©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Gentisin

von

St. v. Kostanecki.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bern.

Zu denjenigen Droguen, die seit den ältesten Zeiten bis auf den heutigen Tag für pharmaceutische Zwecke benützt werden, gehört die Gentianawurzel, deren wässeriger oder alkoholischer Extract als Bittermittel angewandt wird.

Der Bitterstoff dieser Wurzel ist in reinem Zustande bisher nicht dargestellt worden, obgleich mehrere Chemiker Versuche nach dieser Richtung hin angestellt haben. Zuerst suchten Henry und Caventou[1] im Jahre 1821 nach diesem Stoffe und isolirten eine gelbe, krystallisirte Substanz, die sie für das bittere Princip der Wurzel hielten. Später (1837) zeigte Trommsdorff[2] jedoch, dass der fragliche Bitterstoff ein unkrystallisirbares Harz ist, mit dem die von Henry und Caventou erhaltenen Krystalle nur verunreinigt waren; in völlig reinem Zustande ist die gelbe, schön krystallisirende Substanz geschmacklos und man soll, nach seinen Angaben, ungestraft (?) mehrere Gramme dem thierischen Organismus zuführen können.

Den von Henry und Caventou gewählten Namen „Gentianin" hat Claude Leconte[3] in Gentisin umgewandelt, indem er die erstere Bezeichnung für den Bitterstoff der Wurzel reservirt wissen wollte. Beide Namen waren dem Andenken des

---

[1] Journ. de Pharm., 1821, 178.
[2] Ann. Chem. Pharm., 21, 134.
[3] Ann. Chem. Pharm., 25, 200.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

illyrischen Königs Gentis oder Gentius gewidmet, welcher, wie uns Plinius und Dioscorides erzählen, zuerst die heilsame Wirkung der Gentianawurzel erkannt haben soll.

Trotzdem nun im Gentisin nicht der therapeutisch wichtige Bestandtheil der Gentianawurzel vorlag, bot es doch genügendes Interesse, um eingehender untersucht zu werden.

Baumert[1] machte über die Darstellung dieses Körpers nähere Angaben und ermittelte die procentische Zusammensetzung desselben. Auf Grund seiner Analysen stellte er für das Gentisin die Formel $C_{14}H_{10}O_5$ auf, die in der späteren Arbeit von Hlasiwetz und Habermann ihre Bestätigung fand.

Den Anstoss zur weiteren Untersuchung des Gentisins gab den letztgenannten Forschern das von der Trommsdorff'schen Fabrik zur Wiener Weltausstellung geschickte Präparat, dessen ansehnliche Menge (100 *g*), eine Quantität, welche vorher noch keinem Chemiker zu Gebote gestanden hatte, einigen Erfolg bei der Untersuchung versprach.

Hlasiwetz und Habermann[2] widmeten dem Gentisin eine sehr sorgfältige Untersuchung. Sie wiesen durch Darstellung seiner Acetylverbindung die Existenz zweier Hydroxylgruppen nach und charakterisirten die Spaltungsproducte, welche aus dem Gentisin bei der Kalischmelze gebildet werden. Bedauerlicherweise stiessen sie auf Schwierigkeiten, die als Spaltungsproduct auftretende Gentisinsäure, beziehungsweise Pyrogentisinsäure mit der Hydrochinoncarbonsäure und dem Hydrochinon zu identificiren. Es gelang ihnen schliesslich alle in der Literatur vorhandenen irrthümlichen Angaben über die beiden letzten Körper richtigzustellen und mit Bestimmtheit nachzuweisen, dass das Gentisin bei der Kalischmelze neben Phloroglucin Oxysalicylsäure (Hydrochinoncarbonsäure) liefert. Bei diesem Nachweis haben sie jedoch anscheinend die Hauptmenge des ihnen zu Gebote stehenden Materials verbraucht. Dies ist wahrscheinlich der Grund, wesshalb sie eine Beobachtung nicht näher verfolgt haben, welche für die Ermittlung der Constitution des Gentisins wohl zu verwerthen war.

---

[1] Ann. Chem. Pharm., 62, 106.

[2] Liebig's Annalen, 175, 63 und 180, 343.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Hlasiwetz und Habermann erwähnen nämlich in ihrer Arbeit, dass beim Erhitzen des Gentisins im Salzsäurestrome Chlormethyl entweicht, dass also eine Methylgruppe im Gentisin enthalten ist. Das entmethylirte Product haben sie jedoch nicht untersucht; auch nehmen sie an, dass die Methylgruppe an den Benzolkern direct gebunden sei. Da indessen vor Allem die Möglichkeit ins Auge gefasst werden musste, das das Gentisin eine Methoxylgruppe enthalten könnte, so hat mich dies veranlasst, die Untersuchung hier anzuknüpfen, um womöglich das entmethylirte Product zu fassen. Hierbei konnte man nämlich hoffen, falls das Gentisin nur eine Methoxylgruppe enthielte, zu einem Körper von der Formel $C_{13}H_8O_5$ zu gelangen, welcher seiner Zusammensetzung nach zu den Oxyxanthonen gehören konnte, nach denen ich, die gelbe Farbe und die Beständigkeit dieser Körperclasse im Auge habend, unter den in den Pflanzen vorkommenden Farbstoffen seit längerer Zeit suchte.

Es ist mir in der That gelungen, den fraglichen Körper, den ich Gentiseïn nennen will, zu erhalten. Seinem Verhalten nach könnte er ein Trioxyxanthon sein; indessen fehlen zur Zeit noch sichere Anhaltspunkte, um ihn mit voller Bestimmtheit als solches anzusprechen. Die weitere Untersuchung des Gentiseïns erscheint desshalb geboten; sie wird allem Anschein nach zur Aufklärung der Constitution der gelben, phenolartigen Pflanzenfarbstoffe verhelfen, mit welchen das Gentiseïn eine Reihe von Eigenschaften, zweifellos nicht nur zufällig, theilt.

Gentiseïn, $C_{13}H_8O_5$.

Für das Entmethyliren des Gentisins wählte ich die sehr bequeme Methode von Zeisel,[1] welche bereits mit schönem Erfolge von Herzig[2] beim Rhamnetin angewandt worden ist.

Das Gentisin, welches auch jetzt von der Trommsdorff'schen Fabrik im Zustande völliger Reinheit geliefert wird, wurde mit Jodwasserstoffsäure (1,7) am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt und der Niederschlag nach kurzer Zeit abfiltrirt. Der ausgefällte Körper, das Gentiseïn, ist in Alkohol sehr leicht löslich im Gegensatz zum Gentisin, das

[1] Monatshefte für Chemie, 6, 989.
[2] Monatshefte für Chemie, 9, 548.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leichter, aber immer noch wenig löslich ist. Das Gentiseïn krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nädelchen von strohgelber Farbe. Dieselben nehmen beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen eine ausgesprochene gelbe Färbung an, indem sie Krystallwasser verlieren.

0·9120 *g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0·1174 *g* an Gewicht.

1·6430 *g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0·2114 *g* an Gewicht.

Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1426 *g* Substanz gaben 0·3340 *g* CO_2 und 0·0499 *g* H_2O.
0·2054 *g* 0·4832 *g* 0·0654 *g*

Aus diesen Daten berechnet sich für die getrocknete Substanz die Formel $C_{13}H_8O_5$:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{13}H_8O_5$
C	63·88	64·15	63·93%
H..	3·89	3·53	3·28 „

Die lufttrockene Substanz enthält also 2 Mol. Krystallwasser:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{13}H_8O_5+2H_2O$
H_2O	12·87	12·87	12·86%

Diese Formel für das krystallwasserhaltige Gentiseïn ergab auch die Analyse der lufttrockenen Substanz:

0·2248 *g* Substanz gaben 0·4621 *g* CO_2 und 0·0893 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C..	57·05	56·71%
H.	4·41	4·28

Das Gentiseïn schmilzt bei 315° und löst sich in Alkali mit rein gelber Farbe. Mit Natriumamalgam liefert es eine blutrothe

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Färbung, während das Gentisin, in gleicher Weise behandelt, eine grüne Farbenreaction zeigt. Beide Lösungen werden bei längerer Einwirkung des Reductionsmittels entfärbt und geben mit Säuren tiefrothe Niederschläge.

Triacetylgentiseïn, $C_{13}H_5O_2(C_2H_3O_2)_3$.

Dass nach dem Austritt der Methylgruppe aus dem Molekül des Gentisins dieses thatsächlich ein Hydroxyl mehr enthält als vorher, beweist der Umstand, dass das Gentiseïn nicht wie das Gentisin ein Diacetyl-, sondern ein Triacetylproduct liefert. Dasselbe wurde durch kurzes Kochen des getrockneten Gentiseïns mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es ist in Alkohol schwerer löslich als das von Hlasiwetz und Habermann beschriebene Diacetylgentisin.

Zweckmässig wird es aus Eisessig umkrystallisirt, von dem es in der Wärme sehr leicht aufgenommen wird. Beim Erkalten krystallisiren schöne, blendend weisse Nadeln aus, die bei 226° schmelzen. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen zeigen, dass thatsächlich ein Triacetylproduct vorliegt.

0·2608 *g* Substanz gaben 0·5910 *g* CO_2 und 0·0962 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_5O_2(C_2H_3O_2)_3$
C....	61·80	61·62%
H....	4·10	3·78

Noch eine Reaction mag hier hervorgehoben werden, durch welche sich das Gentiseïn vom Gentisin auffallend unterscheidet.

Wenn auch die Krystalle und die Lösungen des Gentisins gelb gefärbt sind, vermag es dennoch nicht gebeizte Baumwolle anzufärben. Das Gentiseïn erzeugt hingegen auf Thonerdebeize hellgelbe Färbungen.

Offenbar ist also dasjenige Hydroxyl, welches im Gentisin methylirt ist, für die Fähigkeit des Beizenfärbens beim Gentiseïn von Wichtigkeit. Die Thatsache, dass gerade dieses Hydroxyl

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

in dem Farbstoff der Gentianawurzel sich nicht frei vorfindet, erscheint umso interessanter, als bei dem Farbstoff der Krappwurzel ganz ähnliche Verhältnisse obwalten. Auch die letztere Wurzel enthält nicht den freien, beizenziehenden Farbstoff — das Alizarin — sondern die nicht färbende Ruberythrinsäure, in welcher nach den Untersuchungen von Liebermann und Bergami[1] ein Hydroxylwasserstoff des Alizarins durch einen Zuckerrest ersetzt ist.

---

[1] Berichte d. d. chem. Gesellschaft, 20, 2246.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2b

Autor(en)/Author(s): Kostanecki St. v.

Artikel/Article: Über das Gentisin. 231-236