

263. Oskar Glemser¹⁾ und Erwin Ott: Über die krystallinen Bestandteile der Cortex Simaruba Amara.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Die Heimat der Cortex Simaruba, deren Extrakte im 18. und 19. Jahrhundert mit großem Erfolg gegen die Ruhr verwendet wurden, und die bis in die neueste Zeit, sogar als Mittel bei Darmtuberkulose, empfohlen wird, ist Zentralamerika und das nördliche Südamerika. Die officinelle Droge ist die Simaruba aus dem Orinokogebiet, die für die vorliegende Untersuchung verwendet wurde.

Die Literatur über die Isolierung einheitlicher Verbindungen aus den bitter schmeckenden Rindenextrakten ist nicht umfangreich. Morin²⁾ beschrieb die Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln. Wegen des außerordentlich bitteren Geschmacks der Rückstände von alkoholischen Extrakten und seiner Übereinstimmung in vielen Punkten mit einem aus der Quassiarinde gewonnenen Bitterstoff vermutete er die Identität der beiden Bitterstoffe. Diese Vermutung wurde durch Gilling³⁾ widerlegt, der einen einheitlichen Bitterstoff aus der Simarubarinde gewann, dem er die Formel $C_{22}H_{30}O_9$ zuschrieb, und der keine Methoxy- oder Äthoxygruppen enthielt. Diese Verbindung soll im folgenden Simarubin genannt werden. Wir fanden die Angaben von Gilling bestätigt. Es ist daher keine nähere Beziehung des Simarubins zum Quassiin erkennbar, das die Formel $C_{31}H_{42}O_9$ ⁴⁾ oder $C_{32}H_{42}O_{10}$ ⁵⁾ mit 2 Methoxygruppen⁶⁾ besitzt.

Zur Extraktion der Rinde verwendeten wir, nach Vorversuchen mit Äther, Petroläther und Methanol, heißes Wasser in der vierfachen Menge vom Gewicht der zerkleinerten Droge. Nach mehrfacher Extraktion wurden die vereinigten Extrakte stark eingedampft und nach der Filtration im Apparat nach Friedrichs⁷⁾ kontinuierlich mit Chloroform extrahiert. Aus dem Eindampfrückstand des Chloroform-Extraktes wurde durch Aufnehmen in Methanol vom Simarubin eine gelbe Substanz in geringer Menge abgetrennt.

Das Simarubin wurde mit den von Gilling angegebenen Eigenschaften rein erhalten, wobei eine ganz geschmacklose, in Chloroform schwer lösliche Verbindung vom Schmp. 260° in kleiner Menge abgetrennt werden konnte, die 2 Wasserstoffatome mehr enthält, und die den Namen Simarubidin erhalten möge.

Aus 30 kg Rinde erhielten wir: 29.1 g Simarubin, 1.5 g Simarubidin und 1.5 g einer nicht näher untersuchten, bitter schmeckenden Verbindung vom Schmp. 243—245°. Gilling erhielt aus 30 kg Rinde nur 12 g Simarubin. Die von ihm als kaum bitter schmeckend erwähnte, in Mengen von insgesamt 2 g erhaltene Substanz ist nach unserer Ansicht ein Gemisch gewesen.

Wenn man Verluste bei der Extraktion in Betracht zieht, enthält Cortex Simaruba amara ungefähr 0.1% Simarubin und je 0.005% Simarubidin und Subst. 243—245°.

1) Dissertat. Stuttgart 1935.

2) Morin, Journ. Pharmaz. **1822**, 57.

3) Pharmac. Journ. **1908**, 51.

4) Dunstan, Journ. chem. Soc. London **73**, 217 [1898].

5) Christensen, Arch. Pharmaz. **220**, 481 [1882].

6) Oliveri u. Denars, Jahresber. Fortschr. Chem. **1884**, 1401.

7) Chem. Fabrik **5**, 199 [1932].

Über das Simarubin.

Zur Kenntnis der Atomgruppen wurde eine Acetylierung in Pyridin und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, die ein Pentaacetyl-Derivat ergab. Wurde bei 80° acetyliert, so spaltete sich Wasser ab, und es bildete sich das Anhydro-pentaaacetat.

Da das Simarubin Fehlingsche Lösung in der Hitze reduziert, versuchten wir mit Erfolg ein Phenylhydrazon darzustellen. Ein analoger Versuch mit Semicarbazid-hydrochlorid verlief negativ.

Mit Diazomethan in äther. Lösung erhielt man einen Monomethyl-äther. Von den 9 Sauerstoffatomen im Molekül des Simarubins sind demnach 5 in Form von Hydroxylgruppen in acetylierbarer Form identifiziert. Von den 5 Hydroxylgruppen ist eine phenolischer Natur, die sich aber mit FeCl_3 nicht zu erkennen gibt. Ein Sauerstoffatom gehört einer Carbonylgruppe an.

Simarubin entfärbt KMnO_4 -Lösung sehr schnell, weshalb mit Wasserstoff und Pd als Katalysator hydriert wurde. Es trat eine Änderung der spez. Drehung von 59.88° auf 66.94° ein. Der positive Ausfall der Seliwanoffschen Reaktion mit Salzsäure und Resorcin ließ glykosidische Natur vermuten, und wir versuchten nach der bei den Glykosiden üblichen Verseifungsmethode zu verfahren. Der vermutete Hexose-Rest ließ sich aber mit 2-proz. und 5-proz. Salzsäure nicht abspalten. Man erhielt vielmehr bei der Verseifung mit 2-proz. Salzsäure einen kryst. Körper, dessen Mol.-Gew. von 400 nicht darauf schließen ließ, daß sich eine Hexose abgespalten hätte. Tatsächlich gab das Verseifungsprodukt die Seliwanoffsche Reaktion. Das Verseifungsprodukt gab ein Phenylhydrazon, enthält also eine Carbonylgruppe.

Ein stärkerer Eingriff in das Molekül wurde durch Oxydation mit Chromsäure, durch Ozonspaltung und durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor erzielt. Die Chromsäure-Oxydation nach Willstätter⁸⁾ zerlegte das Molekül, und es konnte eine Säure, die Simarubasäure, deren Analyse auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ paßt, isoliert werden. Die Ozon-Spaltung fand in Essigester statt. Ein saures Spaltprodukt wurde als Simarubinsäure identifiziert. Sie gab ein Phenylhydrazon, ist also eine Aldehyd- oder Ketosäure.

Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor hatte bei 20-stdg. Erhitzen im Bombenrohr auf 280° Erfolg. Man erhielt einen kohlenwasserstoffähnlichen Körper, der stark violettblau-grüngelb fluorescierte. Der Hauptlauf 120—180°/40 mm wurde abgefangen. Die Analyse gab jedoch einen Restbetrag von 2.3% für einen Kohlenwasserstoff. Kürzeres als 20-stdg. Erhitzen sowie niedrigere Temperaturen führten zu jodhaltigen, z. Tl. schmierigen Körpern. Bei 170° und 7-stdg. Versuchsdauer konnte ein gelbliches Produkt mit 28.22% Jod erhalten werden.

Über das Simarubidin.

Wie schon oben beschrieben wurde, ist der von Gilling erhaltene schwach bittere Stoff anscheinend eine Mischung von Simarubidin und Subst. 243—245° gewesen. Das Simarubidin ist vollkommen geschmacklos, und die Analysen stimmen auf einen Stoff $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9$. Wie das Simarubin, läßt sich auch das Simarubidin zu einem Pentaacetyl-Derivat acetylieren. Es gibt die Seliwanoffsche Hexosen-Reaktion, wodurch das Vorhandensein der Hydroxylgruppen erklärt ist. Die katalyt. Hydrierung mit Wasserstoff und Palladium

⁸⁾ A. 378, 74 [1911].

gab ein optisch inaktives Produkt vom Schmp. 243⁰, das im Gegensatz zum Ausgangsprodukt bitter schmeckt. Der Abbau mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor gab dasselbe Produkt wie das Simarubin.

Beim Simarubidin fehlen zum Unterschied vom Simarubin die phenolische Hydroxyl- und die Carbonylgruppe. Von den 9 vorhandenen Sauerstoffatomen bleiben demnach 4 unaufgeklärt.

Substanz 243—245⁰.

Hier haben wir eine Bruttoformel vorerst nicht aufgestellt. Nach ihrem Verhalten ist die Substanz verwandt mit Simarubin und Simarubidin. Sie gibt ein Phenylhydrazon.

Beschreibung der Versuche.

Aufarbeitung der Droge.

4 kg der Rinde werden mit etwa 18 l Wasser 16 Stdn. bei 80—90⁰ gerührt. Dann dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf 5 l ein und extrahiert die Lösung in einem Extraktionsapparat nach Friedrichs⁹⁾, der 5 l Flüssigkeit aufzunehmen vermag, ungefähr 15 Stdn. mit 1½ l Chloroform. Nach dem Erkalten wird die braungelbe, grüngelb fluoreszierende Flüssigkeit von der Substanz (B) abfiltriert und das Chloroform verdampft. Der braungelbe Rückstand wird in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, von der nicht löslichen Substanz (C) getrennt und in Wasser gegossen.

In diese Lösung leitet man 5 Stdn. Wasserdampf. Beim Erkalten ballt sich das ausgeschiedene, schwarzbraune Harz als plastische Masse am Boden des Kolbens zusammen. Man filtriert und schüttelt mit Äther aus. Die Lösung wird nun langsam auf dem Wasserbade eingedampft. Es krystallisiert das Rohsimarubin aus, das durch geringe Mengen von Harz verunreinigt ist. Wird die Harz-Abscheidung zu stark, so saugt man ab und spült mit sehr wenig Wasser nach. Rohsimarubin: Schmp. 205—213⁰ (Zers.). Man löst das Rohsimarubin in wenig Methylalkohol und reinigt mit Tierkohle. Dann gibt man die 3-fache Menge Wasser zu und dampft auf dem Wasserbade ein, bis Krystall-Abscheidung beginnt. Das erhaltene Produkt krystallisiert man aus Methylalkohol und Wasser (1:1) um und trocknet es über Schwefelsäure. Eine kleine Menge Substanz vom Schmp. 234—236⁰ wird abgetrennt und zwecks fraktionierter Krystallisation zur Substanz B hinzugegeben.

Aus der Mutterlauge wird noch weiteres Simarubin isoliert. Der Rest der Mutterlauge kann wegen der Harz-Abscheidung nicht weiter verarbeitet werden. Er wird bei der nächsten Wasserdampfdestillation mit verarbeitet.

Die einmal extrahierten 4 kg Rinde werden obigem Prozeß noch 2-mal unterworfen.

Substanz B: Die Substanz B wird in Methylalkohol gelöst und mit Tierkohle gereinigt. Man filtriert ab, gibt den gleichen Teil Wasser zu und erhält bei der Konzentration weiße Nadeln. Die abfiltrierte Menge wird aus Methylalkohol + Wasser (3:1) umkrystallisiert. Nach mehrmaliger Wiederholung der Umkrystallisation erhält man 2 Fraktionen: Frakt. I: Schmp. 260⁰ (ob. Zers.-Pkt.)(Simarubidin], Frakt. II: Schmp. 243—245⁰ (ob. Zers.-Pkt.).

⁹⁾ Chem. Fabrik 5, 119 [1932].

Substanz C: Die lufttrockne Substanz wird mit heißem Methylalkohol digeriert und noch heiß filtriert. Das Filtrat konzentriert man stark, worauf beim Erkalten ein orangegelber Niederschlag ausfällt. Schmp. über 280°.

Bemerkungen zur kontinuierlichen Extraktion mit Chloroform in der Apparatur nach Friedrichs¹⁰⁾: Die Apparatur zur kontinuierlichen Extraktion mit Chloroform hat Friedrichs angegeben. Für unsere Zwecke waren einige Abänderungen notwendig. Das ganze Rohr, in dem das dampfförmige Chloroform hochsteigt, wird bis zum Kühler mit Asbest umkleidet. Außerdem muß unterhalb der Grenze Wasser—Chloroform eine Asbestplatte angebracht werden, damit das Chloroform nicht von der ausgestrahlten Hitze, die zur Erwärmung des Chloroforms nötig ist, erwärmt wird. Bringt man diese Platte nicht an, so benötigt man eine größere Wärmemenge, um das Chloroform ganz hochzutreiben; außerdem dehnt sich das im engen Rohr sich sammelnde Chloroform aus, es wird spezifisch leichter und hält der über ihm lastenden Wassermenge nicht mehr das Gleichgewicht. Das Abflußrohr für das Chloroform wirkt deshalb als Heber; es hebt Chloroform und wäßrige Lösung in den Erhitzungskolben. Für eine gute Ausbeute ist Bedingung, daß Glasfritte und Rührer möglichst eng beieinanderstehen. Die die Glasfritte verlassenden Chloroformtröpfchen werden dann sofort mit der Lösung innig in Berührung gebracht. Sind Rührer und Glasfritte wesentlich voneinander entfernt, so sinkt die Ausbeute rasch. Es darf aber nur so schnell gerührt werden, daß die entstehende Emulsion sich nicht mit der Chloroformlösung mischt, in das enge Abflußrohr steigt und dieses verstopft.

Simarubin, $C_{22}H_{30}O_9$. Schmp. 230—231° (ob. Zers.-Pkt.).

Simarubin kristallisiert aus wäßr. Methylalkohol in weißen Nadelrosetten. Es ist leicht löslich in absol. Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, ziemlich löslich in Chloroform und schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Benzin, Äther, und Petroläther. Es schmeckt sehr bitter, doch ist es nicht erwiesen, ob das Simarubin für die physiolog. Eigenschaften des Simaruba-Extraktes verantwortlich ist.

Simarubin reagiert gegen Lackmus neutral. Es löst sich in Natriumcarbonat-Lösung, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter bis violetter Farbe. Bleiacetat gibt keine Fällung. Ein Semicarbazon konnte nicht dargestellt werden. Die OCH_3 - oder OC_2H_5 -Bestimmung verlief negativ. Sie wurde nach der Mikromethode von Pregl ausgeführt.

4.285 mg Sbst.: 9.45 mg CO_2 , 2.68 mg H_2O . — 0.274, 0.765 mg Sbst.: 3.056, 4.040 mg Campher: $\Delta = 7.3^\circ$, 15.6° .

$C_{22}H_{30}O_9$. Ber. C 60.27, H 6.85, Mol.-Gew. 438.

Gef. „ 60.15, „ 7.00, „ 479, 467.

$[\alpha]_D^{25} = +1.00^\circ \times 100/1.67 = +59.88^\circ$ in Methylalkohol.

Simarubin-pentacetat: 500 mg Simarubin werden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit 3 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Man läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. stehen. Dann gießt man in mit Eisessig versetztes Eiswasser. Es wird einmal aus Essigsäure, das andere Mal aus wäßr. Alkohol umkristallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 169—170°.

4.012 mg Sbst.: 8.73 mg CO_2 , 2.33 mg H_2O . — 20.50 mg Sbst.: 15.56 ccm n_{100}^{20} -NaOH (Acetylbestimmung nach R. Kuhn und H. Roth¹¹⁾). 0.351 mg Sbst. in 4.564 mg Campher: $\Delta = 4.4^\circ$.

Ber. C 59.3, H 6.17, $COCH_3$ 33.18, Mol.-Gew. 648.

Gef. „ 59.34, „ 6.5, „ 32.65, „ 699.

$[\alpha]_D^{25} = +0.38^\circ \times 100/0.981 \times 0.94 = +41.22^\circ$ in Pyridin.

¹⁰⁾ a. a. O.

¹¹⁾ B. **66**, 1274 [1933].

Anhydro-pentacetat: Bei der Acetylierung wird etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Man löst in Methylalkohol und fällt mit Wasser. Schmp. 180°.

3.444 mg Sbst.: 7.615 mg CO₂, 1.955 mg H₂O.

Ber. C 60.95, H 6.03. Gef. C 60.30, H 6.35.

Monomethyläther: Man veräthert mit Diazomethan. Dieses stellt man her aus 4 ccm Nitroso-methyl-urethan, 160 ccm Äther und 5 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge. Dazu gibt man 300 mg Simarubin. Nach vollendeter Reaktion wird der Äther abgedampft. Man krystallisiert 2—3-mal aus wäbr. Aceton um. Lange, weiße Nadeln. Schmp. 280°.

4.310 mg Sbst.: 9.72 mg CO₂, 2.70 mg H₂O. — 3.659 mg Sbst.: 1.610 mg AgJ (Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel). 1.015 mg Sbst. in 13.264 mg Campher: $\Delta = 6.75^\circ$.

Ber. C 61.1, H 7.0, OCH₃ 6.9, Mol.-Gew. 452.

Gef. „ 61.51, „ 7.01, „ 6.0, „ 454.

$[\alpha]_D^{17} = -0.88^\circ \times 100/0.981 \times 1.36 = -65.97$ in Pyridin.

Phenylhydrazon: 500 mg Simarubin werden mit 1 ccm Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Das ausgefallene Hydrazon wird 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Sinter-Pkt. 161°. Schmp. 204° (Aufschäumen).

7.600 mg Sbst.: 0.301 ccm N₂ (korr. 19°, 766 mm).

Ber. N 5.3. Gef. N 4.66.

Verseifung: 2 g Simarubin werden mit 120 ccm 2-proz. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkaltenlassen äthert man aus. Aus dem Äther ist kein nennenswerter Rückstand zu erhalten. Nun wird die überschüss. Salzsäure mit Silbercarbonat neutralisiert und das ausgefallene AgCl abfiltriert. Das Wasser wird im Vak. verdampft. Die erhaltene Substanz wird in Chloroform gelöst und von dem geringen unlöslichen Rückstand abfiltriert. Aus dieser Lösung scheiden sich weiße Nadelchen ab. Sie werden aus wenig Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 228° (Zers.).

Dieses Verseifungsprodukt ist in Alkohol und Methylalkohol gut, in Petroläther schlecht löslich. Es löst sich langsam in Natriumcarbonat-Lösung und in Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Die Eisen(III)-chloridprobe verläuft negativ.

5.100 mg Sbst. bei 80° im Hochvak. getrocknet: 0.348 mg Verlust. — 4.752 mg Sbst.: 8.945 mg CO₂, 2.520 mg H₂O, Spur Rückstand. — 0.385 mg Sbst. in 3.435 mg Campher: $\Delta = 11.1^\circ, 11.4^\circ$.

Gef. C 51.34, H 5.89, Mol.-Gew. 408, 393.

$[\alpha]_D^{17} = +0.40^\circ \times 100/0.792 \times 0.78 = +64.74^\circ$.

Phenylhydrazon des Verseifungsproduktes: Wird in üblicher Weise dargestellt. Man krystallisiert aus Alkohol um. Sinter-Pkt. 125°; Schmp. 139—140° (Aufschäumen).

Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und Kaliumbisulfat¹²⁾: 1 g Simarubin wird in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 13 g feingepulvertem Kaliumbisulfat versetzt. 2 g Chromsäure werden in konz. wäbr. Lösung auf einmal zugegeben. Man schüttelt lebhaft. Die Temperatur steigt auf 37° an. Nach 10-stdg. Stehenlassen filtriert man vom Sulfatschlamm ab und konzentriert die Lösung im Vak. stark. Den Rückstand verdünnt man mit

¹²⁾ a. a. O.

Wasser und schüttelt mehrere Male mit insgesamt 200 ccm Essigester (I) aus. Der Essigester wird 2-mal mit Wasser gewaschen und 4-mal mit einer 8-proz. Sodalösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung wird mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Essigester (II) ausgeschüttelt.

Aus I bleibt eine übelriechende Schmiere zurück. Sie kann nicht krystallisiert werden. Aus II bleibt eine Schmiere. Sie wird mit Petroläther angerührt und im Vak. getrocknet, bis sie fest wird. Dieses saure Produkt wird in ganz wenig Methylalkohol gelöst und dann soviel Benzol zugegeben, bis eine Trübung auftritt. Dann wird auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Nach dem Abkühlen bleibt eine weiße Substanz. Sie wird aus Methylalkohol + Benzol umgefällt. Sie rötet blaues Lackmuspapier und löst sich schnell in Na_2CO_3 . Simarubasäure: Sinter-Pkt. 143° ; Schmp. 160° .

3.924 mg Sbst. im Hochvak. getrocknet: 0.231 mg Verlust. — 3.693 mg Sbst.: 7.600 mg CO_2 , 2.020 mg H_2O . — 0.237, 0.267 mg Sbst. in 3.700, 4.340 mg Campher: $\Delta = 10.2^\circ$, 10.2° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 56.25, H 6.25, Mol.-Gew. 255.
Gef. „ 56.14, „ 6.07, „ 251, 241.

Ozon-Spaltung.

1 g Simarubin wird in 60 ccm Essigester gelöst und $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit $4\frac{1}{2}$ -proz. Ozon behandelt. Man verjagt den Essigester im Vak., wobei ein weißes, schmieriges Ozonid zurückbleibt. Man läßt einige Zeit in Eiswasser stehen und erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand ist Essigsäure. Die wäßr. Lösung wird im Vak. eingedampft; als Rückstand erhält man eine weiße Masse. Sie wird mit Methylalkohol + Benzol behandelt und das Lösungsmittelgemisch von der zurückbleibenden Schmiere entfernt. Beim Eindampfen fällt eine weiße Substanz aus, die aus Methylalkohol + Benzol umkrystallisiert wird. Simarubinsäure: Sinter-Pkt. 143° , Schmp. 164 — 166° .

3.518 mg Sbst. im Hochvak. getrocknet: 0.165 mg Verlust. — 3.353 mg Sbst.: 7.005 mg CO_2 , 3.060 mg H_2O . — 0.211, 0.193 mg Sbst. in 3.310, 3.020 mg Campher: $\Delta = 18^\circ$, 10.0° .

Gef. C 65.96, H 6.83, Mol.-Gew. 255, 255.

$[\alpha]_D^{25} = +0.72^\circ \times 100/0.792 \times 1.3 = +69.9^\circ$ in Methylalkohol.

Simarubinsäure-phenylhydrazon: Wird in üblicher Weise hergestellt. Das Phenylhydrazon wird in Chloroform gelöst und mit niedrig siedendem Petroläther gefällt. Schmp. 174 — 175° .

Abbau mit HJ und rotem Phosphor: 3.6 mg Simarubin werden mit 3.6 g rotem Phosphor und 36 g HJ (d 1.7) 20 Stdn. im Bombenrohr auf 280° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein fluoreszierendes Öl ab. In die Flüssigkeit wird SO_2 geleitet und dann ausgeäthert. (Die Ausbeute wird besser, wenn man die Lösung mit NaCl sättigt.) Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Rückstand: blaviolett fluoreszierendes Öl, das schwach die Beilsteinsche Probe gibt. Man destilliert und fängt den Hauptlauf ab. Sdp.₄₀ 120 — 180° . Die destillierte Substanz fluorescierte stärker als vor der Destillation.

5.180 mg Sbst.: 16.310 mg CO_2 , 5.580 mg H_2O . — 0.218, 0.362 mg Sbst. in 3.340, 4.430 mg Campher: $\Delta = 10.2^\circ$, 12.8° .

Gef. C 85.7, H 11.95, Mol.-Gew. 241, 249.

Simarubidin, $C_{22}H_{32}O_9$. Schmp. 260° (ob. Zers.-Pkt.).

Simarubidin krystallisiert aus wäßr. Methylalkohol in weißen Nadeln. Es ist leicht löslich in Eisessig und Pyridin, mäßig in Methylalkohol, schlecht löslich in Chloroform und unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. Simarubidin ist vollständig geschmacklos auch bei längerem Einwirken.

Simarubidin reagiert gegenüber Lackmus neutral. Es löst sich nicht in Natriumcarbonat. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauvioletter Farbe. Es gibt mit Bleiacetat keine Fällung. Eine $KMnO_4$ -Lösung wird erst nach längerer Zeit entfärbt. Die $FeCl_3$ -Probe auf Phenole verläuft negativ. Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht, gibt aber die Seliwanoffsche Reaktion auf Hexosen. Ein Phenylhydrazon sowie ein Semicarbazon konnte nicht dargestellt werden.

2.272, 2.290 mg Sbst. (im Hochvak. kein Verlust): 6.110, 5.040 mg CO_2 , 1.820, 1.440 mg H_2O .

$C_{22}H_{32}O_9$. Ber. C 60.00, H 7.27.
Gef. „ 60.1, 59.82, „ 7.28, 7.00.

$[\alpha]_D^{19} = +1.05^{\circ} \times 100/2.18 = +48.1^{\circ}$ in Pyridin.

Simarubidin-pentacetat: 300 mg Simarubidin werden mit 1.5 ccm Pyridin und 3 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und 30 Std. stehen gelassen. Man gießt in Eiswasser, das mit Eisessig versetzt ist, und krystallisiert aus Essigsäure um. Schmp. 122° .

4.954 mg Sbst.: 10.715 mg CO_2 , 3.010 mg H_2O . — 14.473 mg Sbst.: 12.72 ccm n_{100}^{20} -NaOH (Acetylbestimmung nach R. Kuhn und H. Roth¹³⁾). — 0.748 mg Sbst. in 6.907 mg Campher: $\Delta = 6^{\circ}$.

Ber. C 59.07, H 6.46, $COCH_3$ 33.08, Mol.-Gew. 650.
Gef. „ 58.98, „ 6.75, „ 31.33, „ 722.

Substanz vom Schmp. 243—245 $^{\circ}$.

Die Substanz krystallisiert aus wäßr. Methylalkohol in weißen Nadeln. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Pyridin, schlecht löslich in Wasser, Äther und Petroläther. Schmp. 243—245 $^{\circ}$ (ob. Zers.-Pkt.); spezif. Drehung $[\alpha]_D^{17}$: $+14.0^{\circ}$ in Pyridin.

Der Geschmack ist bitter, aber schwächer als bei Simarubin. Die Substanz reagiert gegen Lackmus neutral. Sie löst sich nicht in Natriumcarbonat-Lösung, auch nicht in Campher, in starker Kalilauge nach einiger Zeit. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blauviolette Lösung. Man erhält die Seliwanoffsche Hexosen-Reaktion und mit Phenylhydrazin ein Hydrazon.

4.826 mg Sbst.: 10.640 mg CO_2 , 3.010 mg H_2O .
Gef. C 62.16, H 6.98.

$[\alpha]_D^{17} = +0.38^{\circ} \times 100/0.981 \times 2.76 = +14.0^{\circ}$.

¹³⁾ a. a. O.