

554. Yoshisumi Tahara: Ueber krystallisirende Bestandtheile von Semen Cataputiae minoris.

[Mittheilung aus dem kaiserl. hygienischen Untersuchungsamt zu Tokio.]

(Eingegangen am 1. November.)

Die früher auch in Europa als Arzneimittel gebrauchten kathartischen Samen von *Euphorbia Lathyris*, *Euphorbiaceae*, finden in Japan, wenn auch nur bei den Aerzten, welche altjapanische Arzneikunde treiben, immer noch Anwendung. O. Zander¹⁾ hat sie untersucht; er zog sie mit Schwefelsäure aus und erhielt daraus 42 pCt. gelbes klares Oel von äusserst drastischer Wirkung, dann extrahirte er den Rückstand mit Alkohol; der alkoholische Auszug lieferte ihm beim Verdampfen des Alkohols weiches, scharf schmeckendes Harz.

Als ich über diese Droge eine genauere Untersuchung anstellte, gelang es mir, daraus zwei krystallisirende Körper zu isoliren; die Resultate dieser Untersuchung will ich im Folgenden mittheilen.

6.5 kg von den Samen wurden durch Pressen möglichst vom Oel befreit, darauf mit 90procentigem Alkohol auf dem Wasserbade so lange extrahirt, bis der Alkohol sich kaum mehr färbte. Von den gesammten alkoholischen Auszügen wurde der meiste Alkohol abdestillirt, hierauf wurde der Rückstand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade noch völlig vom Alkohol befreit. Ich erhielt dabei ein Oel, welches von der darunter befindlichen schmutzig braunen, schmierigen Masse vorsichtig abgegossen wurde. Nachdem ich mit Hilfe des Aethers das noch anhängende Oel völlig entfernt hatte, rührte ich das braune Extract mit einer kleinen Menge kalten Wassers gut um und brachte das Ganze auf das Filter, um den im kalten Wasser gelösten Theil zu beseitigen. Hierauf zog ich die auf dem Filter befindliche braune Masse von Neuem mit kochendem Alkohol aus. Beim Erkalten des alkoholischen Auszuges schieden sich nun braun gefärbte Krystalle aus, welche mit Thierkohle und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wurden. 6.5 kg des Samens lieferten 58 g Krystalle; das macht also etwa 0.9 pCt. Später gelang es mir diese Krystalle auf eine andere Weise zu reinigen, indem ich die noch braune Masse in kochendem Alkohol auflöste und diese Lösung mit heisser alkoholischer Bleizuckerlösung versetzte, wobei der krystallinische Körper in Form einer gelben Bleiverbindung vollständig ausgeschieden wurde, die auf dem Trichter mittelst einer Saugpumpe abgesogen und dann mit Alkohol und zuletzt mit Wasser ausgewaschen wurde. Nun behandelte ich die Bleiverbindung mit Eisessig, dabei löste sich nur das

¹⁾ Arch. d. Pharm. [3], 12, 211.

Blei auf, während der krystallinische Körper fast in farblosem Zustande zurückblieb; zur völligen Reinigung wurde er noch aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Der auf diese oder jene Weise gereinigte Körper bildet farblose fast geschmacklose glänzende Blättchen oder Nadeln, welche bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Er ist sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Schwefelsäure und Eisessig lösen ihn zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die ihn beim Versetzen mit Wasser wieder unverändert ausscheidet. Wie oben bemerkt, wird seine wässerige Lösung durch Bleiacetat gelb gefällt.

Kalilauge löst ihn zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf. Säuren fällen ihn aus dieser Lösung wieder unverändert aus, wenn die Auflösung nicht zu lange gestanden hat. In kohlen-sauren Alkalien löst er sich ebenfalls auf, ohne dabei Kohlensäure zu entwickeln. Seine alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid prächtig grün. Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden durch ihn reducirt.

Die Elementaranalysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

	I.	II.
C	60.32	60.10 pCt.
H	3.72	3.22 »
O	35.96	36.68 »

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut für die Formel: $C_9H_6O_4$.

	Ber. für $C_9H_6O_4$		Gefunden	
C_9	108	60.67	60.32	60.10 pCt.
H_6	6	3.37	3.72	3.22 »
O_4	64	35.96	—	— »
	178	100.00		

Diese Zusammensetzung $C_9H_6O_4$ haben nun Aesculetin und Daphnetin, die isomeren Spaltungsproducte zweier Glycoside, Aesculin und Daphnin, von denen die erste Substanz von Tiemann und Will¹⁾ und die zweite von Will und Jung²⁾ auf analytischem Wege und von v. Pechmann³⁾ durch die Synthese als isomere dihydroxylierte Cumarine erkannt worden sind. Der aus dem Samen von Euphorbia Lathyris dargestellte Körper stimmt mit dem Aesculetin in den Eigenschaften und im Verhalten gegen chemische Reagentien, soweit sie oben angeführt sind, überein, so dass die Annahme nahe liegt, dass beide Körper identisch seien. Um diese Frage zu entscheiden, habe

¹⁾ Diese Berichte XV, 2072; XVI, 2106.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1081.

³⁾ Diese Berichte XVII 929.

Dieser Diäthylkörper löst sich wie das Diäthyläsculetin nicht in kalten wässrigen Alkalien, wohl aber beim Erwärmen und kann aus seiner in der Wärme bereiteten Lösung durch Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden werden. Er zeigt somit ein dem Cumarin charakteristisches Verhalten. Ich habe dann aus diesem Diäthylkörper durch Digestion seiner Lösung in absolutem Alkohol mit den berechneten Mengen von metallischen Natrium und Jodäthyl β -Triäthyläsculetinsäureäthyläther (Schmp. 75°) dargestellt. Dieser lieferte weiter bei der Verseifung β -Triäthyläsculetinsäure, bei 144° schmelzende farblose Nadeln; durch Reduction der letzteren wurde Triäthoxyphenylpropionsäure, bei 77° schmelzende Blättchen, gebildet, welche Will in der citirten Arbeit aus dem Diäthyläsculetin gewonnen hat. Auch gelang es mir leicht, aus demselben Diäthylkörper durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung das bei 169° schmelzende Monobromdiäthyläsculetin und dann durch Verseifung desselben die bei 198° schmelzende Diäthyläsculetinsäure darzustellen. Die Eigenschaften stimmen mit dem von Will (l. c.) beschriebenen vollkommen überein. Ich führe hier wieder bloß die analytischen Daten an, die ich bei dem β -Triäthyläsculetinsäureäthyläther, dem Monobromdiäthyläsculetin und der Diäthyläsculetinsäure erhalten habe.

Ber. für β -Triäthyläsculetinsäureäthyläther,

C_6H_2	$\left\langle \begin{array}{l} CH : CH \cdot COOC_2H_5 \\ (OC_2H_5)_2 \end{array} \right.$	Gefunden
C_{17}	204 66.23	65.84 pCt.
H_{24}	24 7.79	8.20 »
O_5	80 25.98	— »
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 308 100.00	

Ber. für Monobromdiäthyläsculetin,

C_6H_2	$\left\langle \begin{array}{l} CH : CBr \cdot CO \\ O \\ (OC_2H_5)_2 \end{array} \right.$	Gefunden
Br	25.57	25.16 pCt.

Ber. für Diäthyläsculetinsäure,

C_6H_2	$\left\langle \begin{array}{l} CH > COOH \\ O \\ (OC_2H_5)_2 \end{array} \right.$	Gefunden
C_{13}	156 62.40	61.97 pCt.
H_{14}	14 5.60	5.83 »
O_5	80 32.00	— »
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 250 100.00	

Durch die Untersuchungen ist die Identität meines aus dem Samen von *Euphorbia Lathyris* isolirten krystallisirten Körpers mit dem Aesculetin unzweifelhaft bewiesen. In der Rinde der Roskanie ist es fast ausschliesslich in der Form eines Glycosides, Aesculin, ent-

halten, während es sich in dem Samen von *Euphorbia Lathyris* als solches befindet. Das Glycosid selbst habe ich darin nicht gefunden.

Ausser diesem Aesculetin habe ich aus dem Oel des Samens von *Euphorbia Lathyris* einen zweiten krystallisirten Körper bekommen. Wenn man das klare Oel längere Zeit in einer verschlossenen Flasche stehen lässt, so setzen sich allmählich auf dem Boden der Flasche farblose Krystalle ab, die vom Oel getrennt, schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol vollkommen rein wurden. Ich erhielt, auf die Samen bezogen, etwa 0.024 pCt. von diesen Krystallen.

Diese Substanz stellt in reinem Zustande schöne farblose, geruchlose Prismen dar, welche bei 193° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, viel leichter löslich in heissem. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sehr leicht auf und ist unlöslich in Alkalien und Säuren und reagirt neutral. Wegen Mangels an Material ist sie noch nicht weiter untersucht worden.

Es sei mir gestattet, meinem Collegen Herrn M. Yamamoto für seine werthvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen besten Dank zu sagen.

Nächste Sitzung: Montag, 24. November 1890, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.