

410. Y. Tahara: Adonin, ein in *Adonis amurensis* enthaltenes Glycosid.

[Mittheilung aus dem Kaiserlich Japanischen hygienischen Untersuchungsamt zu Tokio.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

V. Cervello¹⁾ hat den wirksamen Bestandtheil von *Adonis verpalis* dargestellt und dessen physiologische Wirkungen untersucht. Er hat ihn Adonidin genannt.

Zur Darstellung des Adonidins wurde das zerschnittene Kraut mit 50 prozentigem Weingeist macerirt. Der weingeistige Auszug wurde nach der Reinigung mit basischem Bleiacetat und nach der Einengung zur Syrupsconsistenz mit Gerbsäure gefällt. Diese Gerbsäureverbindung des Adonidins zersetzte er mit Zinkoxyd und zog das freigewordene Adonidin mit Alkohol aus. Die noch gelbgefärbte alkoholische Lösung des Adonidins versetzte er mit Aether, wobei unwirksame gefärbte Stoffe nebst Spuren Adonidins niedergeschlagen wurden. Indem er das Gemisch von Aether und Alkohol bei gelinder Wärme abdampfte, erhielt er einen Rückstand, der das reine Adonidin darstellt und den er vollends unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eintrocknete.

Das Adonidin ist ein stickstofffreies Glycosid; es ist farblos und amorph und schmeckt äusserst bitter, löst sich in Weingeist, nur in kleiner Menge in Aether, desgleichen auch in Wasser auf. Mit Säuren erhitzt, liefert es Zucker und eine in Aether lösliche Substanz. Das Adonidin wirkt auf den thierischen Organismus so wie das Digitalin, jedoch ist die Wirkung des Adonidins viel energischer.

Veranlasst durch die oben erwähnte Arbeit von V. Cervello, habe ich die in Japan vorkommende Adonisart, *Adonis amurensis*, Reg. et Radd., die als Zierpflanze sehr beliebt ist, in Untersuchung genommen, in der Erwartung, auch darin Adonidin finden zu können. Zur Darstellung des wirksamen Bestandtheils von *Adonis amurensis* habe ich aber eine andere einfachere Methode benutzt.

1.7 kg der lufttrockenen Adoniswurzel wurden klein zerschnitten und mit 90 prozentigem Alkohol fünf Mal in der Wärme extrahirt; beim letzten Male ging fast nichts mehr in den Alkohol über, und die Flüssigkeit färbte sich nur schwach gelblich. Nach dem Abdestilliren des Alkohols erhielt ich einen braunen Rückstand, welcher sich in Wasser bis auf geringe Trübung auflöste. Die concentrirte wässrige Lösung dieses braunen Rückstandes machte ich stark alkalisch und schüttelte sie mit Chloroform aus, worin jene braune Sub-

¹⁾ Archiv experim. Patholog. und Pharmacol. 15, 235.

stanz leicht und vollständig überging. Der durch Abdampfen des Chloroforms gewonnene Rückstand wurde noch einmal in Chloroform aufgelöst, filtrirt und die Chloroformlösung hinterliess nach dem Abdampfen einen bräunlich gefärbten Rückstand, der 33 g wog; das sind also auf lufttrockene Wurzel bezogen, 1.94 pCt. Derselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether. Um diese bräunlich gefärbte Substanz noch weiter zu reinigen, unterwarf ich ihre concentrirte alkoholische Lösung einer partiellen Fällung durch den Zusatz von Aether. Die anfangs gefällten gefärbten Partien wurden beseitigt und nur die späteren ungefärbten Theile aufgehoben. Aus der ätherisch-alkoholischen Lösung erhielt ich beim Abdampfen in gelinder Wärme noch eine beträchtliche Menge Substanz. Diese beiden Partien stellten nach völligem Trocknen eine kaum gelblich gefärbte gummiartige Masse dar, welche durch Pulversiren in ein weisses Pulver verwandelt wurde.

Die so dargestellte Substanz ist leicht löslich in Wasser; erwärmt man die klare wässerige Lösung, so trübt sie sich stark, indem die Substanz sich wieder abscheidet. Die wässerige Lösung schmeckt ausserordentlich bitter. Weingeist, Chloroform und Eisessig nehmen sie leicht auf; in Aether ist sie fast unlöslich. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit indigoblauer Farbe auf; ebenso färbt sie sich in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure. Sie wird durch concentrirte Schwefelsäure schwarzroth, durch Salzsäure rosenroth gefärbt. Sie wird in wässriger Lösung durch Mineralsäuren ausserordentlich leicht zersetzt, schon in der Kälte bewirkt ein Tropfen Salzsäure Zerfall in Zucker und in eine harzig schmierige unkrystallisirbare, in Aether leicht lösliche Substanz. Dagegen wirken Essigsäure und auch Alkalien auf sie gar nicht zersetzend ein. Diese Substanz gehört zur Klasse der Glycoside. Ihre wässerige Lösung wird gefällt durch Gerbsäure, Pikrinsäure, Meyer's Reagenz, Goldchlorid etc. Sie giebt auch beim Schütteln mit Kalilauge und Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung. Da dieses Glycosid aber keinen bestimmten Schmelzpunkt hat, so konnte ich mich nicht von seiner Reinheit überzeugen. Ich versuchte daher, darüber durch Kohlenwasserstoffbestimmungen der auf verschiedene Weise gewonnenen Präparate Gewissheit zu erlangen. Dieselben beziehen sich auf:

- I. den hei der oben erwähnten Darstellung in Aether-Weingeist gelöst gebliebenen Theil.
- II. den durch die letzte Fällung aus weingeistiger Lösung durch Aether gewonnenen Theil.
- III. die nach der oben erwähnten Methode von V. Cervallo dargestellte Substanz.
- IV. dieselbe Substanz bei 100° C. scharf getrocknet.

Analysen:

I. 0.309 g Substanz gaben 0.6905 g Kohlensäure, berechnet 60.94 pCt. Kohlenstoff, und 0.2390 g Wasser, berechnet 8.59 pCt. Wasserstoff.

II. 0.312 g Substanz gaben, auf 0.6953 g Kohlensäure berechnet, 60.77 pCt. Kohlenstoff; auf 0.2460 g Wasser berechnet, 8.76 pCt. Wasserstoff.

III. 0.3103 g Substanz gaben, auf 6.860 g Kohlensäure berechnet, 60.29 pCt. Kohlenstoff; auf 0.2420 g Wasser berechnet, 8.67 pCt. Wasserstoff.

IV. 0.3127 g Substanz gaben, auf 0.6890 g Substanz berechnet, 60.70 pCt. Kohlenstoff; auf 0.2380 g Wasser berechnet, 8.45 pCt. Wasserstoff.

Man sieht, dass die Zahlen, die ich aus den auf verschiedene Weise gewonnenen Substanzen erhielt, sehr gut mit einander übereinstimmen, und ich dürfte danach wohl meinen Körper als einen chemisch einheitlichen betrachten.

Aus den obigen Zahlen berechnet sich als einfachste empirische Formel dieser Substanz $C_{24}H_{40}O_9$.

	Ber. für $C_{24}H_{40}O_9$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{24}	288	61.02	60.94	60.29	60.70	60.77 pCt.
H_{40}	40	8.48	8.59	8.67	8.45	8.76 »
O	144	30.50	—	—	—	— »
	472	100.00				

Ich habe dann die Zersetzungspoducte meiner Substanz quantitativ bestimmt. Ich löste 0.594 g von derselben in Wasser und erwärme diese Lösung unter Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade. Das dabei abgeschiedene harzige Zersetzungspoduct nahm ich durch Ausschütteln mit Aether in denselben auf. Der Aether lieferte beim Abdampfen 0.2285 g Spaltungsproduct, entsprechend 38.46 pCt.

Auf der anderen Seite zersetzte ich 0.5925 g Substanz in der mit Salzsäure angesäuerten (0.5 pCt.) wässerigen Lösung durch Digestion auf dem Wasserbade während 30 Minuten. Nach der Reaction wurde die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Harz abfiltrirt und darin der gebildete Zucker durch Reduction der Kupferlösung bestimmt. Es wurden gefunden in I. 32.0 pCt. und II. 32.3 pCt. Zucker.

Hr. Dr. Y. Inoko, Professor der Pharmakologie an der Kaiserlich Japanischen Universität zu Tokio hat eine pharmakologische Untersuchung mit der von mir dargestellten Substanz unternommen und gefunden, dass sie zwar qualitativ dem Adonidin von O. V. Cervalvo völlig analog wirkt, aber quantitativ davon erheblich abweicht, und zwar weit schwächer als Adonidin wirkt. Er hat auf Grund seiner Untersuchungen die Ansicht ausgesprochen, dass diese Substanz eine therapeutische Verwendung finden könnte, und ich hoffe, dass in der That darüber weitere Versuche gemacht werden mögen. Sie wird auf Vorschlag des genannten Professors zum Unterschied von Adonidin »Adonin« genannt. Ich möchte an dieser Stelle noch darauf aufmerk-

sam machen, dass mit der in Japan vielfach als Zierpflanze im Zimmer aufgestellten Adonis amurensis in Folge des erheblichen Gehaltes an dem toxisch wirkenden Adonin vorsichtig umgegangen werden muss.

Hrn. M. Yamamoto sage ich für seine werthvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen besten Dank.

411. C. Liebermann und A. Hartmann: Ueber die Condensation der Allozimmtsäure mit Phenolen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Interessante Versuche von G. Krämer und A. Spilker¹⁾ haben gelehrt, dass Styrol bei Gegenwart von Schwefelsäure sich mit den Homologen des Benzols additionell verbindet. Gleichzeitig zeigte W. Königs²⁾, dass sowohl Styrol, wie auch gewisse andere ungesättigte und diesen verwandte Kohlenwasserstoffe (Isoamyle, Naphthalinbibydrür, Terpentinöl) die gleiche additionelle Verbindungsfähigkeit den Phenolen gegenüber besitzen. Dass auch Abkömmlinge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieselben Reactionen einzugehen befähigt seien, wurde bisher nicht festgestellt, vielmehr blieben dahin zielende Versuche, die mit der Zimmtsäure, der Carbonsäure des ganz besonders reactionsfähigen Styrols angestellt wurden, wie mir die genannten Herren freundlichst mittheilten, vor der Hand erfolglos.

Da theoretische Gesichtspunkte vermuten liessen, dass die labile Allozimmtsäure sich in dieser Hinsicht weit reactionsfähiger als die Zimmtsäure erweisen würde, so erbaten und erhielten wir von den Herren Königs und Krämer und Spilker bereitwilligst die Erlaubniß, einige Versuche mit der Allozimmtsäure anzustellen. Auch hat uns unsere Voraussetzung nicht getäuscht, vielmehr condensirt sich die Allozimmtsäure mit grösster Leichtigkeit mit den Phenolen (Phenol, Resorcin, Pyrogallussäure, Phloroglucin).

Als für die Condensation geeignete Reactionsbedingungen erwiesen sich auch hier die zuletzt von Königs für die Einwirkung von Styrol auf Phenol benutzten. 10 g feingepulverte Allozimmtsäure wurden mit 10 g Phenol und 5 ccm Eisessig gelöst, und unter sorg-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3169 und 3269.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3145 und XXIV, 180.