

gekocht. Die eingedampften Filtrate schieden bei weiterer freiwilliger Verdunstung allmählich, neben einigen farblosen, nicht näher untersuchten Kryställchen, gelbe, dem Rutin im Aeußern und in der Art der Abscheidung entsprechende krystallinische Massen aus. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser stimmten dieselben, mit Rutin direkt verglichen, sowohl im Schmelzpunkt, als auch in den Reaktionen vollständig überein. Die gleiche Uebereinstimmung war bei der daraus dargestellten Acetylverbindung zu konstatieren, so daß, unter Berücksichtigung der von R. T i e m a n n gemachten Beobachtungen, wohl an der Identität des aus *Globularia Aल्पum* isolierten gelben Farbstoffes mit Rutin nicht zu zweifeln ist.

Die Mutterlaugen von den Rutinausscheidungen lieferten nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Aether eine sehr kleine Menge von nadelförmigen Krystallen, welche die Reaktionen der P r o t o k a t e c h u s ä u r e zeigten. Eine weitere Identifizierung gestattete leider die geringe Menge dieser Säure nicht.

---

## Ueber das Sakuranin, ein neues Glykosid der Rinde von *Prunus Pseudo-Cerasus* Lindl. var. *Sieboldi* Maxim.

Von Y. A s a h i n a,

Assistent am Pharmazeutischen Institut der Kaiserlichen  
Universität Tokyo (Japan).

(Eingegangen den 22. III. 1908.)

Es ist schon längst bekannt, daß in einigen Pomaceen und Amygdalaceen ein stickstoffreies Glykosid, Phloridzin, sich befindet.

Der japanische Kirschbaum wurde, bis zur jüngsten Zeit nur wenig untersucht. Diese Pflanze, japanisch S a k u r a genannt, kommt in drei Varietäten vor: *Prunus Pseudo-Cerasus* Lindl.

var. *Spontanea* Maxim. = Yama-Sakura;

var. *Sieboldi* Maxim. = Yoshino-Sakura;

var. *Hortensis* Maxim. = Yaë-Sakura.

Die erste Varietät ist der Bewohner von Bergen und Wäldern, während die zwei letzteren am häufigsten als allerliebste Zierpflanze in den Gärten kultiviert werden.

Die Blüten und Blätter des japanischen Kirschbaumes entwickeln beim Aufbewahren einen Wohlgeruch, welcher im frischen

Zustande sich nicht erkennen läßt. Sie finden daher in Japan als Gewürze eine beschränkte Anwendung. Zu diesem Zwecke werden sie mit Kochsalz vermischt und unter Druck in feuchtem Zustande einige Zeitlang aufbewahrt. Die so zubereiteten Blüten werden in heißes Wasser eingetragen und wie Tee genossen; die Blätter werden zum Parfümieren von Kuchen (Sakura-Mochi) benutzt.

Im Jahre 1891 hatte Herr Prof. Dr. N a g a i<sup>1)</sup> darin Cumarin nachgewiesen und bestätigte, daß der Riechstoff in den frisch abgepflückten Blättern erst nach 12—24 Stunden gebildet wird. Nach ihm sollen die Blätter außer Cumarin noch Cyanwasserstoff liefern.

Im Jahre 1904 beschäftigte sich Herr S. H a n z a w a mit der Untersuchung der Sakurarinde und hatte darin ein Glykosid gefunden. Da die Untersuchung leider abgebrochen wurde, so unterzog ich mich, auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. S h i m o y a m a, der Aufgabe eine weitere Untersuchung dieses Glykosids auszuführen. Bevor ich auf die Ergebnisse meiner eigenen Arbeit näher eingehe, sei es mir gestattet, hier über die Resultate von Herrn H a n z a w a<sup>2)</sup> kurz mitzuteilen, da er seine Arbeit noch in keiner Zeitschrift publiziert hat.

Zur Darstellung dieses Glykosids kochte er die frisch abgeschälte, zerkleinerte Rinde mit Wasser aus. Der Auszug wurde alsdann durch Abdampfen eingecengt und hierauf, zur Beseitigung der darin in reichlicher Menge vorhandenen Gerbstoffe und anderen Verunreinigungen, mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd geschüttelt und noch heiß filtriert. Aus dem bräunlich gefärbten Filtrat schied sich beim Erkalten ein flockiger, in feinen Nadeln krystallisierter Niederschlag ab. Letzteren krystallisierte H a n z a w a wiederholt aus kochendem Wasser oder Alkohol um. Die so erhaltenen reinen Krystalle stellen weiße, leichte Nadeln dar; dieselben sollen bei 87° erweichen, sich gegen 150° gelb färben, um endlich bei 200° zu einer zähen Masse zu schmelzen. Die Krystalle sind in Alkohol leicht löslich, in heißem Wasser schwer, in Aether kaum löslich. Die alkoholische oder wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spalten die Krystalle sich in eine krystallinische, schwer lösliche Substanz und Zucker. Dieses

---

<sup>1)</sup> Journal of the Pharmaceutical Society of Japan 1891, S. 1090 (japanisch).

<sup>2)</sup> Privatmitteilung von Herrn S. H a n z a w a.

krystallinische Spaltungsprodukt ist in Aether und Alkohol leicht löslich, und gibt die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Aus diesen Eigenschaften schloß H a n z a w a, daß die von ihm aus Sakurarinde isolierte Substanz ein Glykosid sei, welches mit dem Phloridzin nicht identisch ist.

### Darstellung des Glykosids.

Seit drei Jahren habe ich mich mit der Sakurarinde beschäftigt, doch wegen des geringen Gehalts an Glykosid war ich bisher nicht imstande eine genügende Menge für eingehendere Untersuchungen darzustellen. Im letzten Frühjahr wurde mir jedoch ein größeres Quantum der Rinde von *Prunus Pseudo-Cerasus var. Sieboldi* zur Verfügung gestellt, und habe ich damit die Darstellung des Glykosids in etwas größerem Maßstabe ausgeführt.

Die zerkleinerte Rinde wurde zweimal mit kochendem Wasser, worin etwas Calciumkarbonat suspendiert war, ausgezogen, und der Auszug zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft, bis er beim Erkalten zu einem dicken Extrakt erstarrte. Das auf diese Weise gewonnene Extrakt bildete eine dunkelbraune Masse von bitterlich-zusammenziehendem Geschmack.

Je etwa 300 g des Extrakts wurden alsdann mit der 10 fachen Menge Wasser ausgekocht und wurde hierauf die Abkochung, deren Temperatur noch über 90° betrug, mit 50 cem Basisch-Aluminiumacetatlösung (*Liquor aluminii acetici*. Ph. G. III) versetzt. Sofort entstand ein reichlicher schmutzig brauner Niederschlag, und nach einigen Minuten erschien die darüber befindliche Wasserschicht ganz klar. Dann wurde das Gemisch möglichst schnell durch ein mit heißem Wasser benetztes Faltenfilter abfiltriert. Das klare Filtrat, welches goldgelb bis gelbbraun gefärbt war, wurde etwa 2 Tage lang zur Krystallisation stehen gelassen. Der hierbei ausgeschiedene flockige oder zu Krusten vereinigte Niederschlag wurde auf einem Tuch gesammelt, mit kaltem Wasser wiederholt gewaschen und langsam getrocknet. Die Rohkrystalle waren schon ziemlich weiß, aber mit mehr oder weniger Aschensubstanz, besonders mit Gips, verunreinigt.

Zur Reinigung derselben wurden sie in 50—60%igem Alkohol gelöst und das Filtrat mit so viel Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung eintrat. Nach einiger Zeit wurden hierauf die ausgeschiedenen, gelblich gefärbten Krystallkrusten abfiltriert. Da die alkoholische Lösung derselben durch Zusatz von Eisenchlorid eine bräunlich-violette Färbung annahm, so ging hieraus

hervor, daß dem Rohglykosid noch etwas von seinem Spaltungsprodukt beigemischt war. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz daher zweimal aus kochendem, absolutem Alkohol oder aus mit Wasser gesättigtem Essigäther umkrystallisiert. Die Mutterlauge wurde dann mit Vorteil zur Darstellung des Spaltungsproduktes verwendet.

Bezüglich der Ausbeute an Glykosid kann ich keine genauen Angaben machen, da der Gehalt an Glykosid in der Rinde nur sehr gering war, so daß die direkte Darstellung aus der Rinde immer nur eine Spur von Glykosid ergab. Aus je 100 g des Extrakts erhielt ich 1—3 g Rohglykosid; im ganzen betrug die Menge der Rohkrystalle etwa 100 g, welche zu der vorliegenden Untersuchung verbraucht wurden.

Ich habe das Glykosid **S a k u r a n i n** benannt.

### **Eigenschaften des Sakuranins.**

Das Sakuranin ist stickstofffrei; dasselbe krystallisiert in feinen Nadeln von glänzend weißer Farbe und bitterem Geschmack. Es ist sehr leicht löslich in 50—60%igem Alkohol und Pyridin, dagegen schwerer löslich in stärkerem Alkohol. In kaltem Wasser und Aether ist es fast unlöslich. Kochender absoluter Alkohol und mit Wasser gesättigter Essigäther nehmen es etwas auf und eignen sich am besten zur Reinigung desselben. Aus den zwei letztgenannten Lösungsmitteln gewonnene Krystalle sind krystallwasserfrei und schmelzen bei 210—212°. Wird das wasserfreie Sakuranin in verdünnten Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung eintritt, so wird daraus wasserhaltiges Sakuranin in Form von feinen Nadeln ausgefällt. Diese Krystalle sintern gegen 190° zusammen und schmelzen bei 207°. Bei längerem Erhitzen auf 100° geben dieselben alles Krystallwasser ab. Die so erhaltene wasserfreie Substanz schmilzt dann etwas niedriger, nämlich bei 195°, jedoch verwandelt sich bei der nochmaligen Umkrystallisation aus absolutem Alkohol die niedriger schmelzende Modifikation wieder in das bei 210 bis 212° schmelzende Sakuranin. In Alkalien, sowie in Ammoniak löst sich Sakuranin mit intensiv gelber Farbe; aus diesen Lösungen wird das Glykosid durch verdünnte Säuren, wie auch durch Kohlensäure, wieder krystallinisch abgeschieden. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren liefert das Sakuranin eine in Wasser schwer lösliche, krystallinische Substanz und eine, die Fehling'sche Lösung stark reduzierende Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung

des Sakuranins lenkt das polarisierte Licht nach links ab, und wird durch Eisenchlorid rein gelb gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Glykosid intensiv braun und gibt eine gelbe Lösung. Wird das Sakuranin mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, so gibt es anfangs eine schmutzig grüne, nach einiger Zeit in Indigoblau übergehende Färbung. Erhitzt man Sakuranin mit Natriumamalgam und Wasser, und filtriert, so gibt das Filtrat mit Salzsäure einen flockigen Niederschlag, welcher in Alkohol mit roter Farbe löslich ist. Alkoholische oder wässrige Lösung des Sakuranins wird durch Bleiessig nicht gefällt.

#### A n a l y s e d e s S a k u r a n i n s.

Bei 100° getrocknetes Sakuranin wurde mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohr verbrannt.

1. 0,3446 g lieferten 0,7381 g CO<sub>2</sub> und 0,1732 g H<sub>2</sub>O.
2. 0,2140 „ „ 0,4584 „ „ „ 0,1052 „ „

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> :
C	58,41	58,41
H	5,57	5,33

Aus den ermittelten Zahlen lassen sich verschiedene Formeln berechnen. Die oben aufgestellte Formel ergab sich als richtig durch die Untersuchung der Spaltungsprodukte (s. u.).

Krystallwasserbestimmung. 0,2040 g lufttrockenes, wasserhaltiges Sakuranin verloren beim Trocknen bei 100° 0,0285 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> + 4 H <sub>2</sub> O:
H <sub>2</sub> O 13,9	13,8%

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Sakuranin.

Tetraacetylsakuranin: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. 2 g Sakuranin wurden in einem Kölbchen mit 20 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 2 Stunden lang in gelindem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser eingegossen, die hierbei ausgeschiedene klebrige Masse alsdann mit kaltem Wasser gut gewaschen, hierauf in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung in viel kaltes Wasser eingetragen. Es entstand ein käsiger Niederschlag, welcher nach dem Trocknen eine gelblich gefärbte, amorphe Masse bildete. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, Petroleumbenzin und kalter Alkalilauge. Die zahlreichen

Bemühungen, diese Substanz zur Krystallisation zu bringen, waren resultatlos. Zur Analyse benutzte ich die Substanz, welche in folgender Weise gereinigt war: Ich löste die Substanz in wenig Alkohol und goß die Lösung in viel Wasser ein. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Die so gereinigte Substanz bildete ein hellgelbes Pulver, erweichte bei 70° und schmolz gegen 80° zu einer zähen Masse.

0,3927 g im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 0,8504 g CO<sub>2</sub> und 0,1958 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden:	Berechnet für			
	Mono-	Di-	Tri-	Tetra-
	acetylsakuranin:			
C 58,52	58,77	58,66	58,54	58,44%
H 5,34	5,30	5,26	5,22	5,19,,

Zur Kontrolle wurde die Acetylzahl bestimmt. 0,2006 g Substanz wurden in 50 ccm Alkohol (gereinigt durch Destillation über Aetzkali) gelöst, die Lösung mit 1 g Kaliumhydroxyd versetzt und auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt. Dann wurde das Gemisch durch Verdampfen von Alkohol befreit, mit offizineller Phosphorsäure angesäuert und der Dampfdestillation unterworfen, bis noch ein saures Destillat überging. Das etwa 1 l betragende Destillat wurde mit  $\frac{1}{10}$  Normalkalilösung, unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator, titriert. Es wurden zum Neutralisieren 13,0 ccm Lauge verbraucht.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> :
CH <sub>3</sub> COOH 38,88	38,96%

Die Acetylierung wurde auch unter Zusatz von Natriumacetat ausgeführt. Hierbei wurde ebenfalls ein amorphes, gegen 80° schmelzendes Pulver erhalten. Die Farbe desselben war aber diesmal rein weiß. Eine Analyse wurde davon nicht ausgeführt.

### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sakuranin.

Tetrabenzoylsakuranin: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. 2 g Sakuranin wurden in 30 ccm Pyridin gelöst und diese Lösung mit 10 ccm Benzoylchlorid versetzt. Sofort erwärmte sich das Gemisch unter Rotfärbung und Abscheidung von salzsaurem Pyridin. Nach dem Erkalten wurde es in Wasser eingegossen. Die hierbei ausgeschiedene rötlich gefärbte Masse erstarrte beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch. Zur Reinigung wurde das getrocknete Reaktionsprodukt in Chloroform heiß gelöst und das Filtrat mit

Petroleumbenzin gefällt. Diese Operation wurde zweimal wiederholt. Die so gereinigte Substanz bildete ein weißes, unter dem Mikroskop warzenförmig krystallisiertes Pulver. Es ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Benzin. In kalter Alkalilauge ist es unlöslich. Beim Erhitzen in einem Kapillarrohr sintert es gegen  $220^{\circ}$  zusammen und schmilzt vollständig bei  $227^{\circ}$ . Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure färbt es sich anfangs orange-gelb, dann geht es in blaue Tropfen über.

0,2251 g bei  $100^{\circ}$  getrocknete Substanz ergaben 0,5748 g  $\text{CO}_2$  und 0,0962 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_4\text{O}_{10}$ :
C 69,63	69,44%
H 4,74	4,62,,

### Hydrolytische Spaltung des Sakuranins.

#### A. Sakuranetin: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ .

Je 5 g Sakuranin wurden mit 120 ccm verdünnter Schwefelsäure (5%) etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Es entstand hierdurch ein gelblich gefärbter, öligler Niederschlag, welcher bald krystallinisch erstarrte. Derselbe wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das getrocknete, gelb bis braun gefärbte Spaltungsprodukt wurde alsdann in Aether gelöst und diese Lösung mit Tierkohle einige Zeit digeriert. Die farblose ätherische Lösung wurde hierauf durch freiwilliges Verdunsten der Krystallisation überlassen. Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle nochmals aus Aether oder besser aus Benzol umkrystallisiert.

Das reine Spaltungsprodukt, welches ich **Sakuranetin** nennen will, bildet farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln; dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther und Pyridin, schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Aus Aether oder Benzol krystallisiertes Sakuranetin ist wasserfrei und schmilzt bei  $150^{\circ}$ . Aus kochendem Wasser umkrystallisiertes oder aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz ausgefälltes Sakuranetin stellt feine, filzige Nadeln dar, welche wasserhaltig sind und gegen  $70^{\circ}$  unter Abgabe von Krystallwasser schmelzen. Durch Ammoniak und durch Alkalien wird das Sakuranetin leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch verdünnte Säuren, wie auch durch Kohlensäure, wieder abgeschieden. Die alkalische Lösung des Sakuranetins ist intensiv gelb gefärbt. Rauchende Salpetersäure gibt sofort eine tief indigoblaue Färbung,

welche allmählich in Violett übergeht. Mit Natriumamalgam und Wasser erhitzt, bildet Sakuranetin eine Substanz, welche daraus durch Salzsäure gefällt werden kann. Der Niederschlag löst sich in Alkohol mit roter Farbe. Die Lösung zeigt aber keine Fluorescenz.

#### Analyse des Sakuranetins.

Bei 100° getrocknetes Sakuranetin wurde in einem geschlossenen Rohre mit Kupferoxyd verbrannt.

1. 0,4040 g lieferten 0,9923 g CO<sub>2</sub> und 0,1860 g H<sub>2</sub>O.
2. 0,2758 „ „ 0,6776 „ „ „ 0,1272 „ „
3. 0,2124 „ „ 0,5215 „ „ „ 0,1028 „ „

Gefunden:			Berechnet für
1.	2	3.	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> :
C 66,98	67,00	66,95	67,13%
H 5,10	5,14	5,37	4,90 „

Krystallwasserbestimmung. 0,2080 g lufttrockenes, wasserhaltiges Sakuranetin verloren bei 100° getrocknet 0,0224 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> + 2H <sub>2</sub> O:
H <sub>2</sub> O 10,74		11,0%

#### B. Traubenzucker.

Das Filtrat vom Sakuranetin reduzierte stark Fehling'sche Lösung und lenkte das polarisierte Licht nach rechts ab. Es wurde durch Baryumkarbonat von Schwefelsäure befreit und zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der süß schmeckende Rückstand erstarrte nach mehreren Tagen zu einer undurchsichtigen Krystallmasse. 1 Teil dieser Masse wurde mit 3 Teilen Natriumacetat und 2 Teilen salzsaures Phenylhydrazin in 20 Teilen Wasser kalt gelöst und mehrere Stunden lang in der Kälte stehen gelassen. Es entstand keine Fällung. Dann wurde das Gemisch mit Essigsäure stark angesäuert und auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald erschien eine reichliche Abscheidung von gelben Nadeln, welche abgesogen und getrocknet wurden. Zur Prüfung auf Rhamnoseosazon wurde dieselbe mit Aceton digeriert. Die gelb gefärbte Acetonlösung hinterließ beim Verdampfen eine kleine Menge brauner Substanz, welche gegen 200° unter Zersetzung schmolz. Also wurde kein Rhamnoseosazon (Schmp. 180°) nachgewiesen. Die in Aceton unlösliche Substanz gab, nach der Umkrystallisation aus kochendem 50% igem Alkohol, bei 204° schmelzende Nadeln. Beim Oxydieren des Zuckers mittelst verdünnter Salpetersäure erhielt ich nur eine sirupöse, in Wasser leicht lösliche Masse. Die

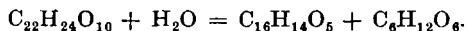


in Wasser schwer löslichen sandigen Krystalle von Schleimsäure sind nicht beobachtet worden.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß der Zucker, welcher durch Spaltung von Sakuranin gebildet wird, nur aus d-Glykose besteht.

### C. Quantitative Bestimmung des Sakuranetins.

Die Spaltung des Sakuranins vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



Nach dieser Gleichung müssen 100 Teile Sakuranin 63,6 Teile Sakuranetin liefern. Zur Prüfung desselben wurde 1 g Sakuranin (wasserfrei) mit 100 ccm 1% iger Schwefelsäure in einem Kölbchen  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht und das erkaltete Gemisch mit gleichem Volumen Aether zweimal ausgeschüttelt. Die vereinigte ätherische Lösung wurde in einem weithalsigen tarierten Kolben der Destillation unterworfen, und der Rückstand schließlich bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet.

Es blieb 0,6401 g wasserfreies Sakuranetin zurück:

Gefunden:	Berechnet:
64,0	63,6%.

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Sakuranetin.

2 g Sakuranetin wurden mit 2 g geschmolzenem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang in einem Paraffinbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in Wasser eingegossen. Die hierbei ausgeschiedene sirupöse Masse war leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und kalter Lauge. Trotz mehrerer Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln war diese Substanz nicht krystallinisch zu erhalten. Selbst nach monatelangem Aufbewahren im Exsikkator ließ sie sich nicht pulverisieren.

### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sakuranetin.

Monobenzoylsakuranetin:  $C_{16}H_{13}(C_7H_5O)O_5$ . 2 g Sakuranetin wurden in 30 ccm Pyridin gelöst und diese Lösung mit 10 ccm Benzoylchlorid auf einmal versetzt. Sofort erwärmte sich die Mischung unter Rotfärbung und Abscheidung von salzsaurem Pyridin. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in kaltes Wasser eingegossen. Der rotbraune Niederschlag wurde in Chloroform gelöst und die Lösung mit Petroleumbenzin gefällt.

Der Niederschlag bestand aus einem weißen, krystallinischen Pulver vom Schmp. 170°. Es ist leicht löslich in Chloroform, etwas löslich in warmem Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Benzin. In Wasser und kalter Lauge ist es unlöslich.

Rauchende Salpetersäure gibt nach einiger Zeit hellblaue Tropfen.

Die Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Daten:

1.	0,2324 g	lieferten	0,6014 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0950 g	H <sub>2</sub> O.
2.	0,2052 „	„	0,5336 „	„	„	0,0862 „	„
		Gefunden:				Berechnet für	
			1.	2.		C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>5</sub> :	
C	70,56		70,91			70,76%	
H	4,48		4,66			4,76 „	

#### Methoxylbestimmung des Sakuranetins.

Die Methoxylbestimmungen des Sakuranetins wurden nach Z e i s e l ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

1.	0,3922 g	Sakuranetin (wasserfrei)	ergaben	0,3128 g	AgJ.	
2.	0,4462 „	„	„	0,3547 „	„	
3.	0,2406 „	„	„	0,1912 „	„	
		Gefunden:			Berechnet für	
			1.	2.	3.	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> (CH <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> :
CH <sub>3</sub> O	10,5		10,4	10,4		10,8%

Im Sakuranetinmolekül ist somit eine Methoxylgruppe vorhanden.

#### Einwirkung von Brom auf Sakuranetin.

Wird Sakuranetin in Chloroform gelöst, und diese Lösung mit einer Chloroformlösung von Brom tropfenweise versetzt, so wird die Mischung anfangs rasch entfärbt. Wenn aber die Lösung eine bleibende braune Farbe annimmt und die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar wird, so findet die Abscheidung von gelblich gefärbten prismatischen Krystallen statt. Dieselben sind sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther etc.). Kochender Eisessig nimmt etwas davon auf. Zur Reinigung wurden die Krystalle in viel heißem Eisessig gelöst und das Filtrat durch Wasserzusatz ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag bildet gelblich weiße, zu beiden Enden zugespitzte und in der Mitte kugelig angeschwollene, feine Nadeln vom Schmp. 217°. Die Menge dieses Bromderivats reichte leider zur Analyse nicht aus.

### Kallschmelze des Sakuranetins

10 g Sakuranetin wurden mit 50 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser gelöst und eine Stunde lang unter stetigem Umrühren erhitzt, wobei die Temperatur allmählich bis auf 200° gesteigert wurde. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in etwa 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Die Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, ein sehr kleiner Ueberschuß von Kaliumbikarbonat zugefügt und dreimal mit reichlicher Menge Aether (A) ausgeschüttelt. Hierbei entstand aus der wässrigen Lösung eine reichliche Abscheidung von Kaliumsulfat. Dasselbe wurde abfiltriert und die Lösung (B) wurde zur weiteren Verarbeitung beiseite gelegt.

1. Phloroglucin. Die ätherische Lösung (A) wurde abdestilliert und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so gewonnenen, rötlich gefärbten Krystalle schmolzen bei 207° und schmeckten süß. Die wässrige Lösung der Krystalle wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Werden die Krystalle mit Salzsäure auf einen Fichtenspan gebracht, so wird eine rotviolette Färbung hervorgerufen. Mit Vanillin und Salzsäure erhitzt, lieferten die Krystalle eine rote Färbung. Diese Reaktionen stimmen mit denen des Phloroglucins überein. Da die Menge der Krystalle sehr gering war, wurde die Identifizierung durch die Nitroverbindung bewerkstelligt.

0,2 g dieser Krystalle wurden in wenig konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung wurde in eine kalte Mischung von je 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen. Nach einigen Minuten wurde das Gemisch in 20 ccm kaltes Wasser eingegossen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert, mit Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet. Dieselben schmolzen bei 165° (wasserfreies Trinitrochloroglucin schmilzt bei 167°).

2. Essigsäure. Die Lösung (B) wurde mit Schwefelsäure von neuem stark angesäuert und der Dampfdestillation unterworfen. Es ging ein saures Destillat über, welches mit Soda neutralisiert und eingedampft wurde. Eine Probe desselben gab mit Eisenchlorid eine gelblich-rote Färbung. Der ganze Rest wurde mit Silbernitratlösung versetzt und der anfangs weiße, bald in Grauviolett übergehende Niederschlag abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Derselbe wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei eine starke Reduktion von Silber eintrat. Das reine Silbersalz bildete glänzende, durchscheinende Nadeln.

0,1593 g bei 100° getrockneter Substanz hinterließen beim Glühen 0,1032 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $\text{CH}_3\text{COOAg}$ :
Ag 64,78	64,66%

3. p - O x y b e n z o e s ä u r e. Die von Essigsäure befreite saure Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen einen krystallinen Rückstand. Derselbe wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildete weiße, prismatische Nadeln vom Schmp. 210°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid gelblich braun gefärbt.

Die Elementaranalyse und die Silberbestimmung ergaben folgende Daten:

0,1906 g bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0,4216 g  $\text{CO}_2$  und 0,0804 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2572 g bei 100° getrocknetes Silbersalz ergaben beim Glühen 0,1122 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ :
C 60,32	66,86%
H 4,61	4,34 „
Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOAg}$ :
Ag 43,63	44,08%

### Einwirkung von Kalilauge auf Sakuranetin.

6 g Sakuranetin wurden in 100 g 30% iger Kalilauge gelöst und in einem weithalsigen Kölbchen bis zur Sirupkonsistenz kochend eingedampft. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, dann mit Kaliumbikarbonat wieder alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen einen braunen, sirupartigen Rückstand. Derselbe zeigte charakteristische Fichtenspanreaktion, aber konnte nicht im krystallisierten Zustand erhalten werden.

Die wässrige Lösung wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und wiederum durch Ausschütteln mit Aether ausgezogen. Beim Verjagen des Aethers blieb ein stark nach Essigsäure riechender, sirupöser Rückstand, welcher beim Umrühren mit einem Glasstab größtenteils krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisation aus heißem Wasser erhielt ich gelbliche, prismatische Krystalle, welche bei 206° schmolzen und mit Eisenchlorid eine gelbliche Farbenreaktion gaben

Sowohl durch Elementaranalyse, als auch durch Silberbestimmung des Silbersalzes, haben diese Krystalle sich als p-Oxybenzoesäure erwiesen.

0,1592 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,3547 g CO<sub>2</sub> und 0,0554 g H<sub>2</sub>O.

0,1200 g Silbersalz hinterließen beim Glühen 0,0526 g Silber.

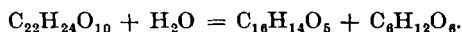
Gefunden:	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> (OH)COOH:
C 60,76	60,86%
H 3,85	4,34 „
Gefunden:	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> (OH)COOAg:
Ag 43,8	44,08%

Aus Mangel an Material kann ich jetzt die Untersuchung nicht weiter verfolgen. Sobald größere Mengen dieser Rinde erhältlich sein werden, soll die Untersuchung, namentlich über die Konstitution des Sakuranetins, von neuem in Angriff genommen werden.

### Zusammenstellung und Bemerkungen.

1. Die Rinde von *Prunus Pseudo-Cerasus var. Sieboldi* enthält ein Glykosid von der Formel C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>, welches S a k u r a n i n genannt wird.

2. Sakuranin liefert ein Tetraacetyl- und Tetrabenzoyl-derivat, und wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in S a k u r a n e t i n C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> und Traubenzucker gespalten. Die Spaltung vollzieht sich im Sinne der folgenden Gleichung:



3. Sakuranetin liefert ein amorphes Acetylderivat und eine krystallisierte Monobenzoylverbindung. Es enthält eine Methoxylgruppe; durch Kalischmelze wird das Sakuranetin in Phloroglucin, Essigsäure und p-Oxybenzoesäure gespalten. Kochende Alkalilauge liefert ebenfalls p-Oxybenzoesäure, Essigsäure (?) und ein nicht näher charakterisiertes Phloroglucinderivat.

4. Die Konstitution des Sakuranetins ist nicht sichergestellt; wahrscheinlich ist Sakuranetin eine dem Cotoin ähnliche Verbindung oder ein Phloroglucid, welches dem Phloretin, dem Naringenin und dem Hesperetin nahe steht.

Zuerst glaubte ich, daß das Sakuranetin mit dem Monomethylnaringenin identisch sei. Bekanntlich liefert Naringenin (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> = p-Cumarsäurephloroglucid) durch Natriumamalgam

eine Substanz, welche sich in Alkohol mit roter Farbe löst. Dies ist auch der Fall bei dem Sakuranetin. Da aber Sakuranetin beim Kochen mit Kalilauge nicht p-Cumarsäure sondern p-Oxybenzoesäure gibt, so bedarf diese Vermutung noch weiterer Bestätigung.

5. Herr Prof. Dr. T a k a h a s h i hat die Güte gehabt, eine Reihe von pharmakologischen Versuchen mit dem Sakuranin auszuführen. Dafür spreche ich ihm meinen besten Dank aus. Es ergab sich, daß dieses Glykosid physiologisch unwirksam ist und entgegen dem Phloridzin Glykosurie nicht verursachen kann.

6. Im Laufe dieser Untersuchung nahm ich Gelegenheit auch die Rinde von *Prunus Miqueliana* Maxim. zu prüfen, aber konnte darin kein Sakuranin nachweisen.

Dem Herrn Prof. Dr. S h i m o y a m a spreche ich für den mir zuteil gewordenen Rat meinen aufrichtigen Dank aus.

T o k y o , den 29. Februar 1908.

---

2

**Aus dem Laboratorium für galenische Pharmazie  
der Universität Paris.**

Von Professor Dr. E m. B o u r q u e l o t.

**Ueber das Verbenalin, das Glykosid der Verbena  
officinalis L.**

Von L. B o u r d i e r.

(Eingegangen den 25. III. 1908.)

Die Alten haben der Verbene verschiedene Eigenschaften zugeschrieben: ihr Aufguß sollte die Blähungen vertreiben und die Kolik beseitigen; ihr destilliertes Wasser sollte Augenkrankheiten, Geschwüre des Mundes, Wassersucht und Bleichsucht heilen, sowie die Milch der Ammen vermehren.

Neben diesen therapeutischen Eigenschaften teilte man der Verbene auch gleichzeitig magische zu. Die Zauberer bedienten sich daher derselben; die Griechen fertigten daraus Kronen für die Wappenherolde; die Priester gebrauchten sie, um die Altäre vor den Opfern zu reinigen; die Druiden pflückten dieselben mit besonderen Zeremonien: sie brachten zuvor der Erde ein Opfer und rissen sie nur bei Beginn des Tages aus.