix mas	395		
Atranorin	459. 463		
Atranorinsäure	464		
Atranorsäure	463		
Atrarsäure	464		
Atrolaktinäthersäure	45		
Atrolaktyltropeïn	52		
Atroscin	57		
Atropa Belladonnae	43		
Atropamin	43. 53. 54		
		B.	
		Backhousia citriodora	209
		Bärentraubenblätters. Fol. Uvae Ursi.	
		Baptisin	407
		Barbaraea praecox	449
		Barbitursäure	147
		Barosma betulinum	327
		Barosma crenatum	327
		Barosma serratifolium	327
		Barosmin	327
		Behensäure	447
		Belladonnin	43. 53. 54
		Benzaldehyd 249. 251. 252. 253. 376. 385.	
			444. 471
		Benzaldehydeyanhydrin	254. 444
		Benzalhydrazin	253
		Benzalmalonsäure	441
		Benzoësäure 205. 207. 251. 254. 276. 424.	
			468. 504. 508. 523
		Benzoësäuremethylester	346. 352
		Benzoïn	127. 254
		Benzofurfuran	476
		Benzolazofilicinsäurebutanon	400
		Benzolsulfoprotocatechualdehyd	264
		Benzo- α -Pyron	388. 425
		Benzo- γ -Pyron	388. 425
		α - β -Benzopyrrol	208
		Benzoylacetylsuperoxyd	254
		Benzoylconiïn	20
		Benzoyllegonin	58. 62
		Benzoyllegoninäthylester	58
		Benzoylengenol	348
		Benzoylglycocoll	207
		Benzoyl- ψ -Tropoïn	64
		Benzoylwasserstoffsuperoxyd	254
		Benzylalkohol	254. 446

	Seite		Seite
Benzylalkoholorthokarbonsäure . . .	121	Brasilsäure	496
Benzylarabinosid	411	Brassica napus	449
Benzylchlorid	255. 513	Brassica nigra	447
Benzylchromen	490	Brechnüsse s. Sem. Strychni.	
Benzylecyanid	513	Brenzcatechin	343. 504
Benzylidenanilin	253	Brenzcatechindimethyläther	355
Benzylidencumaranon	385	Brenzschleimsäure	351
Benzylidennopinon	173	β -Bromadipinsäure	61
Benzylidenthujon	314	Bromanetholdibromid	332
Berberal	135	α -Bromocumarin	390
Berberilsäure	135	Bromcymol	323
Berberin	124. 133. 458	Bromcymolsulfosäure	323
Berberinal	134	p-Bromisopropylbenzol	325
Berberiniumhydroxyd	134	β -Bromkampfersäure	291
Berberonsäure	134	Brommagnesiumanisol	337. 339
Bergamottkampfer	205	Brommorpholmethylether	99
Bergamottöl s. Ol. Bergamottae.		Brucidin	91
Bergamottölstearopten	205	Brucin	89. 90
Bergapten	199. 205	Brucinonsäure	91
Bergaptin	199	Brucinoxyd	91
Bernsteinsäure	25	Brucinsäure	91
Betaïn	9. 11. 377	Buccoblätter s. Fol. Bucco.	
Betelphenol	346	Buccokampfer	327
Betulin	419	Butadiën	462
Bicyklo-Santalol	236	Buttersäure	396. 403. 529
Bilinearin	10	Butylsenföhl	449
Bilsenkraut s. Fol. Hyoscyami.		Butyraldehyd	369. 376
Birnöl	375	Butyrylbuttersäure	20
Blauholz s. Lign. Hämatoxyli.			
Bockshornsamen s. Sem. Faeni graeci.		C.	
Bornekampfer	175	Cadinen	238. 318
Borneokampfer	295	Caesalpinia echinata	489
Borneol 160. 185. 190. 286. 295. 312. 317.	325. 362	Caffeol	142
Borneolbromal	296	Caffeon	142
Borneolchloral	296	Cajaputen	199
Bornesit	532	Cajeputol	369
Bornylacetat	294. 295. 297	Cajeputöl s. Ol. Cajeputi.	
Bornylchlorid	296	Calamen	357
Bornylen	160	Calameon	356
Bornylphenylurethan	296	Calameonsäure	357
Brasan	493	Campecheholz s. Lign. Hämatoxyli.	
Brasileïn	491	Camphangruppe	160
Brasilin	457. 458. 489. 490	Camphen (s. auch Kampfen)	160
Brasilienholz s. Lign. Fernambuci.		Camphora	285
Brasilinsäure	496	Camphren	306
Brasilintrimethyläther	491. 492	Canadin	124. 137

	Seite		Seite
Cappern-Rutin	276	Catechugerbsäure	475. 479
Caprinsäure	208. 270	Cedren	318
Capronaldehyd	369	Ceratophyllin	464
n-Caprinsäure	195	Cerin	58
n-Caprylsäure	271	β-Cerotonin	58
Carbocinchomeronensäure	81. 85. 109	Cerotinsäure	395
Cardamomen s. Fruct. Cardamomi.		Cetylalkohol	356
Carlina acaulis	351	Ceylonzimmt s. Cort. Cinnam. zeylan.	
Carlinaoxyd	351	Chairamidin	70
Caron	307	Chairamin	70
Carotin	58	Chalkon	385
Carum Ajowan	319	Chavibetol	346. 355
Carum Carvi	297	Chavikol	336
Carvacrol	287. 298. 308. 325	Chavikolmethyläther	333
Carvacrylamin	314	Chelidonium majus	123
Carven	199	Chelidonsäure	123
Carvenol	306	Cheiranthus Cheirii	487
Carvenon	306	Chinagerbsäure	70. 409
Carveol	306	Chinamin	70
Carveolmethyläther	305	Chinarinde s. Cort. Chinae.	
Carvestren	160	Chinarot	70
Carvomenthendibromid	183	Chinasäure	70. 88. 156. 158. 343
Carvon 160. 232. 238. 297. 298. 304.		Chinen	84
	311. 325	Chinesischer Zimmt s. Cort. Cinnam.	
Carvondihydrodisulfonsäure	299	chinens.	
Carvonhydrobromid	300	Chinicin	72. 84
Carvonpentabromid	299	Chinid	88
Carvotanaceton	300. 313	Chinidin	86. 70
Carvontetrabromid	299	α-Chinidin	82
Carvontribromid	299	β-Chinidin	86
Carvoxim	202. 300	Chinin	82. 70
Caryophyllen	249. 346. 349. 354	β-Chinin	86
Caryophyllenalkohol	350	Chininchlorid	84
Caryophyllennitrosat	350	Chininsäure	85
Caryophyllennitrosit	350	Chinizarin	507
Caryophyllennitrosochlorid	350	Chinoidin	86
Caryophylli	346	Chinolidin	86
Caryophyllin	346. 354	Chinolin	81
Caryophyllinsäure	354	γ-Chinolinkarbonsäure	81
Caryophyllus aromaticus	346	Chinolinphenetoldikarbonsäure	77
Cassia-Stearopten	256	Chinotin	86
Catechin	438. 458. 475. 476. 521	Chinotöxin	84
Catechinpentamethyläther	477	Chinovabitter	70
Catechintetramethyläther	477	Chinovagerbsäure	70. 409
Catechontetramethyläther	478	Chinovarot	70
Catechontrimethyläther	477	Chinovasäure	70
Catechu	475	Chinovin	70. 407

	Seite		Seite
Chinovit	70	Cinchotoxin	72. 82
Chinovose	70. 407	Cinchovatin	82
Chitenin	85	Cinen	199
Chitenol	85	Cineol 166. 179. 185. 190. 235. 238. 249.	
Chloralglukoside	410	269. 295. 312. 354. 369. 376. 377. 384	
Chloralosen	410	Cineolen	371
o-Chlorbenzoësäure	518	Cineolsäure	372
Chlorooffein	145. 148	Cineolsäureanhydrid	372
Chlorocodid	101	Cinnamomum Camphora	285
Chlorogenin	502	Cinnamomum Cassia	255
Chlorogensäure	27. 142. 155	Cinnamomum zeylanicum	249
Chlorophora tinctoria	469	Cinnamylacetat	256
Chlororubin	502	Cinnamylcocaïn	58. 62
β-Chlorpropionacetal	15	Cinnamylidenmalonsäure	63
Chlortheobromin	150	Citral . . . 160. 185. 193. 195. 209. 227.	
Chlortheophyllin	151	279. 325	
Chlortropasäure	45	Citren	199
Cholestrophan	144	Citronellal . . . 160. 209. 216. 227. 246	
Cholin . . . 8. 10. 13. 269. 356. 377. 454		Citronellol	160. 195. 221
Chromen	490	Citronellsäure	197. 221
Chromogen	457	Citronellydenacetone	219
Chromon	388. 425. 473. 490	Citronellydencyanessigsäure	218
Chromophore	457	Citronellyl-β-Naphtochinolin	218
Chromosantonin	380	Citronellyl-β-Naphtocinchoninsäure	218
Chrysarobin	509	Citronenkampfer	224
Chrysatropasäure	55	Citronenölsteopten	224
Chrysin	424. 458	Citronenschale s. Cort. Citri fructus	
Chrysinssäure	424	Citropten	209. 224
Chrysophaneïn	411. 438	Citrus Aurantium subsp. amara	205
Chrysophanol	510	Citrus Aurantium subsp. Bergamia	199
Chrysophansäure	438. 510	Citrus madurensis	272
Cinchamidin	70	Citrus decumana	226
Cinchen	73	Citrylidencyanessigsäure	211
Cinchol	70	Citryl-β-Naphtocinchoninsäure	212
Cincholoipon	74. 85	Cloven	350
Cincholoiponsäure	74. 85	Cocablätter s. Fol. Cocae.	
Cinchomeronsäure . . . 81. 82. 107. 115		Cocaethylin	62
Cinchona succirubra	70	Cocaïn	58
Cinchonicin	72. 82	Cocaïdin	63
Cinchonidin	70. 82	Cocagerbsäure	58
Cinchonin	70. 71	Cocamin	63
Cinchoninchlorid	73	Coetin	58
Cinchoninon	72	Cochlearia Armoracia	447
Cinchoninsäure	81	Codamin	91
Cinchotenidin	82	Codeïn	91. 95. 97. 101
Cinchotenin	80	Codeïnjodmethylat	97
Cinchotin	70	Codeïnmethyljodid	101

	Seite		Seite
Codeinon	101. 102	Cotarnsäure	115
Coffalsäure	27. 142. 155	Cotinin	479
Coffea arabica	142	Cotinus Coggygia	479
Coffearin	142	Coumarouna odorata	388
Coffein	141. 142. 143. 151	Crotonaldehyd	311
Coffeinglykoside	412	Crotonsäure	448
Cola acuminata	141	Crotonylsenföl	449
Columbamin	137	Cryptopin	91
Columbin	137	Cubebin	28
Columbosäure	137	o-Cumaraldehydmethyläther	256
Conchairamidin	70	Cumaran	390. 476
Conchairamin	70	Cumaranon	390
Conchinamin	70	Cumarilsäure	390
Concusconin	70	Cumarin	190. 388. 392. 425
Conchinin	86	Cumarinbromid	390
Conhydrin	18. 24	Cumarinkarbonsäure	392
γ-Conicein	18. 24	Cumaron	390. 476. 478
Coniferin	261. 409. 411	Cumaroxim	390
Coniferylalkohol	261	Cumarphenylhydrazon	390
Coniin	18	Cumarsäure	389
Conium maculatum	18	Cuminaldehyd	249. 257. 322
Convicin	412	Cuminalkohol	257. 325
Convolvulin	409. 410	Cuminol	257. 322
Conydrin	18. 24	Cuminsäure	257. 324
Conyryn	19	Cuminum Cuminum	257
Copaiven	349	Cumol	322
Coriander s. Fruct. Coriandri.		p-Cumylchlorid	258
Coriandrol	186	Cuprein	70
Coriandrum sativum	186	Cupreol	70
Cortex Chinae	70	Curcuma Zedoaria	249
Cortex Cinnamomi chinensis	255	Cusconin	70
Cortex Cinnamomi zeylanici	249	Cuskhygrin	58. 66
Cortex Citri fructus	209	Cyanacetylguanidin	153
Cortex Frangulae	442	Cyanacetylharnstoff	147
Cortex Granati	67	Cyanallyl	448
Cortex Mezerei	420	Cyanessigsäure	147. 148. 150
Cortex Quercus tinctoriae	482	Cyanmethylantranilsäure	518
Cortex radiceis Paeoniae	276	β-Cyanpyridin	9
Cortex Salicis	416	Cyanwasserstoff	444
Cortex Sassafras	359	Cyklocitral	212
Corydalin	137	α-Cyklocitral	279
Corydalis cava	137	β-Cyklocitral	279
Cotamin	113. 114. 118	Cyklogallipharsäure	523. 529
Cotarnlacton	118	Cyklogeraniol	192
Cotarnlactonsäure	118	Cykloheptan	46
Cotarnmethinmethyljodid	117	Cykloheptatrien	47. 50
Cotarnon	117	Cyklohexanhexol	532

	Seite		Seite
Cyklohexanpentol	341. 532	Diaminoorcin	461
Cyklolinaloolen	188	4-6-Diamino-2-thiopyrimidin	154
Cyklopentandikarbonsäure	238	4-5-Diaminouracil	147. 152
Cymen	323	α - δ -Diaminovaleriansäure	41
Cymidin	314. 322	Dianethol	334
Cymol 166. 209. 213. 239. 249. 257. 286.	319. 323. 325. 376	p-Diazobenzoësäuresulfat	339
3-Cymolsulfosäure	323	Dibromasaron	357
Cymophenol	287. 319	Dibromkotinin	35
β -Cymophenol	325	Dibrommenthon	242
Cymylhydroxylamin	301	Dibromoktan	20
		Dibrompentan	33
		Dibromstearinsäure	281
		Dibromtetrahydrocarvon	307
		2-4-Dibrom-1-3-3'-4'-Tetramethoxy-	
		flavon	437
		Dibromtikonin	35
		2-4-Dibrom-1-3-4'-Trimethoxyflavon	434
		Dicarvelone	303
		Dichlorhexahydrocymol	243
		Dichlormukonsäure	60
		Dichrysarobin	509. 510
		Dichrysarobinmethyläther	509. 510
		Dicyklene	160
		Digallussäure	526
		Digitoflavon	435
		Dihydroarecaidin	14
		Dihydroasaron	357
		Dihydrobrucinonsäure	91
		Dihydrocarveol	297. 303. 306. 308
		Dihydrocarvon	297. 303. 306. 309
		Dihydrocarvoxim	308
		Dihydrocarvylamin	302
		Dihydroxycitronellsäure	222
		Dihydrocumarin	392
		Dihydroeumaron	390. 476
		Dihydroflavaspidsäuremonoäthyläther	402
		Dihydroflavaspidsäurexanthen	401. 404
		Dihydrogeraniumsäure	197
		Dihydrojonon	219
		Dihydrokampferphoron	327
		Δ_2 -Dihydromukonsäure	60
		Dihydromyristicin	364
		Dihydromyrtensäure	181
		Dihydronikotylin	39
		Dihydropseudojonon	219
		Dihydrosantinsäure	379
		Dihydroshikimisäure	341
D.			
Damascenin	393. 394		
Damasceninsäure	394		
Dambonit	532		
Dambose	532		
Daphne Mezereum	420		
Daphnetin	420. 421		
Daphnin	409. 411. 420		
Datiscin	407. 409. 411		
Datura Stramonium	56		
Decylaldehyd	205. 208. 277		
Decylensäure	243		
Decylsäure	245		
Dehydrodieugenol	347		
Dehydrodivanillin	260		
Dehydrokampfersäure	291		
Dehydromorphin	100		
Delphinium zilil	487		
Depsan	477		
Desmotroposantonin	379		
Desmotroposantonige Säure	380		
Desoxybenzoïnkarbonsäure	126		
Desoxyhydrocatechintetramethyläther	478		
Desoxystrychnin	90		
Dextrose	511		
Dhurrin	411. 445		
Diacetyl	277. 297. 346. 353		
Diacetylhydrazoxim	353		
Diacetylmonophenylhydrazon	353		
Diäthylkarbinol	374		
Diäthylprotocatechusäure	480		
Diallylharnstoff	450		
Diallylsulfoharnstoff	450. 451		
Diallylthioharnstoff	450. 451		

	Seite		Seite
Dihydrostrychninonsäure	90	1-3-Dimethyl-4-5-Diamino-2-6-Dioxy-	
Dihydrostrychnolin	90	pyrimidin	148
Dihydrotanacetan	312	Dimethyldiketon	353
Diindogen	512	1-3-Dimethyl-2-6-Dioxypurin	150
Diindoxyl	512	3-7-Dimethyl-2-6-Dioxypurin	149
Diisatogen	517	β - β -Dimethylglutarsäure	289
Diisopren	199	Dimethylglyoxal	353
Diketokampfersäureester	291	Dimethylglyoxalin	140
Diketoapokampfersäureester	290	1-3-Dimethylharnsäure	151
Dillapiol	311. 367	3-7-Dimethylharnsäure	150
Dillapiolaldehyd	368	Dimethylharnstoff	151
Dillapiolketosäure	368	Dimethylhomobrenzcatechin	107
Dillapiolsäure	368	Dimethylhydroresorcin	289
Dilldimethylapionol	368	Dimethylhomophtalsäureimid	278
Dilldimethylapionolkarbonsäure	368	ω -Dimethylävlinsäure	317
Dillisoapiol	368	ω -Dimethylävlinsäuremethylketon	317
Dillsamen s. Fruct. Anethi.		Dimethylmalonsäure	344. 396. 399
Dimenthyl	240	Dimethylmorphol	96. 97
Dimethoxybenzoësäure	355	1-4-Dimethylnaphthalin	378
α -Dimethoxybenzoyl-pyridin- β - γ -		1-4-Dimethylnaphthol	378
dikarbonsäure	109	Dimethyl- β -naphthol	380. 383
4-6-Dimethoxycumarin	225	1-4-Dimethylnaphthylpropionsäure	379
1-3-Dimethoxyflavonol	388	Dimethylnornarcotin	111
1-3-Dimethoxyflavanon	387	Dimethyl-Oktan	196
Dimethoxyisochinolin	107	Dimethyloxytetrahydronaphthyl-	
Dimethoxyisochinolinkarbonsäure	109	propionsäure	380
Dimethoxy-oxyphenylessigsäure	283	Dimethyloxytetrahydronaphthyl-	
3-4-Dimethoxyphenanthren-8-karbon-		propionsäurelaktan	380
säure	95	Dimethylparabansäure	144
3-4-Dimethoxyphenanthren-9-karbon-		Dimethylphloroglucin	396. 401. 405. 468
säure	97	3-6-Dimethylphtalsäure	378
Dimethoxyphenoxyessig-o-karbon-		Dimethylpiperidin	33
säure	500	Dimethylprotocatechualdehyd	113
Dimethoxyphthalid	121	Dimethylprotocatechusäure	355
Dimethoxystrychnin	90	Dimethylpseudoharnsäure	151
Dimethoxyvinylphenanthren	95	Dimethylsulfid	238
Dimethyl-Aesculetin	55. 225	Dimethyltricarbalylsäure	170. 344
Dimethylalloxan	145. 147	Dimethyluramil	151
1-3-Dimethyl-4-amino-2-6-dioxy-		Dimethylviolursäure	151
pyrimidin	148	1-3-Dimethylxanthin	150
Dimethylapionol	366	3-7-Dimethylxanthin	149
Dimethylapomorphin	94	o-Dinitrodiphenylacetylen	517
Dimethyläthylkarbinol	375	Dinitrooxyphhtalsäure	531
p-Dimethyläthyl-naphthalin	379	Dinitrostrychninhydrat	90
Dimethylbarbitursäure	151	Dinitrostrychol	90
Dimethylbernsteinsäure	171	Dijodphenol	533
Dimethyl-Daphnetin	225	Diorsellinsäure	459

	Seite		Seite
Diosmelaeopten	327	Eläinsäure	280
Diosmin	327	Elemicin	363
Diosphenol	327. 330	Elettaria Cardamomum	235
Diosphenoloxim	327	Ellagsäure	523. 524. 527. 530
Diosstearopten	327	Emodin	438. 442. 443. 486
Dioxindol	513	Emodinglukosid	411. 438
1-2-Dioxyanthrachinon	503	Emulsin	406. 443
1-3-Dioxyanthrachinon	508	Enzianwurzel s. Rad. Gentianae.	
3-4-Dioxybenzoësäure	260. 342	Ericinol	420
3-5-Dioxybenzoësäure	508	Ericolin	419. 420
Dioxybenzoyldioxyeumaran	476	Erigeron canadensis	199
Dioxychrysin	435	Erucasäure	447
3-4-Dioxyeumarin	420	Erythren	462
4-5-Dioxyeumarin	55. 423	Erythrin	459. 460
1-3-Dioxyflavon	426	Erythrinbitter	460
1-3-Dioxyflavonol	387. 388	Erythrinsäure	459
Dioxyhydroshikimisäure	341	Erythrit	460. 462
Dioxykampfersäure	291	Erythroglucin	462
1-3-Dioxy-4'-Methoxyflavonol	384	Erythroglucinsäure	462
Dioxymethylanthrachinon	511	Erythrolein	458
α - α -Dioxynaphthalin	531	Erythrolitmin	458
Dioxy- α -Naphthochinon	531	Erythronsäure	462
Dioxyphenanthrylenoxyd	92	Erythrolecanorsäure	460
Dioxyphenyl- β -Milchsäure	158	Erythroorsellinsäure	460
Dioxystearinsäure	281	Erythrose	428. 462
Dioxy- <i>o</i> -Toluylsäure	461	Erythroxylyon Coca	58
Dioxyzimmtsäure	26. 522	Erythrozym	406. 502
Dipenten 160. 165. 179. 199. 343. 362. 377		Essigsäure	238. 424
Dipentendichlorhydrat	201	Essigsäure-Isoamylester	375
Diphenylmethan	524	Essigsäure-Phenylpropylester	255. 256
Diphenylmethan	528	Essigsäure-Zimmtester	255. 256
Diphenylsulfoharnstoff	514	Ester, Bestimmung in äther. Ölen 161	
Dipterix odorata	388	Estragol	336
Disalicylid	274	Eucalyptol	369
Dithymoldijodid	320	Eucalyptusblätter s. Fol. Eucalypti.	
Divinyl	462	Eucalyptus Globulus	369
Duboisia myoporoides	53	Eucarvon	300
Duboisin	53	Eudesmol	369
Dulcit	487	Eugenol 195. 249. 263. 346. 354. 356. 359. 362. 384	
		Eugenolacetylsalicylsäureester 346. 349	
		Eugensäure	346
E.			
Egonin	59		
α -Egonin	61		
Egoninsäure	46		
Edeltannenöl	199		
Eläidinsäure	280		
		F.	
		Fabae Tonco	388
		Fabianagerbsäure	409

	Seite		Seite
Fabianaglykottannoid	424	Folia Eucalypti	369
Fabiana imbricata	55	Folia Gaultheriae	419
Farnesal	199	Folia Hyoseyami	56
Farnesol	195. 199	Folia Jaborandi	138
Farnwurzel s. Rhiz. Filicis.		Folia Juglandis	530
Faulbaumrinde s. Cort. Frangulae.		Folia Laurocerasi	446
Fenchel s. Fruct. Foeniculi.		Folia Matico	367
Fenchon	160. 164. 177	Folia Melissae	227
Fenchokamphoron	178	Folia Menthae	238
Fenchokarbonsäure	344	Folia Nicotianae	34
Fencholensäure	345	Folia Petroselini	428
Fenchon	160. 343	Folia Rosmarini	295
Fenchonitril	345	Folia Salviae	312
Fenchonoxim	345	Folia Stramonii	56
Fenchylalkohol	345	Folia Theae	143
Fenchylamin	345	Folia Uvae Ursi	413
Fernambukholz s. Lign. Fernambuci.		Frangula-Emodin	443
Ferulasäure	27. 262	Frangula Rhamnetin	442
Filicin	395	Frangula-Rhamnin	442
Filicinsäure	396. 398. 401	Frangulasäure	442
Filicinsäurebutanon	397. 401	Frangulin	407. 409. 442
Filixgerbsäure	395. 409	Fraxin	409. 411
Filixnigrin	404	Fructus Ajowan	319
Filixolinsäure	395	Fructus Amomi	354
Filixsäure	395	Fructus Anethi	311
Filmaron	395. 404	Fructus Anisi	330
Filomensäure	395	Fructus Anisi stellati	340
Fisetholz	479	Fructus Cardamomi	235
Fisetin	458. 480. 482	Fructus Carvi	297
Fisetoldiäthyläther	480	Fructus Conii	18
Fisetoldimethyläther	491	Fructus Coriandri	186
Flavan	425	Fructus Cumini	257
Flavanon	385. 425	Fructus Foeniculi	343
Flaven	425	Fructus Petroselini	365
Flavin	483	Fructus Phellandrii	181
Flavon	385. 425. 473	Fructus Rhamni Persici	486
Flavonol	385. 470	Fumarsäure	25
Flavaspidin	403	Furanaldehyd	351
Flavaspidsäure	395. 400	Furfuralkohol	351
Fleischmilchsäure	124	Furfuranaldehyd	351
Flores Cinae s. Anthod. Cinae.		Furfurankarbonsäure	351
Flores Lavandulae	190	Furfurol	190. 249. 277. 297. 346. 351
Fluoren	528	Furol	351
Foeniculum vulgare	343	Fustik	479
Folia Coccae	58	Fustin	407. 409. 411. 479
Folia Belladonnae	43	Fustintannid	479
Folia Bucco	327		

	Seite		Seite
G.			
Gärungsmilchsäure	124	Geraniol 160. 187. 190. 191. 195. 205.	209. 362
Galaktose	487	Geraniumsäure	193. 214. 216
Galaktoseäthylmerkaptal	410	Geranylacetat	190. 194. 205. 209
Galangin	384. 386. 388	Geranylecapronat	190. 194
Galanginmethylether	384. 387	Geranyldiphenylurethan	193
Galgant s. Rhiz. Galangae.		Gerbsäuren	521
Galipen	318	Gerbsäure-Glukosid	411
Gallae	523	Gerbstoffe	521
Gallipharsäure	529	Gewürznelken s. Caryophylli.	
Galloanhydridtannoide	522	Gingerol	185
Galloflavin	524	Globulariacitrin	408
Galloglykotannoide	522	Glukogallin	411. 438. 439. 526
Galophloroglukotannoide	522	Glukogallussäure	523. 526
Gallotannoide	522	Glukomethoxyconiferylalkohol	455
Gallussäure 413. 439. 440. 522. 523. 524.	527. 530	Glukonasturtiin	409. 412. 449
Gallusgerbsäure	523. 524	β-Glukosan	430
Gartenraute s. Herba Rutae.		Glukose 261. 276. 414. 417. 419. 420.	423. 428. 438. 439. 440. 444. 447.
Gaultherase	406. 419	448. 452. 467. 502. 505. 511. 527.	
Gaultheria procumbens	419	Glukoseapigenin	428
Gaultherin	406. 409. 411. 419	Glukose-Benzyl-Merkaptal	411
Gelbholz s. Lign. Chlorophor. tinct.		Glukosepentacetate	410
Gelsemin	422	Glukosephloroglucin	429
Gelseminin	422	Glukoside	407
Gelseminsäure	55. 422. 424	Glukosido-Glykolsäure	410
Gelsemium nitidum	422	Glukosido-Milchsäure	410
Gelsemium sempervirens	422	Gluko-Syringensäure	455
Gelsemiumwurzel s. Rad. Gelsemii.		Glukotropäolin	409. 412. 449
Gemmae Populi	424	Glukovanillin	262
Gentiamarin	465. 467	Glukuronsäure	352
Gentianabitter	465	Glutarsäure	32
Gentiana lutea	465	Glycerin	529
Gentianasäure	465	Glyceeringlukosid	410
Gentianin	465	Glycerinphosphorsäure	13
Gentianose	465. 467	Glycyphyllin	407. 408. 411
Gentienin	467	Glykobernsteinsäure	409
Gentiin	465. 467	Glykokoll	207. 518
Gentiobiose	468	Glykolglukosid	410
Gentiogenin	467	Glykoproteide	412
Gentiopikrin	465. 467	Glykolsäure	374. 385. 429. 483. 484
Gentisein	466	Glykoside	406
Gentisin	458. 465. 466	Glykotannoide	522
Gentisinsäure	466	Glyoxal	374
Geoffroya jamaicensis	133	Glyoxalin	138. 144
Geranial	193. 209	Gnoskopin	91. 118
		Goapulver s. Chrysarobinum.	

	Seite		Seite
Granatanin	69	Hexahydrohexaoxybenzol	532
Granatapfelgerbsäure	409	Hexahydromethylnikotinsäure	15
Granatrinde s. Cort. Granati.		Hexahydro- α -propylpyridin	19
Guajakol	265	Hexahydropyridin	32
Guajakolglukosid	411	Hexahydrothymol	319
Guajakol-o-Karbonsäure	266	Hexaoxyanthrachinon	524
Guanidin	153	Hexaoxybiphenyldikarbonsäure	529
Guanin	153	n-Hexylsäure	195
Guarana	141	Hippursäure	207
Guaranin	143	Homarecolin	17
Guvacin	13. 17	Homatropin	52
H.			
Hämäteïn	497. 498	Homoanissäure	336
Hämatommsäureester	464	Homococain	62
Hämatoxylin	458. 496	Homokampfersäure	292
Hämatoxylon Campechianum	496	Homopilomalsäure	140
Hämatoxylinsäure	500	Homopilopsäure	139
Harnsäure	144. 146	Homopiperonal	360
Harnstoffglukosid	412	Homopiperylsäure	68
Helianthsäure	409	Homopiperonylsäure	360
Helicin	411. 417	Homoterpenoylameisensäure	170
Heliotropin	258	Homoterpenylsäure	171
Hemichlorogensäure	156	Homorottlerin	468. 469
Hemipinsäure . 107. 114. 118. 125. 134		Hydracrylsäure	124
Hemiterpene	160	Hydrastal	131
Heptdecylmethylketon	42	Hydrasteine	126
n-Heptylsäure	356	Hydrastin	124
Herapathit	83	Hydrastinin	128
Herba Absinthii	318	Hydrastininsäure	129
Herba Conii	18	Hydrastinmethyljodid	125
Herba Jaceae	438	Hydrastis canadensis	124
Herba Meliloti	392	Hydrastiswurzel s. Rhiz. Hydrastidis.	
Herba Rutaë	269	Hydrastlacton	128
Herba Serpylli	325	Hydrastonsäure	125. 127
Herba Tanaceti	317	Hydrastsäure	125. 128. 131. 134
Herba Thymi	325	Hydrastsäuremethylimid	130
Hesperetin	226	Hydrinden	492
Hesperetinsäure	27. 226. 262	Hydrobenzamid	253
Hesperiden	199	Hydroberberin	134
Hesperidin	27. 209. 226. 408. 411	Hydrobromdihydrocarvon	307
Hexabromdimethylacetylaceton	398	Hydrochinidin	70
Hexadecylalkohol	356	Hydrochinin	70
Hexadecylsäure	355. 529	Hydrochinon	414. 415
Hexahydrocarvaerol	326	Hydrochinonäthyläther	340
Hexahydrocymol	229. 239. 244	Hydrochinonkarbonsäure	466
		Hydrochinonmethyläther	414
		Hydrochlorcarvoxim	301. 306
		Hydrocinchonin	70

	Seite		Seite
Hydrocinnamoin	251	Indikan	409. 458. 511
Hydrocotarnin	91. 112	Indipurpurin	519
Hydrocotoin	426	Indiretin	520
Hydrocumarsäure	398	Indirabin	519
Hydrocuminen	257	Indogen	512
Hydrocyankarbodiphenylimid	515	Indogenide	512
Hydrohydrastinin	131	Indol	205. 208. 511. 513
α-Hydrojuglon	530	α-Indolinon	514
β-Hydrojuglon	530	Indophor	519
Hydromukonsäure	60	Indoxyl	511. 512. 518. 520
Hyposantonin	378	Indoxylbraun	511
Hydrotropidin	46	Indoxylsäure	519
Hydrovanilloin	260	Ingwer s. Rhiz. Zingiberis.	
Hydroxycoffein	145. 148	Inosit	530. 532
Hydrozimmtaldehyd	249. 252	Iregenondikarbonsäure	278
Hygrin	64. 58	Iregenontrikarbonsäure	278
Hygrinsäure	65	Iren	278
Hyosein	56	Iretol	283. 284. 285
Hyoseyamin	43. 53. 56	Iridin	277. 282. 408. 411
Hyoseyamus muticus	53. 56	Iridinsäure	283
Hyoseyamus niger	56	Iridol	283
Hypoxanthin	154	Irigenin	282
Hystazarin	504	Iris florentina	277
		Iris germanica	277
		Irisöl	277
		Iris pallida	277
		Iriswurzel s. Rhiz. Iridis.	
		Iron	277
I.		Isatin	513. 514. 515. 517. 520
Igasurin	89	Isatinchlorid	514
Igasursäure	89	Isatinanilid	514
Ilex paraguariensis	141	Isatinsäure	514
Illicium verum	340	Isatogensäure	517
Imidazol	138	Isatoxim	514
Iminomalonylguanidin	153	Isoamylacetat	369. 375
Indan	492	Isoamylalkohol	374
Indican s. Indikan.		Isoanethol	331. 336
Indigblau	512	Isoapiol	366
Indigbraun	511. 520	Isatropasäure	44
Indigleim	511	Isoborneol	176. 286. 369
Indigo	458. 511. 512	Isobuttersäure	288. 396
Indigofera Anil	511	Isobutylkarbinol	374
Indigofera arrecta	511	Isoconiin	22
Indigofera tinctoria	511	Isodesmotroposantonin	380
Indigogen	512	Isodialursäure	146
Indigosalz	516	Iso-Elemicin	363
Indigotin	511. 512	Isoemodin	438. 441
Indigrot	511. 519		
Indigweiß	512		
Indihumin	520		

	Seite
Isoeugenol	263. 347. 362
Isoferulasäure	27. 226. 262
Isohesperidin	408
Isokampforonsäure	344
Isomethylpelletierin	67
Isomyristicin	363
d-Isomenthon	241
Isonitrosoäthyldiphenylamidin	515
Isonitroso-3-Äthoxy-3'-4'-Dimethoxyflavanon	482
Isonitroso-1-3-Dimethoxyflavanon	388
Isonitroso-1-3-2'-4'-Tetramethoxyflavanon	472
Isonitroso-1-3-3'-4'-Tetramethoxyflavanon	485
Isonitroso-1-3-4'-Trimethoxyflavanon	386
Isoölsäure	281
Isooxycuminsäure	326
Isopelletierin	67
Isophotosantonsäure	381
Isopilocarpin	138
Isopren	204
p-Isopropenylbenzoësäure	324
α -Isopropyl- γ -Acetylbuttersäure	329
Isopropylbernsteinsäure	182
p-Isopropylbenzaldehyd	322
Isopropylbenzol	258. 322
α -Isopropylglutarsäure	183
Isopropylhexenon	174. 183. 184
Isopropyl-m-Kresol	319
Isopropyl-o-Kresol	298. 326
α -Isopropyl- α' -methyladipinsäure	328
Isopropylnitrobenzalchlorid	322
Isopulegol	220
Isorhamnetin	487
Isorottlerin	468
Isosafrol	361
Isoscopolamin	57
Isostychnin	89
Isosulfocyanäureallylester	449
Isoterebenten	199
Isothujon	313
Isovaleraldehyd	238. 375
Isovaleriansäure	238. 428
Isovanillin	262
Isovanillinsäure	342
Isozimmtsäure	62

J.

	Seite
Jaborandiblätter s. Fol. Jaborandi.	
Jaborin	138. 141
Jalapin	409. 410
Jamaicin	133
Jambosa Caryophyllus	346
Japankampfer	285
Jateorrhizin	137
Joniregentrikarbonsäure	278
Jodoocrol	326
α -Jonon	279
β -Jonon	279
Juglans regia	530
Juglon	530
Juglonsäure	531

K.

Kämpferid	384
Kämpferitrin	511
Kämpferol	385. 511
Kaffeegerbsäure	26. 70. 89. 141. 142
Kaffeesäure	18. 26. 156. 158. 522
Kaffein	143
Kakao s. Sem. Cacao.	
Kakaofett	142
Kakaonin	142
Kakostychnin	90
Kalmuswurzel s. Rhiz. Calami.	
Kamala	468
Kampfan	286
Kampfansäure	287
Kampfen	164. 175. 185. 199. 295. 369
Kampfenglykol	176
Kampfenilanaldehyd	176
Kampfenilansäure	176
Kampfenilon	176
Kampfenkampfersäure	175
Kampfenylsäure	176
Kampfer	160. 285. 295. 317. 359
Kampferphoron	289
Kampfersäure	287. 289
Kampfersäureanhydrid	291
Kampfogen	323
α -Kampfolid	292
Kampfononsäure	288

	Seite		Seite
Mallotus philippinensis	468	Menthylacetat	238. 241
Malonsäureester	290	Menthylchlorid	240
Malonylharnstoff	147	Merochinen	73. 84
Mandeln s. Amygdalae.		Mesityloxyd	289
Mandelnitrieglukosid	444. 445	Meso-Inosit	532
Mandelöl	443	Mesoweinsäure	462
Mandelsäure	446	Metadiazin	144
Mandelsäurenitridglukose	445	Metahemipinsäure	107. 496. 500. 502
Mandelsäurenitrieglukosid	411	Metaldehyd	310
Maté	141	Metapilocarpin	138
Maticin	367	Methanethol	331
Maticobitter	367	Methocodein	101
Maticoblätter s. Fol. Matico.		3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthren- chinon	98
Maticokampfer	367	Methoxyanthranilsäuremethylbetaïn	394
Mekonidin	91	p-Methoxybenzaldehyd	337
Mekonin	91. 112. 114. 120. 124	Methoxybenzalsemicarbazon	338
Mekoninhydrocotarnin	111	p-Methoxybenzylalkohol	337
Mekoninsäure	121	3-Methoxybrasanchinon	494
Mekonsäure	91. 123	p-Methoxychinolin	86
Melaleuca minor	376	Methoxy-dioxy-phenanthren	102
Meletin	483	Methoxyhydrastin	111
Melilotal	392	p-Methoxylepidin	84. 86
Melilotin	392	3-Methoxy-4-Oxyphenanthren-9- karbonsäure	99
Melilotus officinalis	392	Methoxyphenoxyessig-o-karbonsäure	496
Melilotsäure	389. 392	Methoxyphenyläthylkarbinol	334
Melilotsaures Cumarin	392	p-Methoxyphenylcrotonsäure	333
Melissa officinalis	227	p-Methoxyphenyllessigsäure	105. 336
Melissenblätter s. Fol. Melissaë.		Methoxyphenylglyoxylsäure	333
p-Menthadiën	200	α-p-Methoxyphenyl-2-nitro-3-4- Dimethoxyzimmtsäure	105
p-Menthadiënön	298	Methoxyphloroglucin	284
Menthan	229. 239. 244	m-Methoxysalicylaldehyd	265
Menthangruppe	160	o-Methoxyzimtaldehyd	256
p-Menthanon	242	Methyläthylkarbinol	375
Mentha piperita	238	N-Methyl-α-acetonylpyrrolidin	66
Mentha Pulegium	221	β-Methyladipinsäure	197. 222. 240. 245
Menthen	325	Methylalkohol	277. 297. 346. 350
p-Menthenol	228. 309	Methylamin	356
Menthocitronellal	217. 243. 245	Methylaminoadipinsäure	61
Menthocitronellol	243	Methylaminobenzoësäure	272
Menthon	160. 238. 241. 327	Methylamino-β-dipropionaldehyd- tetraäthylacetal	15
Menthonensäure	243	Methylamylglyoxalin	140
Menthonisoxim	243	Methylamylkarbinol	352
Menthonitril	243	Methyl-n-Amylketon	249. 346. 352
Menthonoxim	242		
Menthonpinakon	244		
Menthonylamin	243		

	Seite		Seite
Methylanilin	272	Methylmannorhamnosid	410
o-Methylanisidin	394	Methylmethylenallokarbonsäure	116
Methylantranilsäure	272. 273	Methylmorphimethin	95. 98. 101
Methylantranilsäuremethylester	269. 272	Methylmorphimethinmethylhydroxyd	100
Methyl-Arabinosid	410	Methylmorphin	95. 97
Methylarbutin	411. 413. 414	Methylmorphinjodmethylat	95. 97. 101
α-Methylbutadien	32	Methylmorphol	96. 98
Methylehavikol	330. 336. 340. 343	Methylnipekotinsäure	14
γ-Methylchinolin	73. 81	Methyl-n-Nonylkarbinol	269
Methyleoniin	18. 23	Methyl-n-Nonylketon	269
Methyl-o-Cumaraldehyd	255. 256	Methylnornarcotin	111
Methyleumarsäure	257	Methyl-p-Oxybenzoësäure	338
β-Methyleyklohexanon	248	Methylpelletierin	67
Methyldamascenin	394	Methylphloroglucin 396. 401. 403. 404.	468
Methyldiäthylamin	104	Methylphloroglucinbutanon	402
Methylenbisfilicinsäurebutanon	399	Methylphloroglucinmethyläther 403. 404	404
Methylen-p-m-dioxybenzylglykol	360	Methylphloroglucin - β - monomethyl-	402
Methylendioxyisochinolin	133	ätherbutanon	21
Methylendioxy-n-methyltetrahydro-	133	Methylpicolylalkin	21
isochinolin	133	β-Methylpimelinsäure	246
Methyleugenol	346. 354. 355	Methylpiperidin	32
Methyleugenoltribromid	355	Methylpiperidin-β-Karbonsäure	14
Methylglukosid	410	Methylpiperidinmethylhydroxyd	32
Methylglykoheptoside	410	Methyl-n-propylkarbinol	374
Methylglyoxalin	140	m-Methylprotocatechusäure	268
N-Methylgranatanin	69	2-Methylpurpuroxanthin	506
N-Methylgranatenin	69	β-Methylpyridylketon	36
N-Methylgranatolin	69	N-Methylpyrrolidon-α-Essigsäure	60
N-Methylgranatonin	67. 68	Methylpyrrolidylhygrin	67
N-Methylgranatsäure	68	C-Methylpyrrolin	28
7-Methylharnsäure	150	N-Methylpyrrolin	34. 41
Methylheptenol	223	Methyl-Rhamnosid	410
Methylheptenon 194. 209. 213. 214. 223.	372	Methylsalicylsäure	257
Methyl-n-Heptylkarbinol	269. 271	Methylsinapinsäure	454
Methyl-n-Heptylketon	269. 271. 346	Methylstrychnin	89
Methylhydrastein	126	Methylstrychniniummethylhydroxyd	89
Methylhydrastin	126	N-Methylsuccinimid	46. 59
Methylhydrastinmethyljodid	126	Methylsyringasäure	454
Methylierung, erschöpfende	7. 32	Methylthebaol	106
Methyliridinsäure	284	Methylthionursäure	150
Methyliridol	284	Methyltheobromin	143
Methylisopropylbenzol	286. 323	Methyltetrahydronikotinsäure	13
Methylisopropylkarbinol	375	δ-N-Methyltetrahydropapaverin	110
Methylisopropylphenol	319	Methyltetrahydropyridinaldehyd	16
Methylaktosid	410	Methyltetrahydropyridinnitril	16
Methylmaltoside	410	α-Methyltropin	47

	Seite		Seite
Methyluracil	146	N.	
Methyluramil	150	Naphthalin	277. 500. 519. 529. 531
Methylvanillin	474. 481	β-Naphtholglukosid	411
3-Methylxanthin	143	Narceïn	91. 118
Methysticin	29	Nardensamen s. Sem. Nigellae.	
Methysticinsäure	29	Naringenin	226
Methysticol	29	Naringin	226. 408. 411
Mezereïnsäure	420	Narcotin	91. 111
Miazin	144	Narcotinmethyljodid	119
Milchsäure	91. 124	Nasturtium officinale	449
Monarda fistulosa	321	Natriumacetylaceton	215
Monochloressigsäure	519	Nelkenpfeffer s. Fruct. Amomi.	
Monocyklene	160	Nelkensäure	346
Monojodnikotylin	38	Nephrodium Filix mas	395
Monomethylalloxan	149	Neral	210
Monomethylharnstoff	139. 145. 149	Nerol	195. 205. 206. 209
Monomethylpseudoharnsäure	150	Nerolidol	205. 206
Monooxybernsteinsäure	25	Nerolikampfer	205
Morin	469. 470. 472	Neurin	11
Morindin	409. 411	Nerylacetat	205. 206
Moringersäure	473. 521	Nicotiana Tabacum	34
Morphenol	99	Nigella aristata	394
Morphenolmethyläther	99. 100	Nigella Damascena	393
Morphin	91	Nigella sativa	393
Morphidin	93	Nikoteïn	34. 39
Morphol	99	Nikotellin	34. 40
Morphothebain	101. 102. 104	Nikotimin	34. 40
Munjistin	508	Nikotin	34
Mutterkümmel s. Fruct. Cumini.		Nikotinsäure	8. 9. 35. 82
Myristica fragrans	362	Nikotinsäureamid	37
Myristicin	362. 363	Nikotinsäuremethylbetaïn	8
Myristicinaldehyd	364	Nikotylin	36
Myristicinsäure	364	Niobeöl	352
Myristicol	362	o-Nitrobenzaldehyd	515
Myristinsäure	277. 362. 364	p-Nitrobenzoësäure	468
Myriston	365	Nitrocuminaldehyd	322
Myronsaures Kalium	447	Nitroisovanillin	98
Myrosin	406. 447	o-Nitrophenylacetylen	517
Myrtenal	180	o-Nitrophenylchlormilchsäure	516
Myrtenol	179	o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon	516
Myrtenöl s. Ol. Myrti.		o-Nitrophenyloxyacrylsäure	517
Myrtensäure	181	o-Nitrophenylpropiolsäure	517
Myrtenylchlorid	179	Nitrosooxindol	514
Myrtenylphthalestersäure	179	Nitrosopinen	168
Myrticolorin	409	Nitrouracil	146
Myrtol	179	Nitrouracilsäure	146
Myrtus communis	179	Nitrovanillinmethyläther	96. 105

	Seite		Seite
o-Nitrozimmtsäure	468. 516	Opianyl	120
p-Nitrozimmtsäure	468	Opium	91
o-Nitrozimmtsäuredibromid	516	Orcein	459
Nonylaldehyd	195. 198. 249. 277	Orangenblütenöl s. Ol. Aurantii floris.	
Nopinen	164. 171	Orcin	459. 460
Nopinenglykol	172	β-Orcin	459. 464
Nopinon	172. 173	β-Orcinkarbonsäureester	464
Nopinsäure	172. 173	β-Orcinolkarbonsäureester	464
Norgranatanin	69	Ornithin	41
Norhydrotropidin	47	Orseille	458
Normetahemipinsäure	131	Orsellinsäure	460. 461
Nornarcotin	111	Orsellsäure	459
Noroxyhydrastinin	136	Oscin	57
Norpinsäure	171	Osmophore	159
Nortropanol	48	Osyritrin	409
Nucin	530	Oxäthylmethylamin	96. 98
Nucit	532	Oxalsäure	529
Nucitannin	530	Oxalyldimethylharnstoff	144
		Oxaminocarvoxim	302
		Oxindol	513. 514
O.		β-Oxindol	512
Ölsäure	277. 280. 356. 395	o-Oxyacetophenon	471
Ölsäurealdehyd	277. 282	p-Oxyacetophenon	429
Ölsäureozonid	281	2'-Oxy-4'-Äthoxy-3-4-Dimethoxy-	
Oenanthe Phellandrium	181	chalkon	481
Oktan	19	Oxyäthylmethylamin	102. 105
Oktohydro-p-Dimethyläthyl-naphthalin	383	Oxyanthranilsäure	394
		Oxyapiigenin	435
Oktylacetessigester	271	Oxyapiinmethyläther	428. 435
Oktylaldehyd	209. 224	m-Oxybenzaldehyd	417
Oktylen	199	p-Oxybenzaldehyd	445
Oktylenalkohol	419	o-Oxybenzoësäure	273
Oktyl-β-Naphtocinchoninsäure	224	p-Oxybenzoësäure	339. 341
Olefinische Terpenaldehyde	160	o-Oxybenzylalkohol	418
Olefinische Terpenalkohole	160	p-Oxybenzylamin	453
Oleinsäure	280	p-Oxybenzylsenföf	449. 453
Oleum Aurantii floris	205	Oxyberberin	134
Oleum Bergamottae	199	3-Oxybrasan	494
Oleum Cajeputi	376	3-Oxy-Brasanchinon	494
Oleum Melissae citratum	227	Oxybrasilin	497
Oleum Myrti	179	2'-Oxychalkon	471
Oleum Rosae	195	Oxychelidonsäure	123
Oleum Santali	236	Oxychrysin	431
Oleum Terebinthinae	164	Oxycotarnin	115
Olivil	262	4-Oxycumarin	422
Opianin	111	Oxycymol	325
Opiansäure	112. 113. 128. 262	γ-2-Oxy-3-4-Diäthylphenylchinolin	77

	Seite		Seite
Oxydihydrocarvoxim	232	p-Oxytoluylsenföl	449. 453
Oxydihydrogeraniumsäure	216	Oxytrikarballylsäure	42
Oxydihydrosantonin	384	2'Oxy-4'-6'-4-trimethoxychalkon	385. 433
2'-oxy-4'-6'-dimethoxychalkon	387	Oxytrimethylglutarsäureester	288
Oxydimethylbernsteinsäure	171	Oxyuracil	146
Oxydimorphin	92. 100	o-Oxyzimmtsäure	389
Oxyfenchensäure	178		
Oxyhydrastinin	129. 131	P.	
Oxyhydrochinonaldehyd	423	Paeonia Montan	276
Oxyhydrochinontrimethyläther	358	Paeonienwurzel s. Cort. rad. Paeoniae.	
Oxyimidomalonylharnstoff	147	Paeonol	276
α-Oxy-β-Isopropyladipinsäure	183	Palmatin	137
p-Oxyisopropylbenzoësäure	324	Palmitinsäure	318. 354. 355. 365. 395
α-Oxy-β-Isopropylglutarsäure	182	Palmitolsäure	356
Oxyjuglon	531	Papaveraldin	108
Oxykampfenilsäure	176	Papaveramin	91
α-Oxykampfersäure	287	Papaverin	91. 106
Oxymenthylsäure	240. 245	Papaverinsäure	109
Oxy-methoxybenzylanilid	266	Papaverolin	107
Oxy-methoxybenzylidenanilin	267	Papaver somniferum	91
4-Oxy-5-Methoxyecumarin	424	Pappelknospen s. Gemm. Populi.	
1-Oxy-3-Methoxyflavon	427	Paracumarsäure	226
Oxymethoxyzimtalkohol	261	Parakampfer	318
4-Oxy-3-methoxyphenanthren	98	Paraldehyd	310
β-Oxymethylerythrose	428	Paramilchsäure	124
Oxymethylenkampfer	293	Paramorphin	103
Oxymethylenmenthon	330	Paullinia Cupana	141
Oxy-α-Naphthochinon	531	Paullinitansäure	141
Oxynarkotin	91. 118	Pear-oil	375
γ-o-Oxyphenylechinolin	78. 80	Pelargonaldehyd	281
o-Oxyphenylbernsteinsäure	391	Pelargonsäure	198. 270. 281
Oxypheno-γ-Pyronol	491	Pelletierin	67
α-Oxyphthalsäure	531	Pentaacetylhamatoxylin	497
Oxypinsäure	170	2-4-6-3'-4'-Pentamethoxy-3-äthyl-	
α-Oxypropylpiperidin	24	diphenylmethan	479
α-Oxypropionsäure	124	2-4-6-3'-4'-Pentamethoxy-Benzo-	
β-Oxypropionsäure	124	phenon	475
6-Oxypurin	154	2-4-6-3'-4'-Pentamethoxybenzoyl-	
β-Oxypropion-α-karbonsäure	123	acetophenon	435
β-Oxy-γ-pyron	123	Pentamethylendiamin	34
β-Oxypropion-α-α-dikarbonsäure	123	Pentamethylenimid	32
Oxyterpenylsäure	303	Pentaoxybiphenylmethylolid	528
Oxytetramethoxy-Brasan	499	Pentaoxybiphenylmethylolid-	
2'-Oxy-4'-6'-3-4-Tetramethoxy-		karbonsäure	526
chalkon	436. 485	Pentaoxycyclohexankarbonsäure	341
2'-Oxy-4'-6'-2-4-Tetramethoxychalkon	471	Pentoside	407

	Seite		Seite
Petersilienapiol	367	α -Phenyl-2-nitro-3-4-dimethoxy-	
Petersilienfrüchtes. Fruct. Petroselini.		zimmtsäure	96
Petersilienkampfer	365	Phenylxyacetoneitril	444
Petersilienkraut s. Fol. Petroselini.		Phenylpropylacetat	256
Petroselinol	365	Phenylpropylalkohol	251
Petroselinum sativum	365. 428	Phlobaphene	521
Pfeffer s. Piper.		Phloracetophenondimethyläther	387. 433.
Pfefferminzblätter s. Fol. Menthae.			436. 484
Pfefferminzkampfer	238	Phloracetophenontrimethyläther	426. 432.
Phaseolunatin	441. 445		435
Phaseolus lunatus	445	Phloraspin	395. 403
Phaseomannit	532	Phloridzin	408. 411
Phellandral	181. 184	Phloroglucin	285. 385. 396. 424. 471.
Phellandren 28. 160. 181. 185. 209. 238.			473. 383. 487. 488
249. 311. 318. 340. 343. 354. 359		Phloroglucinaldehyd	225
Phellandrennitrit	182	Phloroglucinglukosid	411
Phenanthren	93	Phloroglucintrimethyläther	426. 474
Phenetidinglukosid	412	Phloroglucinvanillein	260
Phenol	273. 533	Phloroglukotannoide	522
Phenolglukosid	411	Photoanethol	331
Phenole, Bestimmung in äther. Ölen	163	Photosantonin	381
Phenylacetaldehyd	198	Photosantonsäure	381
Phenylacrolein	250	Phtalid	121
α -Phenylacrylsäure	44	Phtalimid	519
β -Phenylacrylsäure	440	Phtalsäure	505. 507. 519
Phenyläthylalkohol	195. 197. 205	Phtalsäureanhydrid	504
Phenyläthylamin	446	Phyllinsäure	446
Phenyläthylen	440	Physcianin	464
Phenyläthylensenföl	449	Physciol	464
Phenylaminoessigsäure	517	Physcit	462
β -Phenyl-benzo- γ -Pyron	425	Phytosterin	8
β - β -Phenylennaphthylenoxyd	493	Picein	411
Phenyllessigsäure 96. 98. 198. 205. 207.		α -Picolin	21
	513	β -Picolin	9
Phenyllessigsäurebenzylester	207	α -Picolinsäure	18. 47
Phenyllessigsäurephenyläthylester	207	Pikroerocin	408. 410
Phenylglycerinsäure	441	Pikroerythrin	460
Phenylglycerin	517	Pikrolonsäure	4
Phenylglycerinorthokarbonsäure	518	Pilocarpen	138
Phenylglykokoll	517	Pilocarpidin	138. 141
Phenylglykokollorthokarbonsäure	518	Pilocarpin	138
Phenylglykolsäure	446	Pilocarpoëssäure	139
Phenylglykolyltropein	52	Pilocarpus pennatifolius	138
α -Phenylhydracrylsäure	44	Pilomalsäure	139
Phenylkohlen-saures Natrium	275	Pilopinsäure	139
α -Phenyl-2-nitro-3-acetoxy-4-		Pilopsäure	139
methoxyzimmtsäure	99	Pimelinsäure	33. 275

	Seite		Seite
Piment s. Fruct. Amomi.		Polygonin	409
Pimenta officinalis	354	Polysalicylid	275
Pimpinella Anisum	330	Polystichalbin	403
Pinen 160. 164. 179. 180. 186. 190. 199.		Polystichin	403
205. 238. 249. 269. 295. 305. 312. 317.		Polystichocitrin	403
318. 325. 340. 343. 356. 359. 362. 365.		Polystichumsäure	403
	369. 376. 377	Polyterpene	160
α -Pinen	164	Populin	409. 411. 418. 424
β -Pinen	171	Populus nigra	424
Pinenchlorhydrat	165. 294	p-Propenylanisol	331
Pinendibromid	166	Propenyloxymethylenbenzol	361
Pinennitrolbenzylamin	169	p-Propenylphenolmethyläther	331
Pinennitrolpiperidin	169	α -Propenylpyridin	21
Pinennitrosochlorid	168. 305	Propenyltrimethoxybenzol	357
Pinipikrin	420	Propylen	321. 326. 378
Pinocarveol	369. 376	Propylmethoxychinon	357
Pinol	167	Propylmethoxyphenol	364
Pinolhydrat	167	Propylolmethoxybenzol	334
Pinononsäure	170	α -Propylpiperidin	19
Pinonsäure	170	α -n-Propylpyridin	19. 69
Pinoylameisensäure	170	α -n-Propyltetrahydroxyridin	25
Pinsäure	170. 180	Protocatechualdehyd	259. 264
Pinus maritima	164	Protocatechualdehydkohlensäure-	
Pinus Pinaster	164	äthylester	265
Pinylamin	168. 376	Protocatechualdehydmonomethyl-	
α -Pipicolinsäure	24	äther	259
Pipecolymethylalkin	24	Protocatechuanhydridtannoide	522
Piper album	28	Protocatechuglykotannoide	522
Piper angustifolium	367	Protocatechuphloroglukotannoide	522
Piper Betle	336	Protocatechusäure 26. 108. 260. 268. 340.	
Piper Cubeba	28	342. 347. 473. 483. 487. 488. 490. 504.	522
Piper methysticum	29	Protocatechutannoide	522
Piper nigrum	28	Protopin	91
Piperidin	31	Prulaurasin	411. 445. 446
β - γ -Piperidindikarbonsäure	74	Prunus Amygdalus	443
Piperidylpyridin	40	Pseudoatropin	52
Piperin	28	Pseudoconydrin	18. 24
Piperinsäure	28	Pseudoemodin	442
Piperinsäurechlorid	34	Pseudofrangulin	442
Piperonal	29. 132. 258. 360	Pseudoharnsäure	147
Piperonalacetalamin	132	Pseudohyoscyamin	53
Piperonylacrolein	30	Pseudojonon	213. 279
Piperonylenmalonsäure	31	Pseudomorphin	91. 92. 100
Piperonylsäure	29. 342. 360	Pseudoopiansäure	136
Piperylen	32. 33	Pseudopelletierin	67
Pitayin	86	Pseudopurpurin	502. 509
Polei-Öl	221		

	Seite
Pseudotropin	51
Ptychotis Ajowan	319
Pulegon	160. 221. 248
Punica Granatum	67
Purin	144
Purpurin	502. 506
Purpuringlukosid	411. 502. 506
Purpurinkarbonsäure	509
Purpuroxanthin	502. 505. 507
Purpuroxanthinkarbonsäure	502. 508
Pyren	104
β - γ -Pyridindikarbonsäure	81
α -Pyridinkarbonsäure	18
β -Pyridinkarbonsäure	8. 35
α - β - γ -Pyridinrikarbonsäure	81. 109
β - γ - α' -Pyridinrikarbonsäure	135
β -Pyridinsulfosäure	9
α - β -Pyridylpyrrol	37
N- β -Pyridylpyrrol	37
Pyrimidin	144
Pyrogallol	421. 523. 524
Pyrogallolaldehyd	421
Pyrogalloldimethyläther	455
Pyrogallolvanillein	260
Pyrokomensäure	123
Pyromekonsäure	123
γ -Pyron	123. 473
Pyrrol	41
Pyrrolidin	34. 40
Pyrrolidon	60
Pyrrolylen	462

Q.

Quendel s. Herba Serpylli.	
Quercetin 276. 437. 438. 458. 475. 483.	486. 487
Quercetinsäure	483
Quercit	341. 532
Quercitrin	407. 409. 411. 482
Quercitron	482
Quercus citrina	482
Quercus infectoria	523
Quercus nigra	482
Quercus tinctoria	482
Quillajasaponine	409
Quiniretin	82

R.

	Seite
Radix Belladonnae	43
Radix Gelsemii	422
Radix Gentianae	465
Radix Levistici	227
Radix Rubiae	502
Rainfarnkraut s. Herb. Tanaceti.	
Rapinsäure	281
Ratanhiagerbsäure	409
Rautenblätter s. Herba Rutae.	
Regianin	530
Resacetophenon	277
Resacetophenonmonomethyläther	277
Reseda luteola	435
Reseda odorata	449
Resorein	277. 490. 493
β -Resoreylaldehyd	422
β -Resoreylsäure	471
Reuniol	195
Rhabarber s. Rhiz. Rhei.	
Rhamnazin	486
Rhamnegin	486. 488
Rhamnetin	486. 487. 488
Rhamnin	486
Rhamnase	487
Rhamninit	487
Rhamninoase	487
Rhamnochrysin	486
Rhamnocitrin	486
Rhamno-Galaktoside	408
Rhamno-Glukoside	408
Rhamno-Mannoside	408
Rhamno-Saccharide	408
Rhamnolutin	486
Rhamnose 276. 438. 442. 480. 483. 487.	511
Rhamnoside	407
Rhamnus Frangula	442
Rhamnus infectoria	486
Rhein	438. 442
Rheinglukosid	411. 438
Rheochrysidin	439
Rheochrysin	438. 439
Rheopurgarin	438
Rheosmin	440
Rheum officinale	438
Rheum palmatum	438

	Seite		Seite
Rhizoma Calami	356	Salbeiblätter s. Fol. Salviae.	
Rhizoma Filicis	395	Salicin	409. 411. 416. 424
Rhizoma Galangae	384	Salicinerein	416
Rhizoma Hydrastidis	124	Salicylaldehyd	417
Rhizoma Iridis	277	Salicylalkohol	418
Rhizoma Rhei	438	Salicylsäure	269. 273. 327. 391
Rhizoma Zedoariae	249	Salicylsäure-Glukosid	411
Rhizoma Zingiberis	185	Salicylsäuremethylester	269. 419. 438
Rhodanallyl	451	Salicylsäurephenyläther	274
Rhodinal	217. 246	Salicylsäurephenylester	274
Rhodinol	195	Saligenin	417. 418
Rhodizonsäure	533	Saligeninglukose	416
Rhus cotinus	479	Salinigrin	409. 411. 417
Rhus rhodanthema	480	Saliretin	417
Robinia Pseudoacacia	455	Salireton	417
Robinin	409	Salix alba	416
Rosa damascena	195	Salix cinerea	416
Rosa gallica	195	Salix discolor	417
Rosenöl s. Ol. Rosae.		Salix fragilis	416
Roseol	195	Salol	273
Rosmarinblätter s. Folia Rosmarini.		Salven	312
Rosmarinus officinalis	295	Salvia officinalis	312
Rotholz s. Lign. Fernambuci.		Salviol	313
Rottlerin	468	Sambunigrin	411. 445
Ruberythrin säure 406. 409. 411. 458.	502	Sandelholzöl s. Ol. Santali.	
Rubiacin	502	Santalen	236
Rubi acidsäure	502	Santalol	236
Rubiadin	505	Santalol	236. 237
Rubiad inglukosid	409. 411. 502. 505	Santalsäure	236. 237
Rubiagin	502	Santalum album	236
Rubiafin	502	Santen	236. 237
Rubianin	502	Santendiketon	238
Rubiansäure	502	Santenglykol	238
Rubichlorsäure	502	Santinsäure	379
Rubia tinctorum	502	Santonige Säure	383
Rubirethrin	502	Santonin	377
Rufen	490	Santoninamin	378
Rufenol	490	Santoninoxim	378
Rufigallussäure	523	Santoninsäure	377
Rufindan	492	Santonon	382
Ruta graveolens	269	Santonsäure	378
Rutin	269. 276. 409. 411. 438	Sapindus-Sapotoxin	409
Rutyliden	270	Saponaria-Sapotoxin	409
		Saponine	408
		Sassafras s. Cort. Sassafras.	
		Sassafras officinalis	359
		Schierling s. Herba und Fructus Conii.	

S.

	Seite		Seite
Schleimsäure	37. 60	Stearinsäure	42. 281
Schwarzkümmel s. Sem. Nigellae.		Stearolsäure	281
Schwefelkohlenstoff	448. 514	Stechapfelblätter s. Fol. Stramon.	
Schwefelwasserstoffcarvon	299	Steinklee s. Herb. Meliloti.	
Scillain	409	Sternanis s. Fruct. Anisi stellati.	
Scopolamin	43. 56. 57	Stiefmütterchen s. Herba Jaceae.	
Scopoletin	55	Stigmasterin	142
Scopoligenin	57	Strophantin	408
Scopolin	57. 409. 411	Strychnidin	90
Seidelbastrinde s. Cort. Mezerei.		Strychnin	89
Sekundärbutylkarbinol	375	Strychninjodmethylat	89
Semen Arecae	13	Strychninoxyd	90
Semen Cacao	142	Strychninsäure	89
Semen Coffeae	142	Strychninsäuremethylbetaïn	89
Semen Colae	141	Strychnol	89
Semen Faeni graeci	8	Strychnolin	90
Semen Hyoscyami	56	Strychninonsäure	90
Semen Nigellae	393	Strychnos nux vomica	89
Semen Sinapis	447	Styrol	440
Semen Sinapis albae	452	Styron	251
Semen Stramonii	56	Suberan	46
Semen Strychni	89	Suberon	48
Senf s. Sem. Sinapis.		Suberinsäure	68
Senföl	449	Succinimid	41
Senfölsilbersulfat	447	Sulfozimmtaldehydschwefligsaures	
Sesquitereben	318	Natrium	250
Sesquiterebenthen	318	Sumatrakampfer	295
Sesquiterpenalkohole	249	Sylvestren	160
Sesquiterpene	160	Syn-Zimmtaldoxim	251
Shikimol	359	Syringaaldehyd	455
Shikimisäure	340	Syringasäure	455. 456
Sinalbin	409. 412. 452	Syringin	409. 411. 455
Sinalbinsenföl	452. 453		
Sinamin	450		
Sinapin	12. 447. 453. 454		
Sinapinsäure	12. 447. 454. 455. 456		
Sinapinsulfat, saures	452		
Sinapolin	450		
Sinigrin	406. 409. 412. 447		
Sinigrinsäure	447		
Sinkalin	10		
Sitosterin	142		
Skimmin	409. 422		
Sobrerol	167		
Sophorin	276. 409		
Sorghum vulgare	445		
Spaniolitmin	458		

T.

Tabak s. Folia Nicotianae.	
Tanacetin	317
Tanacetketon	316
α-Tanacetoketokarbonsäure	316
β-Tanacetoketosäure	312. 316
Tanaceton	160. 313. 317
Tanacetondikarbonsäure	317
Tanacetum vulgare	317
Tanacetylalkohol	316
Tannide	521
Tannin	524
Tannogene	522

	Seite		Seite
Tannoide	521. 522	Tetramethoxy-oxyphenylen-	
Tectochrysin	424. 427	naphthylenoxyd	500
Tee s. Fol. Theae.		Tetramethoxy-Rufindandiol . .	498. 499
Templinöl	199	Tetramethoxy-Rufindenol . .	498. 499
Terebinsäure	171. 234	Tetramethylalloxantin	145
Terekampfe	175	Tetramethyldiaminobutan	56
Terminaliagerbsäure	409	Tetramethylenimid	41
Terpangruppe	160	Tetramethylharnsäure	146
Terpene	160	Tetramethylhämatoxylin . 497. 498. 500	
Terpenogene	160	Tetramethylquercetin	487. 488
Terephtalsäure	324	Tetraoxybrasan	493. 495. 496
Teresantalol	236. 237	Tetraoxychinon	533
Teresantalsäure	236. 237	Tetraoxycyklohexankarbonsäure . .	88
Terpentinöl s. Ol. Terebinth.		1-3-3'-4'-Tetraoxyflavon	435. 436
Terpenylsäure	171. 233. 303	1-3-2'-4'-Tetraoxyflavonol . . .	470. 472
Terpin	160. 166. 230. 373	1-3-3'-4'-Tetraoxyflavonol . . .	437. 486
Cis-Terpin	373	Tetraoxyflavonoldimethyläther . .	489
Trans-Terpin	373	Tetraoxyphenylenaphthylenoxyd .	495. 496
Terpinen	160. 309. 374. 377	3-4-3'-4'-Tetraoxy-Rufenol	497
Terpinenol	229. 235. 377	Tetrarin	411. 438. 440
Terpineol 160. 166. 188. 201. 205. 209.		Tetrasalicylid	275
227. 223. 235. 362. 369. 373. 376. 377		Tetrinsäure	354
Terpineolbinitrosochlorid	231	Thalleiochinreaktion	83
Terpineoldibromid	230	Thea sinensis	143
Terpineolnitrolanilin	232	Thebaïn	91. 103
Terpineolnitropiperidin	232	Thebaïnon	104
Terpinolen	160. 187. 231. 374	Thebaol	105
Tertiärbutylkarbinol	375	Thebenin	101. 102. 104
Tetrabromflicinsäure	398	Thebenidin	104
Tetrahydroberberin	137	Thebenol	104
Tetrahydrobrucin	91	Thein	143
Tetrahydrochlorcymol	243	Theobroma Cacao	142
Tetrahydrocymol	239	Theobromin	141. 142. 143. 149
Tetrahydrodicumarin	389	Theobrominglykoside	412
Tetrahydrodicumarsäure	389	Theobromursäure	149
Tetrahydromethylnikotinsäure	14	Theocin	151
Tetrahydronikotyrin	39	Theophyllin	143. 149. 150
Tetrahydropyrrol	41	2-Thioadenin	155
Tetrahydrostrychnin	90	Thiocumarin	390
2-4-6-4'-Tetramethoxy-Benzoyl-		Thioformaldehyd	450
acetophenon	432	Thioharnstoff	154
Tetramethoxybenzoylisoquinolin . . .	108	Thiosinamin	449
Tetramethoxybenzylisoquinolin . . .	106	Thuja articulata	321
1-3-2'-4'-Tetramethoxyflavanon . . .	472	Thujaketone	316
1-3-3'-4'-Tetramethoxyflavanon . 437. 485		α-Thujaketokarbonsäure	316
1-3-2'-4'-Tetramethoxyflavonol . . .	472	β-Thujaketokarbonsäure	316
1-3-3'-4'-Tetramethoxyflavonol . . .	485		

	Seite		Seite
Thujon	312. 313. 318	Trimethoxyrufindandiol	491. 493
β-Thujon	313	Trimethoxyrufindenol	491. 493
Thujonoxim	315	Trimethylaminäthylenbromid	12
Thujontribromid	315	Trimethylbernsteinsäure	288
Thujylalkohol	315. 318	Trimethylgallussäure	284. 454
Thymen	319	Trimethylglyoxalin	353
Thymian s. Herb. Thymi.		1-3-7-Trimethylharnsäure	145
Thymiankampfer	319	Trimethylhydrastylammoniumjodid	131
Thymiansäure	319	Trimethylhydroxylaminoessigsäure .	9
Thymochinon	320. 326	Trimethylxyäthylammoniumhydroxyd	10
Thymohydrochinon	321	Trimethylphloroglucin 396. 401. 405. 468	
Thymoöl	320	1-3-7-Trimethylpseudoharnsäure . .	148
Thymol	242. 319. 323. 325. 328	Trimethyltetrahydrocinnamylmethyl-	
Thymolglukosid	411	keton	278
Thymolsulfonsäure	320	Trimethylthionursäure	147
α-Thymomenthol	319	Trimethyluramil	147
Thymotinsäure	320	Trimethylvinylammoniumhydroxyd	11
Thymus Serpyllum	325	Trimethylxanthin	143
Thymus vulgaris	325	Triolein	280
Thymylwasserstoff	323	Trioxyanthrachinon	504
p-Toluylsäure	324	1-2-4-Trioxyanthrachinon	506
Tollkraut s. Fol. Belladonnae.		Trioxybenzoësäure	523
Tonkabohnen s. Fabae Tonco.		Trioxybuttersäure	462
Teluol	513	Trioxycyklohexankarbonsäure . . .	341
Triakontan	419	Trioxydehydroiren	278
2-4-5-Triamino-6-oxypyrimidin . .	153	1-3-4'-Trioxyflavon	431. 434
4-5-6-Triamino-2-thiopyrimidin . .	155	1-3-4'-Trioxyflavonol	386
Tribromanethol	332	3-3'-4'-Trioxyflavonol	480. 482
2-4-α-Tribrom-1-3-3'-4'-Tetra-		Trioxymethylanthrachinon	443
methoxyflavon	437	Trioxynaphthalin	530
2-4-α-Tribrom-1-3-4'-Trimethoxy-		Trioxyrufindandiol	494. 495
flavanon	434	3-3'-4'-Trioxy-Rufenol	490
Trichlorpurin	144. 154	Trioxyxanthon	465
Trieyklen	166	Tripalmitin	355
Trieyklo-Santalol	236	Triphenyldihydroglyoxalin	254
Trigonella Foenum graecum	8	Triphenylglyoxalin	254
Trigonellin	8	Tritopin	91
Trimethoxybenzaldehyd	359	Tropacocain	64. 58
2-4-6-Trimethoxy-Benzoylaceto-		Tropaeolum majus	449
phenon	427	Tropan	47
1-3-4'-Trimethoxyflavanon 386. 433. 434		Tropanol	45
1-3-4'-Trimethoxyflavon	432	Tropanon	48
1-3-4'-Trimethoxyflavonol	386	Tropasäure	44. 53. 57
Trimethoxymethylzimmersäure . . .	359	Tropasäure-Tropinester	52. 53
3-4-6-Trimethoxyphenanthren . . .	106	Tropen	47
3-4-6-Trimethoxyphenanthren-9-		Tropeine	52
karbonsäure	106	Tropid	44

	Seite
Tropidin	46. 59
Tropigenin	48
Tropiliden	47. 50
Tropin	45. 51
Tropinkarbonsäure	59
Tropinon	48
Tropinonkarbonsäure	61
Tropinsäure	46. 48
Tropylscopolein	57
α -Truxillin	63. 58
β -Truxillin	63. 58
Truxillsäure	63

U.

Umbelliferon	420. 422
n-Undecylalkohol	270
β -Uramidocrotonsäureester	146
Uramil	147
Urson	413. 416

V.

Vaccinin	413
Valeraldehyd	369. 376
Vanilla	258
Vanilla planifolia	258
Vanillin	141. 258. 346. 348. 474
Vanillinglukosid	262. 411
Vanillinsäure 258. 261. 263. 268. 342. 348.	
Vanillylalkohol	260. 266
Vanilloylkarbonsäure	263
Vauqueline	89
Veilchenwurzel s. Rhiz. Iridis.	
Verantin	502
Veratrol	355
Veratroylchlorid	474
Veratrum album	123
Veratrumaldehyd	474. 481. 484
Veratrumsäure 108. 109. 342. 355. 474.	
Veratrumsäureäthylester	435
Vicin	412
β -Vinyl- γ -piperidinessigsäure	74
Viola-Quercetin	438

	Seite
Viola-Quercitrin	409. 438
Viola-Rutin	438
Viola tricolor	438
Violursäure	147
Vitexinglykoside	409

W.

Walnußblätter s. Fol. Juglandis.	
Wasserfenchel s. Fruct. Phellandrii.	
Wau	435
Weidenrinde s. Cort. Salicis.	
Wermut s. Herb. Absinthii.	
Wintergrünblätter s. Fol. Gaultheriae.	
Wintergrünöl	419
Wurmfarnwurzel s. Rhiz. Filicis.	
Wurmsamen s. Anthod. Cinae.	

X.

Xanthalin	91
Xanthin	143. 152
Xanthochelidonsäureester	123
Xanthochinsäure	85
Xanthon	273. 473
Xanthopierit	133
Xanthopurpurin	507
Xanthorhamnin	408. 409. 411. 486
p-Xylochinon	353
m-Xylol	529
Xylose	467

Z.

Zimmt s. Cort. Cinnamom.	
Zimmtaldehyd	249. 250. 255
Zimmtaloxim	251
Zimmtaldehyddimethylacetal	252
Zimmtaldehydphenylhydrazon	251
Zimmtaldehydsemicarbazon	251
Zimmtalkohol	251
Zimmtsäure	440. 468. 516
Zingiberen	185. 186
Zingiber officinale	185
Zitronensäure	34. 42
Zitwerwurzel s. Rhiz. Zedoariae.	

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin
SW 11 Grossbeeren Strasse 9

Die mikroskopische Analyse der Drogen- pulver.

Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studierende der Pharmacie von **Dr. L. Koch**, o. Honorarprofessor an der Universität Heidelberg.

Erster Band: Die Rinden und Hölzer.

Mit 14 lithographischen Tafeln. Quartformat.

Geheftet 12 Mk., dauerhaft in Moleskin gebunden 15 Mk. 50 Pf.

Zweiter Band: Das Rhizome, Knollen und Wurzeln.

Mit 24 lithographischen Tafeln. Quartformat.

Geheftet 20 Mk., in Moleskin gebunden 24 Mk. 50 Pf.

Dritter Band: Die Kräuter, Blätter und Blüten.

Mit 23 lithographischen Tafeln. Quartformat.

Geheftet 20 Mk., in Moleskin gebunden 24 Mk. 50 Pf.

Vierter Band (Schlußband): Die Samen und Früchte.

Mit 14 lithographischen Tafeln und 16 Holzschnitten. Quartformat.

Geheftet 18 Mk. 50 Pf., in Moleskin gebunden 23 Mk.

Pharmakognostisches Praktikum.

Eine Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung von Drogen und Drogenpulvern zum Gebrauche in praktischen Kursen der Hochschulen von **Dr. Ludwig Koch**, o. Honorarprofessor an der Universität Heidelberg, und **Dr. Ernst Gilg**, a. o. Professor an der Universität Berlin. Mit 140 Abbildungen.

In Ganzleinen gebunden 6 Mk. 80 Pf.

Einführung in die mikroskopische Analyse der Drogenpulver.

Eine Anleitung zur Untersuchung von Pflanzenpulvern. Zum Selbststudium wie zum Gebrauche in praktischen Kursen der Hochschulen für Apotheker, Großdrogisten, Sanitätsbeamte, Studierende der Pharmazie usw. von **Dr. Ludwig Koch**, o. Honorarprofessor an der Universität Heidelberg. Mit 49 Abbildungen.

In Ganzleinen gebunden 4 Mk.

Ausführliche Prospekte gratis und franko.

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin
SW 11 Grossbeeren Strasse 9

Die Harze und die Harzbehälter.

Historisch-kritische und experimentelle, in Gemeinschaft mit zahlreichen Mitarbeitern ausgeführte Untersuchungen von **Professor Dr. A. Tschirch**, Direktor des pharmaceutischen Institutes der Universität Bern. Zweite, stark erweiterte Auflage. Zwei Bände. Mit 104 Abbildungen. Groß-Oktav. Geheftet 32 Mk., in Halbfranz gebunden 40 Mk.

Die Glykoside.

Chem. Monographie der Pflanzenglykoside nebst systematischer Darstellung der künstlichen Glykoside von **Dr. J. J. L. van Rijn**, Direktor der Reichsversuchsstation in Mastrich. In Ganzleinen 10 Mk.

Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs

von **Professor Dr. Jul. Schmidt**, Privatdozenten an der technischen Hochschule in Stuttgart. Geheftet 3 Mk. 20 Pf.

Chemische Reagentien und Reaktionen des Deutschen Arzneibuches IV.

Zugleich praktisches Rechenbuch bei Ausführung der quantitativen Bestimmungsmethoden von **Apotheker Dr. E. Holdermann** und **Apotheker Ernst Kindle**. Gebunden 5 Mk.

Benzoltabellen.

Darstellungsmethoden und Eigenschaften der einfacheren, technisch wichtigen Benzolderivate, zusammengestellt von **Dr. G. Carl Schwalbe**, Professor an der technischen Hochschule zu Darmstadt. Quart. Geheftet 15 Mk., in Ganzleinen 16 Mk. 50 Pf.

Die Chemie der Cellulose.

Unter besonderer Berücksichtigung der Textil- und Zellstoffindustrie von **Dr. Carl G. Schwalbe**, Professor an der technischen Hochschule zu Darmstadt. *[Befindet sich in Vorbereitung.]*

Ausführliche Prospekte gratis und franko.

