Zu diesem Zwecke wurde das frische Kraut in einen Brei verwandelt, dieser ausgepreßt, der Rückstand mit Wasser durchfeuchtet und nach 24 stündigem Stehen nochmals ausgepreßt. Diese Flüssigkeiten wurden hierauf koliert, mit Alkohol gefällt und der entstandene Niederschlag sofort gesammelt.

0,5 g Rutin wurden in 25 ccm Wasser suspendiert, das Gemisch mit einem Teil dieses Enzymniederschlages versetzt und alsdann 10 Tage lang im Thermostaten, unter Ergänzung des verdunstenden Wassers, auf 35° erhalten. Die filtrierte Flüssigkeit reagierte jedoch auf Fehling'sche Kupferlösung nicht; das angewendete Rutin war unverändert geblieben.

Auch die Versuche, das Rutin dadurch zu spalten, daß das frische, zerkleinerte Kraut von *Ruta graveolens* längere Zeit mit Wasser bei 15° bez. 35° stehen blieb, haben bisher nicht zu dem gewünschten Resultat geführt[1]).

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

211. Notiz über die Rhamnoside von Capparis spinosa und Globularia Alypum.

Von Dr. A. Wunderlich aus Apeldorn (Holland).

I. Capparis spinosa.

Aus den Untersuchungen von Brauns und von E. Schmidt (s. S. 221) geht hervor, daß das aus den Cappern isolierte Rhamnoglykosid in seinen Eigenschaften, bis auf den Temperaturgrad, bei welchem ein Zusammensintern eintritt, vollständig mit dem Rutin übereinstimmt. Um zu konstatieren, ob diese geringfügige Differenz vielleicht nur auf eine kleine, schwer zu entfernende Beimengung zurückzuführen ist, habe ich das Cappern-Rutin von neuem nach den Angaben von Brauns dargestellt. Jedoch zeigte auch dieses Material nach viermaliger Umkrystallisation dieselben Eigenschaften wie sie von Brauns und von E. Schmidt für diese Verbindung

[1]) Diese Versuche sollen gelegentlich unter anderen Bedingungen wiederholt werden. E. Schmidt.

angegeben sind. Beide Rutine, nebeneinander geprüft, sinterten bei 176° zusammen und schmolzen bei 188—190°.

Eine Behandlung des von mir dargestellten Cappern-Rutins mit Benzol und darauffolgendes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol änderte an den Eigenschaften desselben nichts. Auch ein fraktioniertes Ausfällen der Lösung mit Bleiacetat und Ammoniak führte zu keinem anderen Resultat, obschon die Zusammensetzung mit der des Rutins übereinstimmte.

0,2654 g (exsikkatortrocken) lieferten 0,4844 g CO_2 und 0,130 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{16} + 2\,H_2O$:
C 49,78	50,13%
H 5,48	5,30 „

Das aus diesem Cappern-Rutin dargestellte Acetylprodukt (s. S. 253) unterschied sich weder in dem Aeußeren, noch in dem Verhalten von dem des Rutins. Es bildete eine weiße, amorphe Masse, welche bei 106° zusammensinterte und bei 114—116° schmolz.

Bei der Spaltung mit Salzsäure von 1% (s. S. 253) lieferten:

0,6618 g 0,2028 g wasserfreies Quercetin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{21}(C_2H_3O)_9O_{16}$:
30,6	30,9%

Das aus diesem Acetylderivat durch Behandlung mit Magnesiumoxyd regenerierte Cappern-Rutin sinterte jedoch, wie vorher, bei 176° zusammen und schmolz bei 188—190°.

II. Globularia Alypum.

Bei der phytochemischen Untersuchung der Blätter von *Globularia Alypum* isolierte R. Tiemann[1]), neben anderen Stoffen, eine als Globulariacitrin bezeichnete Verbindung, welche in der Zusammensetzung mit dem Rutin übereinstimmt und wie jenes bei der Hydrolyse in Quercetin, Rhamnose und Traubenzucker zerfällt. Auf die Aehnlichkeit, welche zwischen den Globulariacitrin und dem Rutin obwaltet, hat bereits E. Schmidt[2]) aufmerksam gemacht, jedoch ließ derselbe es dahingestellt, ob das Globulariacitrin zu dem Rutin in direkter Beziehung steht oder vielleicht sogar damit zu identifizieren ist. Um diese Frage durch einen direkten Vergleich zu entscheiden, habe ich das Globulariacitrin von neuem dargestellt.

[1]) Dieses Archiv 1903, 297.
[2]) Ibidem 1904, 216.

Die hierzu verwendeten Blätter waren durch die Firma Caesar & Loretz in Halle bezogen werden.

Da die Blätter von *Globularia Alypum* nach R. Tiemann 2,5% Globulariacitrin enthalten sollen, wurden dieselben im zerkleinerten Zustande, ebenso wie es bei der Darstellung des Rutins zur Ausführung gelangte, wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die erzielten Auszüge ließen sich jedoch weder durch Eiweißlösung klären, noch schied sich daraus bei längerem Stehen eine rutinähnliche Verbindung aus, wie es sonst bei den bisher verarbeiteten, rutinreichen Pflanzenmaterialien der Fall war. Die gesamten Auszüge wurden daher bis zum dünnen Sirup eingedampft und letzterer mit so viel Alkohol vermischt, als noch eine Ausscheidung von Extraktivstoffen etc. stattfand. Nach der Klärung wurde filtriert, der Rückstand nochmals mit Alkohol ausgezogen und die vereinigten Auszüge von Alkohol befreit. Das alkoholische Extrakt wurde hierauf in heißem Wasser gelöst, die geklärte Lösung filtriert und da auch hier keine Ausscheidung von Globulariacitrin erfolgte, auf ein kleines Volum eingeengt. Auch aus dieser Lösung schied sich bei längerem Stehen kein Globulariacitrin aus, wohl aber eine kleine Menge von Krystallen, welche sich nach dem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Kaliumpermanganat als Zimmtsäure erwiesen[1]).

Zur Isolierung des Globulariacitrins wurde die von der Zimmtsäure getrennte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit Bleiacetatlösung versetzt und das Ausgeschiedene, in welchem Quercetin nicht nachweisbar war, abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde alsdann durch Bleiacetat und Ammoniak ein dicker gelber Niederschlag erhalten, der abfiltriert, ausgewaschen, in Wasser suspendiert und durch H_2S in der Siedehitze zerlegt wurde. Das heiß abfiltrierte Schwefelblei wurde nochmals mit Wasser aus-

[1]) Die chemische Natur der Bestandteile, welche in den Blättern von *Globularia Alypum* vorkommen, scheint je nach der Bezugsquelle, dem Jahrgange etc. eine sehr verschiedene zu sein. Während Schlagdenhauffen (Ann. de chim. et phys., V. Ser., 1903) in denselben reichliche Mengen von Zimmtsäure fand, war diese Säure in der von R. Tiemann untersuchten Droge gar nicht vorhanden. Das von Wunderlich untersuchte Material, welches aus derselben Bezugsquelle stammte, wie das von R. Tiemann verwendete, gestattete die Isolierung dieser Säure ohne Schwierigkeit, obschon nur 1 kg davon in Arbeit genommen war. Dagegen enthielten diese Blätter von dem Globulariacitrin, von welchem R. Tiemann 2,5% fand, nur sehr wenig. E. Schmidt.

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. Tiemann gemachten Beobachtungen, wohl an der Identität des aus *Globularia Alypum* 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 Protokatechusäure 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. Asahina,

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 stickstofffreies Glykosid, Phloridzin, sich befindet.

Der japanische Kirschbaum wurde, bis zur jüngsten Zeit nur wenig untersucht. Diese Pflanze, japanisch Sakura 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