ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXII. Bandes zweites Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber das Pflanzengelb;

von

Professor Dr. Hermann Ludwig in Jena.

In der Rinde der nordamerikanischen Färbereiche (*Quercus tinctoria Michaux*), welche gemahlen als Quercitron vorkommt, entdeckte Chevreul 1833 das krystallisirbare, gelbe, bittere Quercitrin. Bolley untersuchte dasselbe genauer (1841) und stellte für dasselbe die Formel $C^{16}H^9O^{10}$ auf.

Rigaud (1854) erkannte die Glycosidnatur desselben. Er theilte dem Quercitrin die Formel $C^{36}H^{19}O^{21}$ zu und drückte die Spaltung des Quercitrins vermittelt Säuren durch folgende Gleichung aus:

Nach derselben sollten 100 Th. Quercitrin 59,8 Th. Quercetin = $C^{24}H^9O^{11}$ und 44,7 Th. Zucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$ liefern. Rigaud erhielt 43,6 bis 45,0 Proc. Zucker und 60,2 bis 62,4 Proc. Quercetin.

Hlasiwetz gelang es 1859, das Quercetin durch Alkali weiter zu spalten und zwar in Phloroglucin = $C^{12}H^6O^6$ und Quercetinsäure = $C^{34}H^{12}O^{16}$. Er ändert abermals die Formel des Quercitrins und schreibt dieselbe $C^{70}H^{36}O^{40}$. Die Spaltung desselben durch Säuren, so wie des dabei auftretenden Quercetins durch Alkalien, drückt er durch folgende Gleichungen aus:

Analysen des Quercitrins: a) Mittel aus 5 Analysen Bolley's, ungerechnet von Rigaud. b) Analyse von Rigaud. c) Mittel aus 2 Analysen von Stein. d) Mittel aus 2 andern Analysen.

		berechnet		gefunden		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
C ¹⁸	=	54,5	52,49	53,39	54,2	55,5
H ¹⁰	=	5,0	4,96	5,05	5,3	5,0
O ¹⁰	=	40,5	42,55	41,56	40,5	39,5
		100,0	100,00	100,00	100,0	100,0.

Die Rutinsäure wurde noch in andern Pflanzen gefunden, so von Rochleder (1859) in den Blüthen von *Aesculus Hippocastanum*; von Schunk im Kraute von *Polygonum Fagopyrum*; von R. Wagner im Hopfen; von Bolley (1860) in den Früchten der *Hippophaë rhamnoides*.

W. Stein (im Programm der polyt. Schule zu Dresden, 1862) erkannte Rutinsäure mit Wahrscheinlichkeit in den Blüthen von *Leucojum vernum* und von *Acer pseudo-platanus*; sicherer konnte er sie oder ihr Umwandlungsproduct durch Säuren nachweisen in den Blüthen von *Cornus mascula* und in der Haut von *Agaricus ochraceus*. Wegen des allgemeinen Vorkommens im Pflanzenreiche passt jetzt der Name Rutinsäure für diesen Stoff nicht mehr und W. Stein ertheilt ihm deshalb den Namen Pflanzengelb, Phylomelin oder kurz Melin (von *μήλιος* quittengelb).

Dem Quercitrin giebt er in Folge dessen den Namen Quercimelin und zählt alle ähnlichen gelben Pflanzenstoffe zu seiner Melingruppe. Als hierher gehörig nennt Stein den gelben Farbstoff des Stroh (den er zusammengesetzt fand aus C = 51,2 H = 5,1 und O = 43,7 Procent) und den Farbstoff des gelben Schleimpilzes (*Aethalium flavum*), bestehend aus C = 50,9 H = 5,0 O = 44,1. Die beiden letztgenannten Farbstoffe sind unkrySTALLISIRBAR und stehen zu dem Melin der Raute in demselben Verhältnisse, wie Schleimzucker zu Traubenzucker.

Der Strohfarbstoff ist von blassgelber, das Aethaliumgelb von hochgelber Farbe; der erstere sehr unbeständiger, der letztere von grösserer Beständigkeit. Dem Aethaliumgelb fehlt ein Hauptcharakter der Melinstoffe, nämlich das Grünwerden durch Eisenchlorid.

Das Safforgelb, nach Schlieper's Analyse, ist offenbar unkrystallisirbares Melin. Das Morindin hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Quercitrin (= Quercimelin). Das Morindon, welches nach Anderson nur im Wassergehalte von Morindin verschieden ist, stimmt in der Zusammensetzung mit dem Gentianin (Enziangelb, Gentiomelin, Gentisin) überein.

*Unterschiede des Quercitrins und Melins (der Rutinsäure)
nach W. Stein.*

Das Quercitrin = $C^{18}H^{10}O^{10}$ bildet stets dickere und härtere Krystalle als das Melin, auch wenn es nicht Zeit hatte sich zu krystallförmigen Prismen auszubilden. Lässt man polarisirtes Licht hindurchgehen, so zeigen sich die schönsten Farbenerscheinungen. Das Quercitrin ist stets tiefer gelb als Melin, ebenfalls ohne Beimengung von Grün; die tiefer gelbe Farbe hängt mit seinem grösseren Kohlenstoffgehalte zusammen. Vom Quercitron schmecken auch die heiss bereiteten wässrigen Lösungen deutlich bitter und die weingeistigen Lösungen schmecken unverkennbar bitterer als die des Melins. 1 Th. Quercitrin löst sich in 2485 Th. kaltem und 143 Th. kochendem Wasser, in 23 Th. kaltem und 4 Th. kochendem absoluten Alkohol. Beim Erhitzen im Oelbade auf 150 bis 180° C. wird Quercitrin nur wenig dunkler; bei 190 bis 195° C. fängt es an zu erweichen, gegen 200° C. schmilzt es unter Blasenwerfen und entwickelt Caramelgeruch; das entweichende Wasser enthält etwas Ameisensäure. Eine Lösung von Quercitrin in absolutem Alkohol wird auf Zusatz von Bleizuckerlösung hochorange gefärbt (eine Melinlösung schön goldgelb).

Das Melin (aus chinesischen Gelbbeeren) = $C^{18}H^{12}O^{12}$ bildet ganz dünne, weiche, mikroskopische Nadeln, die

auf polarisirtes Licht nur sehr geringe Wirkung äussern. Die Farbe desselben ist rein blassgelb (strohgelb). Trocken in den Mund genommen besitzt es keinen Geschmack; auch die wässerige Lösung desselben ist geschmacklos. Dagegen schmeckt die Lösung des Melins in 80procentigem Weingeist entschieden bitter. 1 Th. Melin löst sich in 10941 Th. kaltem und 185 Th. siedendem Wasser, in 359 Th. kaltem und 14 Th. absolutem Alkohol. Melin verhält sich schwach sauer; es treibt aus wässerigen Lösungen des kohlensauren Natrons in der Hitze die Kohlensäure, aus Ferridcyankaliumlösung die Blausäure aus. Beim Erhitzen im Oelbade beginnt das Melin bei 150° C. sich zu bräunen, entwickelt bei 160° C. deutlich Caramelgeruch, schmilzt bei 180° C. zähflüssig; gegen 200° C. wird es noch zäher flüssiger, ohne auffällige Merkmale der Zersetzung zu zeigen, doch entweicht etwas Wasser, das von Ameisensäuregehalt sauer reagirt. Beim Erhitzen im Schwefelsäurebade färbt sich das Melin schon bei 100° C. gelb, schmilzt bei 120° C. unter Blasenwerfen, fängt bei 200° C. förmlich zu kochen an, aber erst bei 290° C. tritt Destillation unter Zersetzung ein. Die Farbe des geschmolzenen Melins ist stets dunkler, als die des Quercitrins. Aus der Lösung des geschmolzenen Melins scheidet sich Melletin ab.

Verwandlung des Melins (der Rutinsäure) in Melletin.

Nach Stein geht die Spaltung des Melins durch Säuren mit grosser Schnelligkeit vor sich, wenn man absoluten Alkohol oder 80procentigen Weingeist und Salzsäure anwendet. Mit wässriger Salzsäure oder wässriger Schwefelsäure geschieht sie langsamer und unvollkommener.

100 Th. Melin lieferten bei verschiedenen Versuchen 78,8 — 77 — 62,9 — 60,9 — 58,8 — 56,6 bis herunter zu 53,3 Proc. Melletin. Er wagt es deshalb nicht aus der Menge des bei der Spaltung des Melins gewonnenen Melletins einen Schluss auf die Constitution des Melins zu ziehen. Das Melletin verwandelt sich bei längerer Einwirkung der Säuren weiter, ebenso der gebildete

Zucker. Der letztere erscheint gewöhnlich dunkel gefärbt, schmeckt bald fade süsslich, bald schwach, bald sehr stark bitter, fast assamar-ähnlich. Das reingelbe Melletin wird beim Erhitzen mit Salzsäure braun; den braunen Körper nennt Stein Mellulmin. Als Nebenproducte seiner Bildung treten Ameisensäure und Kohlensäure auf.

Hlasiwetz erhielt bei der Spaltung der Rutinsäure durch Mineralsäuren 44,5 Proc. Zucker. Stein fand in solchen Zuckerarten

C	= 46,2	42,9	47,6	Procent
H	= 7,0	7,0	6,3	"
O	= 46,8	50,1	46,1	"
	100,0	100,0	100,0	Procent.

Das Melletin (aus Melin-Rutinsäure durch Spaltung mit Säuren erhalten) bildet nach Stein gelbe Krystalle mit einem Stich ins Grünliche oder Röthliche (letzteres durch Spuren anhängenden Mellulmins). Das trockne Melletin besitzt keinen Geschmack; seine Lösungen geben denen des Chinins an intensiver Bitterkeit nichts nach. Es reducirt die Kupferoxydlösungen, wie der Zucker zu Kupferoxydul. Schmilzt noch nicht bei 200° C. 1 Th. Melletin löst sich in 229 Th. kaltem und 18 Th. siedendem absoluten Alkohol. Bei Erhitzung über 200° C. entwickelt es ameisensäurehaltiges Wasser.

Stein hält die Formel $C^{20}H^7O^9 = C^{18}H^{12}O^{12} + C^2HO^3 - 6HO$ für den wahrscheinlichsten Ausdruck der Zusammensetzung des Melletins:

	berechnet	gefunden	
C ²⁰	= 60,3	59,80	60,03 60,39 Procent
H ⁷	= 3,5	3,84	3,93 4,23 "
O ⁹	= 36,2	36,36	36,04 35,38 "
	100,0	100,00	100,00 100,00 Procent.

Die Bildung des Melletins aus Melin soll nach Stein so vor sich gehen, dass von einem Theile Melin sich die Elemente der Ameisensäure trennen, wodurch Mellulmin

entstehe; die Ameisensäure vereinige sich dann mit einem andern Theile Melin unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Melletin; das abgeschiedene Wasser trete dann mit einem dritten Theile Melin zusammen und bilde Zucker.

Für das Mellulmin stellt Stein keine Formel auf. Er fand in solchen durch Kochen des Melletins mit Säuren braun gewordenen Gemengen 62,4 bis 63,2 Procent Kohlenstoff, 5,1 bis 5,2 Proc. Wasserstoff und 32,5 Proc. Sauerstoff.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Melin in weingeistiger Lösung entsteht aus letzterer ein prächtig-rother Körper, der durch Alkalien und Bleizuckerlösung grün, durch Säuren wieder roth wird. Stein fand in demselben $C = 55,206$, $H = 5,867$ und $O = 38,927$. Er differirt also vom Carthamin nur durch ein Plus von Wasser; darum hat er den Namen Paracarthamin erhalten.

Verwandlung des Quercitrins in Quercetin (des Quercimelins in Melletin).

Rigaud fand in dem durch Spaltung des Quercitrins erhaltenen Quercetin $C = 59,23$ $H = 4,13$ und $O = 36,64$ Procent. Aus 100 Th. Quercitrin erhielt er 60,17 bis 64,44 Proc., im Mittel 61,44 Proc. Quercetin und 43,57—44,99, im Mittel 44,35 Proc. Zucker (siehe auch oben).

W. Stein erhielt aus Quercitrin (welches er Quercimelin nennt) 62,9 Proc. Melletin. Die Zusammensetzung des Melletins aus Quercitrin fand er in drei Analysen zu

C =	59,638	59,063	58,5	Procent
H =	3,764	3,949	4,0	"
O =	36,598	36,988	37,5	"
	100,000	100,000	100,0	Procent.

Nehme ich mit Stein auch an, dass Quercitrin und Melin (Rutinsäure) von einander verschieden sind, so kann ich doch nicht seiner Ansicht über die Vorgänge bei der Bildung von Melletin folgen, denke mir vielmehr, gestützt auf die Resultate sämtlicher mitgetheilten Analysen von Stein, Hlasiwetz und Anderen, die Zu-

sammensetzung und Spaltung der hierher gehörigen Körper wie folgt:

Das Quercitrin hat die Formel $C^{36}H^{20}O^{20}$,

das Melin (die Rutinsäure) $= C^{36}H^{24}O^{24}$.

Das Quercitrin kann durch Aufnahme von 4 HO unter gewissen Umständen in Melin übergehen und letzteres durch Verlust von 4 HO in Quercitrin.

Beim Kochen des Melins mit Säuren spaltet sich dieses unter Aufnahme von Sauerstoff in Zucker und Melletin nach der Gleichung:

Das Melletin kann durch Wasserverlust den Körper $C^{24}H^9O^{11}$ liefern, welches dann Rigaud's Melletin darstellt.

Das Quercetin oder Melletin $= C^{24}H^{10}O^{12}$ giebt mit Kalihydrat behandelt Phloroglucin, CO^2, H und Quercetinsäure nach folgender Gleichung:

Die Quercetinsäure bildete sich aus Phloroglucin nach der Gleichung: $3C^{12}H^6O^6 + 2HO = C^{34}H^{12}O^{16} + C^2O^4 + H^8$.

Das Quercitrin kann sonach angesehen werden als eine gepaarte Verbindung aus Phloroglucin mit Zucker, entstanden nach der Gleichung:

Im Melin (in der Rutinsäure) sind diese 4 Aeq. Wasser in Verbindung geblieben zu $C^{36}H^{24}O^{24}$.

Der Sauerstoff zu der Spaltung des Melins in Melletin wird beim Erhitzen in offenen Gefäßen durch die atmosphärische Luft geliefert, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom durch einen Theil des Melins selbst, wobei Mellulminsäure entsteht. Die von Stein für Mellulminsäure gefundenen Zahlen gaben sämmtlich annähernd das Atomverhältniss von $C^{21}H^{10}O^8 = C^{24}H^{13}O^9$. Setzt man

dafür $C^{22}H^{10}O^8$, so kann die Bildung der Mellulminsäure aus Melletin durch die Gleichung: $C^{24}H^{10}O^{12} = C^{22}H^{10}O^8 + C^2O^4$ ausgedrückt werden.

Die Gleichung: $C^{36}H^{20}O^{20} + 2HO + 2O = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{24}H^{10}O^{12}$ verlangt 45,45 Proc. Zucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ bei der Spaltung des Quercitrins; Rigaud erhielt 44,35 Proc., Hlasiwetz 44,5 Proc. Zucker dabei.

Die Gleichung: $C^{36}H^{24}O^{24} + 2O = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{24}H^9O^{11} + 3HO$ verlangt 55,78 Proc. Melletin bei der Spaltung. Rigaud fand im Mittel 61,44 Proc. deselben.

W. Stein fand 53,3 — 56,6 — 58,81 — 60,9 Proc. Melletin bei seinen gelungenen Spaltungsversuchen.

Schliesslich sei daran erinnert, dass die gemeine Gerbsäure nach Berzelius $= C^{18}H^8O^{12} = 3HO$, $C^{18}H^5O^9$, und nach Strecker $= C^{54}H^{22}O^{34}$ ist; verdoppelt man die Berzelius'sche Formel, so hat man $C^{36}H^{16}O^{24}$ für die Gerbsäure. Diese würde aus Melin (Quercitrin $+ 4HO$) $= C^{36}H^{24}O^{24}$ entstehen können, indem 8 Aeq. Wasserstoff desselben durch Oxydation herausgenommen würden.

Ein ähnliches Verhältniss existirt zwischen Gentioenin $C^{28}H^{16}O^{10}$ und Gentisin (Enziangelb, sogenanntes Gentianin) $= C^{28}H^{10}O^{10}$, so wie zwischen Phyllocyanin $= C^{16}H^{17}NO^8$ und Indigo $C^{16}H^5NO^2$ ($C^{16}H^{17}NO^8 - 6H - 6HO = C^{16}H^5NO^2$). Das Phyllocyanin (*Arch. der Pharm. Maiheft 1861*) erhielt von mir und Kromayer zwar die Formel $C^{34}H^{34}N^2O^{17}$ zugetheilt, allein mit den analytischen Resultaten stimmt eben so gut die Formel $C^{16}H^{16}NO^8$; der Theorie zu lieb ist dafür $C^{16}H^{17}NO^8$ gesetzt worden. Alle hierher gehörigen Körper zeigen sich gegen Einmischung des Sauerstoffs sehr empfindlich, weil sie eine gewisse Menge von Wasserstoff sehr lose gebunden enthalten.