Über die in den Blumenblättern von *Gentiana verna* enthaltenen Substanzen

von

Prof. **Guido Goldschmiedt** und Dr. **R. Jahoda.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Als der Eine von uns vor einigen Jahren einen Ausflug in das Semmeringgebiet machte, veranlasste ihn die kolossale Menge der zur Zeit auf den Wiesenabhängen des Sonnwendsteines in Blüthe stehenden *Gentiana verna* die Blumenblätter dieser Pflanze sammeln zu lassen, um eine chemische Untersuchung ihrer Bestandtheile in Angriff zu nehmen.

Das Materiale wurde in der Weise gesammelt, dass die Blätter jeder einzelnen Blüthe aus dem Kelche ausgezupft wurden; dieselben wurden dann auf Papier an der Sonne getrocknet. Es stand uns ein Kilogramm lufttrockenen Materiales zur Verfügung; auf ein Gramm kamen circa 100 trockene Blumenblätter.

Es wurde mit 80%igem Weingeist in der Wärme extrahirt, die ganz farblos gewordenen Blätter durch Pressen von der Flüssigkeit getrennt.

Die Lösung war rothviolett gefärbt; nach dem Abdestilliren hinterliess der Weingeist eine dunkelrothe zähe Masse, in welche hell gelbgrün gefärbte feste Harzklumpen eingebettet waren. Verdünnt man diesen Rückstand mit viel Wasser, so geht der Farbstoff und die syrupöse Substanz in Lösung, während die gelben Klümpchen als bröckelige Masse zurückbleiben und von der Flüssigkeit leicht durch Filtration getrennt werden können.

Die gefärbte wässerige Flüssigkeit wurde nun mit Bleizucker versetzt, wodurch der Farbstoff als dunkelgrüner leicht

filtrirbarer Niederschlag ausgefällt wird. Derselbe wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelblei in einer Retorte im Wasserstoffstrome eingedampft. Der rückständige Farbstoff löst sich leicht in Alkohol und wird durch Äther aus dieser Lösung gefällt. Die ursprünglich geplante Untersuchung des Farbstoffes unterblieb wegen seiner leichten Zersetzbarkeit, die Lösungen wurden in der kürzesten Zeit missfärbig.

Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde ebenfalls durch Schwefelwasserstoff entbleit und dann unter Ausschluss der Luft eingedampft. Der Rückstand, ein selbst nach monatelangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht krystallisirender Syrup, war bräunlich gefärbt und zeigte ein starkes Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung. In Alkohol war derselbe nicht ganz löslich; es blieb eine gummiartige Substanz zurück. Aus der alkoholischen Lösung wurden durch allmäligen Zusatz von Äther acht Fractionen zur Ausscheidung gebracht, die sämmtlich syrupös waren und auch nach der Behandlung mit Thierkohle nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Die Substanz schmeckt schwach süss, sie gibt die Trommer'sche und Böttger'sche Zuckerprobe; sie ist direct gährungsfähig; die wässerige Lösung ist schwach rechtsdrehend. Sie liefert mit Phenylhydrazin ein Osazon, welches bei 204° schmilzt, mit Alkali und Pikrinsäure die Pikraminsäurereaction.

Es dürfte sich demnach hier um ein Gemenge von Glukose und Fructose handeln, welches durch andere Substanzen am Krystallisiren verhindert wird, auf dessen weitere Untersuchung nicht eingegangen wurde.

Die bröckeliche, in Wasser unlösliche, leicht zu feinem Pulver zerfallende Masse hingegen wurde, soweit es das vorhandene Materiale (circa 20 *g*) gestattete, eingehender untersucht. Die Masse war schwach grünlich gefärbt. Sie wurde in Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt, wodurch eine ganz farblose Lösung erhalten wurde. Durch sehr oft wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol gelingt es, drei Substanzen zu isoliren, die in ihrer Löslichkeit in Alkohol nicht wesentlich verschieden sind und deren Schmelzpunkt durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert wird.

Die Substanz, welche in weitaus vorwiegender Menge vorhanden ist, ist ein amorphes, körniges, weisses Pulver, das bei 215—219° schmilzt; selbst nach häufigem Umkrystallisiren konnte ein schärferer Schmelzpunkt nicht beobachtet werden.

Bei den Analysen wurden nachstehende Procentzahlen erhalten und wir bemerken ausdrücklich, dass die Bestimmungen mit Präparaten ausgeführt worden sind, die verschieden oft umkrystallisirt worden waren:

I. 0·2139 *g* Substanz gaben 0·6205 *g* Kohlensäure und 0·2078 *g* Wasser.

II. 0·1946 *g* Substanz gaben 0·5651 *g* Kohlensäure und 0·1934 *g* Wasser.

III. 0·1789 *g* Substanz gaben 0·5178 *g* Kohlensäure und 0·1782 *g* Wasser.

IV. 0·1923 *g* Substanz gaben 0·5573 *g* Kohlensäure und 0·1840 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C.....	79·02	79·19	79·15	79·03
H.....	10·79	11·04	11·09	10·63.

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die einfachste Formel $C_{10}H_{16}O$ berechnen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$
C.....	79·10	78·94
H.....	10·89	10·55.

Da die Substanz nicht unzersetzt flüchtig ist, wurde zur Bestimmung der Moleculargrösse nach der Raoult'schen Methode und zwar mit Benützung des von Eykman angegebenen Apparates geschritten.

Als Lösungsmittel wurde Phenol angewandt und die Constante = 76 in Rechnung gestellt:

	Gew. des Lösungsmittels	Gew. der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew.
1.	10·225 *g*	0·1920 *g*	1·878	0°, 295	492	456
2.	10·225	0·2520	2·466	0 377	496	

Aus diesen Bestimmungen geht mit Sicherheit hervor, dass die oben als einfachste aufgeführte Formel $C_{10}H_{16}O$ zu verdreifachen ist, und dass somit unserer neuen Verbindung die Molecularformel $C_{30}H_{48}O_3$ zukommt.

Bei der geringen Menge Substanz, die uns zu Gebote stand und bei der Schwierigkeit, grössere Quantitäten zu beschaffen, durften wir kaum hoffen, die Constitution dieser complicirten Verbindung zu ermitteln, und leider gelang es uns auch nicht festzustellen, ob dieselbe zu den Terpenen in Beziehung stehe, wie ihre Formel sowohl, wie ihre Provenienz vermuthen lassen könnte. Trotzdem erlauben wir uns, die wenigen Versuche mitzutheilen, die zur Charakterisirung des Körpers ausgeführt werden konnten.

Die Substanz ist nicht allzu leicht löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzol. Namentlich in reinem Zustande fällt sie beim Erkalten aus alkoholischer Lösung in gelatinösen Flocken aus, die beim Trocknen zu einem groben Pulver schrumpfen. Wenn man die trockene Substanz in Alkohol bringt, quillt sie bald auf und bildet wieder gelatinöse Flocken.

In wässeriger Kalilauge ist der Körper selbst beim Kochen unlöslich.

Um Aufschluss über die Function der Sauerstoffatome zu erhalten, wurde zunächst die Darstellung eines Oximes und eines Phenylhydrazones versucht; beides mit negativem Erfolge. Die Verbindung enthält demnach weder eine Aldehyd-, noch eine Ketongruppe. Durch Prüfung im Zeisel'schen Apparate wurde festgestellt, dass keine Methoxyle vorhanden sind.

Um zu ermitteln, ob der Sauerstoff Hydroxylgruppen angehört, wurde eine Probe der Substanz in wenig Eisessig gelöst

und 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Reactionsmasse wurde dann in Wasser gegossen, die gebildete Essigsäure von dem entstandenen Niederschlage durch Filtration getrennt und dieser gründlich gewaschen, schliesslich bei 110° getrocknet.

Die Substanz ist ebenfalls amorph, leicht löslich selbst in kaltem Alkohol; sie schmilzt bei 175—180°.

Die Analyse ergab nachstehendes Resultat:

0·1742 *g* Substanz gaben 0·4740 *g* Kohlensäure und 0·1553 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{46}O(C_2H_3O_2)_2$	Berechnet für $C_{30}H_{45}(C_2H_3O_2)_3$
C.....	74·20	75·55	74·22
H.....	9·90	9·63	9·28.

Es sind somit drei Acetyle in das Molekül $C_{30}H_{48}O_3$ eingetreten, woraus auf die Gegenwart von drei Hydroxylen in demselben geschlossen werden kann. Die Substanz ist demnach ein dreiwerthiger Alkohol oder ein dreiwerthiges Phenol; ihre Formel kann $C_{30}H_{45}(OH)_3$ geschrieben werden. Wir wollen sie desshalb und mit Rücksicht auf ihre Herkunft Gentiol nennen.

In alkalischer Lösung wird die Verbindung von Kaliumpermanganat zu einer sauren Substanz oxydirt, welche aber aus Mangel an Materiale nicht genügend rein dargestellt werden konnte, um brauchbare Analysenresultate zu liefern.

½ *g* der Substanz wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig (1 *g* CrO_3 in 17 cm^3) bei Wasserbadtemperatur oxydirt. Es wurden 8·5 cm^3 der Chromsäurelösung verbraucht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Das Rohproduct war grünlich gefärbt; sein Schmelzpunkt lag bei 94°. Die Substanz wurde in Natriumcarbonat gelöst, filtrirt, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und dann mit Salzsäure wieder abgeschieden und diese Behandlungsweise noch zweimal wiederholt.

Das auf diese Weise erhaltene Oxydationsproduct war rein weiss, löste sich in Carbonaten leicht unter Kohlensäureentwick-

lung und zeigte unter dem Mikroskope ein krystallinisches Aussehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 127° beobachtet. Eine Elementaranalyse wies auf den Eintritt von drei Sauerstoffatomen hin.

Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Gentiol erhält man einen in Wasser unlöslichen Nitrokörper, der leicht von Natriumcarbonat aufgenommen, aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden wird.

Schmelzendes Ätzkali greift den Körper erst bei ziemlich hoher Temperatur an. Der angesäuerten Schmelze entzieht Äther eine Substanz, die nach dem Verdunsten des Äthers in undeutlich krystallinischer Form zurückbleibt. Die wässerige Lösung dieses Rückstandes gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, die durch Zusatz von Natriumcarbonat nicht verändert wird.

Wenn man die Substanz über Zinkstaub im Wasserstoffstrome destillirt, so geht ein grünlichbraun gefärbtes Öl von theerigem Geruch über; im Rohre findet kaum Schwärzung statt. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Äther verjagt. Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt. Bei einem Drucke von 22 *mm* ging die Hauptfraction um 210° als grünlich gefärbtes, ziemlich dünnflüssiges Öl von theerartigem Geruch über; der Rückstand im Kölbchen war dickflüssig. Das Öl wurde einer Analyse unterworfen; wir legen auf das Resultat derselben keinen Werth, da es nicht möglich war, die Substanz wegen ihrer geringen Menge weiter zu reinigen; immerhin wurde durch dieselbe festgestellt, dass das Öl sauerstofffrei war.

Die zweite Verbindung, welche neben dem Gentiol isolirt werden konnte, die aber in viel geringerer Quantität vorlag, bestand aus schönen weissen Krystallblättchen, deren Schmelzpunkt bei 115—117° lag. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Die Analyse führte zur Formel $C_{38}H_{64}O_3$:

I. 0·1988 *g* Substanz gaben 0·5845 *g* Kohlensäure und 0·2030 *g* Wasser.

II. 0·1757 *g* Substanz gaben 0·5150 *g* Kohlensäure und 0·1825 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{38}H_{64}O_3$
	I.	II.	
C.....	80·17	79·93	80·28
H.....	11·34	11·53	11·24.

Die Moleculargewichtsbestimmung durch Beobachtung der Schmelzpunktserniedrigung mit Phenol als Lösungsmittel bestätigte die Richtigkeit obiger Formel.

	Gew. des Lösungsmittels	Gew. der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew.
1.	11·5272*g*	0·1890*g*	1·639	0°220	566	566
2.	11·5272	0·3543	3·073	0·435	536·8	

Dass auch bei dieser Substanz, die sich in ihrer Zusammensetzung vom Gentiol um C_8H_{16} unterscheidet, Methoxyle nicht vorhanden sind, beweist ein mit negativem Erfolge ausgeführter Versuch im Zeisel'schen Apparate.

Die dritte Substanz, welche neben den beiden beschriebenen in den Blumenblättern der *Gentiana verna* vorkommt, stellt ein nicht krystallinisches, um 240° schmelzendes gelbliches Pulver dar, dessen Menge aber so gering war, dass wir uns nicht einmal darüber Rechenschaft geben konnten, welche Zusammensetzung der Verbindung zukommt.