

Über den Farbstoff der Frucht von *Gardenia florida* L. (Gelbschote).

Von

Tetuzi Munesada, *Yakugakushi*.

[am 13. Juli 1922.]

Allgemeiner Teil.

Sanschischi (chin.: Shanchihtzu, 山梔子) sind die Früchte von *Gardenia florida* L. (Rubiaceae), welche in Japan und China wild wächst oder in Gärten angepflanzt wird. Sie werden auch "Liuchihtzu" (六梔子), "Mutan" (木丹), "Shanchihjen" (山枝仁) oder "Chihtzu" (支子, 梔子) genannt. Die Früchte werden schon seit alter Zeit in Japan und China als Färbungs- und Heilmittel angewandt. Meines Wissens aber hat noch niemand ihren Farbstoff genau untersucht.

M. v. ORTH hat aus der Frucht der chinesischen *Gardenia* einen nichtkrystallinischen Farbstoff isoliert.¹⁾

Und STENHOUSE hat aus den Früchten der indischen *Gardenia lucida* (Roxb.) eine krystallinische Substanz isoliert, die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_6$ hat, und die er Gardenin genannt hat.²⁾

Ferner haben ROCHLEDER und MAYER aus *G. grandiflora* Lour. isoliert, es als ein Glykosid bestimmt und es mit dem Crocin des Safran (*Crocus sativus* L.) identifiziert.³⁾ Das ist jedoch chemisch noch nicht sicher.

Auch im Volke glaubt man dass Gardenin und Crocin der gleiche Stoff sei. Da das jedoch nicht feststeht, hat der Verfasser diese Frage näher untersucht.

Die Forschung über den Farbstoff des Safrans ist noch nicht abgeschlossen. Vor allem ist der chemische Bau noch unbekannt. Die letzte Untersuchung des Safranfarbstoffes hat F. DECKER angestellt.⁴⁾ Er bestimmte das Crocin als ein Glykosid und hat es zu Crocetin, Glukose und einem ätherischem Oel hydrolysiert. Aber es gelang ihm nicht, Crocin und Crocetin in krystalli-

1) M. v. ORTH, Journ. f. prakt. Chem. (I) 64, 10 (1855).

2) STENHOUSE, Ann. d. Chem. 98, 316 (1856).

3) ROCHLEDER u. MAYER, Journ. f. prakt. Chem. (I) 72, 396 (1857); 74, 1 (1858).

4) F. DECKER, Über d. Farbstoff im Safran: Chem. Centr. 1906, II, 962; Beiträge zur Kenntnis des Crocins: Arch. d. Pharm. 252, 139 (1914).

nische Form zu bringen. Dagegen gelang es ihm, die Crocetin-Derivaten von Natrium, Kalium, Ammoniak, Brom und Acetyl in reine Formen zu bringen. Nach Prüfung der Eigenschaften und nach der Analyse der Derivaten hat er für das Crocetin die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O.OH$ festgestellt.

Ich habe aus der chinesischen "Sanschischi" einen sirup-ähnlichen Farbstoff extrahiert und hydrolysiert. Dann habe ich die im Wasser unlösliche Substanz isoliert und versucht, sie in krystallinische Form zu bringen, was mir aber nicht gelang. Aber ich konnte die Derivaten von Kalium, Natrium und Ammoniak der hydrolysierten Substanz dieses Farbstoffs darstellen. Die Analyse und die Prüfung der Eigenschaften dieser Derivaten ergab, dass diese Substanz mit dem Derivaten des Crocetins des Safrans übereinstimmte. Alle diese Derivaten ergeben Farbenreaktion mit konzentrierten Mineralsäuren und haben nicht-ständige Schmelzpunkte. Deshalb glaube ich, dass der Farbstoff der Früchte von *G. florida L.* und das Crocin identisch sind.

Diese Untersuchung werde ich natürlich noch weiter fortsetzen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Farbstoffes.

Nach Zerschneidung der getrockneten Früchte in kleine Stücke und der Prüfung der Löslichkeit des Farbstoffs in verschiedenen Solventen habe ich gefunden, dass er im Wasser am leichtesten löslich ist. Auch in Alkohol ist er leicht löslich, in Aceton ist er weniger leicht löslich und in Aether, Chloroform, Essigester, Kohlendisulphid, Benzol und Petroleumäther ist er fast unlöslich. Es ist deshalb am besten, den Farbstoff mit Wasser auszu ziehen.

Die Früchte werden mit Wasser im Volumen von 1,5 eine Nacht di- giert und darauf dreimal ausgezogen. Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasser-bad zu $\frac{1}{3}$ des Volumens verdunstet. Darauf wird das in den Früchten enthaltene Fett und ätherische Oel durch Behandlung mit Aether entfernt, bis der Aether farblos wird. Darauf wird Lösung zu Sirup verdickt und endlich im Vakuum getrocknet. Das erhaltene rote Pulver verändert sich an der Luft durch Aufnahme von Wasser wieder zu Sirup. Es wird in so wenig wie möglich Wasser gelöst. Der Farbstoff wird dann durch Tierkohle ausgezogen und die Kohle mit Alkohol extrahiert. Wenn dann der Alkohol verdunstet ist und das Residium getrocknet wird, so erhält man ein hygroskopisches rotes Pulver, welches sich durch konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure anfangs zu indigoblau und nach einigen Minuten schmutzig-braun verfärbt. Wenn man die Lösung des Pulvers zusammen mit der verdünnten Schwefel- oder Salzsäure erhitzt, so fällt eine rotbraune Masse aus, welche

sich durch Schwefel- oder Salzsäure auch indigoblau bis schmutzig-braun verändert. Diese Masse muss also dem Crocetin des Safrans entsprechen.

Zur Darstellung des Pulvers in grösserer Menge ziehet der Verfasser die Früchte dreimal mit Wasser aus und entfernt sodann mit Aether Fett und ätherisches Oel. Dann erhitzte ich den wässerigen Auszug zusammen mit verdünnter Salzsäure von 2—3% eine Stunde lang unter Durchleiten von Kohlensäure auf dem Wasser bad bis zum Sieden. Der glykosidische Farbstoff erscheint dabei als eine rotbraune Masse, die dann filtriert und getrocknet wird. Dann zog ich diese Masse mit Aether einige Tage lang aus. Es bedurfte so langer Zeit, weil sie in Aether fast unlöslich ist. Das im Aether abscheidende Pulver wurde mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Es war dunkelrot und in Alkalilauge zu gelben oder roten Lösungen leicht löslich. In den übrigen Lösungsmitteln, z. B. Aether, Benzol, Chloroform und Petroleumäther hingegen war es unlöslich. Die Masse war nicht krystallisierbar.

Das Pulver wird aus den Lösungen in Alkalilauge durch viele anorganische Basen von Schwermetallen, z. B. Blei, Eisen, Magnesium und Calcium in salzartige Verbindungen gefällt. Der Verfasser wollte sie in die für die Elementaranalyse brauchbaren krystallinischen Formen bringen, aber das war ergebnislos. Dagegen gelang es ihm die krystallinischen Verbindungen von Kalium, Natrium und Ammoniak darzustellen. Diese drei Verbindungen veränderten sich bei Behandlung mit verdünnter Essigsäure in rote Substanzen.

2. Die Kalium-Verbindung.

Die beim Hydrolysieren des Farbstoffes erhaltene Substanz löst man zuerst in Kalilauge und gibt dann soviel alkoholisches Kali hinzu, bis es sich nicht mehr niederschlägt. Dann filtriert man den Niederschlag und krystallisiert aus 30 % igem Alkohol, wobei man orangegelbe Krystalle erhält, welche in Aether, Chloroform und Benzol unlöslich sind. Sie färben sich beim Erhitzen auf 270—290°C. rot ohne zu schmelzen. In konzentrierte Schwefelsäure verändert sich die Farbe zu dunkelrot. Es ist also ganz wie beim Crocetinkalium des Safrans.

Die Analyse ergibt folgende Resultate:—

	Subst.	CO ₂	H ₂ O	K ₂ SO ₄
1.	0,1519 g	0,3162 g	0,0822 g
2.	0,2175	0,4489	0,1197
3.	0,3396	0,1434 g
4.	0,3627	0,1518
		C—%	H—%	K—%
	Ber. f. Crocetin-Kalium C ₁₀ H ₁₂ O ₂ K	58,82	6,34	19,05
	Gef. (Durchschnitt)	58,24	6,18	18,87

3. Die Natrium-Verbindung.

Man kann die Natrium-Verbindung ganz wie die Kalium-Verbindung erhalten und aus 30 % igem Alkohol in feinen Nadelchen krystallisieren. Die Krystalle sind dunkler als die der Kalium-Verbindung, aber die Farbenreaktion ist ganz gleich.

Die Analyse ergibt folgende Werte:—

	Subst.	CO ₂	H ₂ O	Na ₂ SO ₄
1.	0,1616 g	0,3760	0,0985
2.	0,1599	0,3722	0,0971
3.	0,3912	0,1475 g
4.	0,4153	0,1620
		C—%	H—%	Na—%
Ber. f. Crocetin-Natrium C ₁₀ H ₁₃ O ₂ Na		63,89	6,95	12,20
Gef. (Durchschnitt)		63,48	6,81	12,42

4. Die Ammonium-Verbindung.

Das bei Hydrolysierung des Farbstoffes erhaltene Pulver löst man in verdünnte Kalilauge und fügt dazu soviel gesättigte Ammoniak-Karbonatlösung, bis keine Ammonium-Verbindung mehr gefällt wird. Darauf filtriert man die gelbe Masse filtriert man und krystallisiert aus dem nur wenig Ammoniak enthaltenden Alkohol.

Der gelbe nadelförmige Krystall ist in Alkalilauge leicht löslich, aber die Existenz des Ammoniaks vermindert die Löslichkeit. Wenn man den Krystall erhitzt so wird er zu einem roten Pulver. Dazu bekommt man das Gas von Ammoniak.

Die Elementaranalyse liefert folgende Werte:—

	Subst.	CO ₂	H ₂ O	N/10 HCl
1.	0,1516 g	0,3634	0,1187 g
2.	0,1595	0,3840	0,1258
3.	0,1745	8,8 ccm
4.	0,3202	16,9
		C—%	H—%	N—%
Ber. f. Crocetin-Ammonium C ₁₀ H ₁₇ O ₂ N		65,57	9,29	7,65
Gef. (Durchschnitt)		65,49	8,82	7,23

**5. Die aus der Kalium- oder Natrium-Verbindung
erhaltene Substanz.**

Wenn man zur der oben erwähnten Kalium- oder Natrium-Verbindung verdünnte Essigsäure fügt, so wird die Verbindung zu einem roten Pulver, welches mit der bei der Hydrolisierung des Farbstoffes erhaltene Substanz identisch sein muss. Aber der Verfasser konnte das leider nicht nachprüfen, da er zu wenig von diesem Pulver besass.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. Y. ASAHINA vom pharmazeutischen Institute der Universität Tokio für seinen wertvollen Rat bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.
