

ZUM NACHWEIS DES BAPTISINS IN RADIX BAPTISIAE.

Von

R. FISCHER und **H. EHRLICH.**

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 2. Oktober 1936.)

Der Nachweis des Baptisins kann nach O. TUNMANN¹ durch Mikrosublimation des Pulvers von Radix Baptisiae erfolgen. Nach diesem Autor erhält man bei 210 bis 250^o und Atmosphärendruck „farblose oder schwach gelbliche, kräftig polarisierende, aus Nadeln bestehende Drusen, die aus Baptisin bestehen. Bald darauf folgen Sublimate, die farblose, in allen Farben polarisierende Prismen und prismatische Zerrformen in Gestalt von Sichel-, dann Säbel-, Schmetterlings- und Schwalbenschwanzformen enthalten. Als letzte Sublimate erhält man große bandartige Gebilde; in den letzten Sublimaten finden sich noch Spaltungs- und Zersetzungsprodukte des Baptisins.“

Es geht also das Baptisin nach TUNMANN¹ bei der Mikrosublimation zum Großteil ohne Zersetzung über.

Das Auftreten von intaktem Baptisin in Sublimaten erschien uns von vornherein unwahrscheinlich, da intakte Glykoside selten ohne Zersetzung sublimieren. Zur Klarstellung der Verhältnisse unterwarfen wir vorerst das Pulver von Radix Baptisiae der Mikrosublimation, und zwar bei 180 bis 200^o, Vakuum von 12 mm Hg und einem Abstand von 3—5 mm. Um schön ausgebildete, große Kristalle zu erhalten, wurde das Deckglas vorgewärmt und außerdem noch mit einem Glasplättchen bedeckt, um das Temperaturgefälle vom Sublimationsgut zum Rezipienten zu erniedrigen. Unter diesen Bedingungen erhielten wir schön ausgebildete Kristalle mit keilförmig zusammenlaufenden Kanten oder solche mit rechteckigem Umriß, die zuweilen schwach gekrümmt waren (siehe Abbildung). In den zuerst aufgefangenen Sublimaten fanden sich noch einzelne gelbliche Verunreinigungen. Hernach entstanden reine Sublimate, zum Teil auch von solchem Aussehen, wie sie

TUNMANN¹ als Sublimate der ersten Fraktion beschreibt, nur waren die Kristalle zumeist regelmäßiger ausgebildet und mehr einzeln liegend, da ja im Vakuum gearbeitet wurde. Häufig sind es farblose Kristallnadeln, leicht gebogen, einzeln oder in Drusen angeordnet. Der Mikroschmelzpunkt dieser bei der Sublimation aus der Droge erhaltenen rein weißen Kristalle liegt bei 278 bis 284°. Vor dem Schmelzen, beginnend bei etwa 240—250°, ist eine starke Sublimation feststellbar. Es darf deshalb die Temperatursteigerung im Mikroschmelzpunktapparat nicht zu langsam erfolgen, damit die Substanz nicht wegsublimiert. GORTER² gibt als

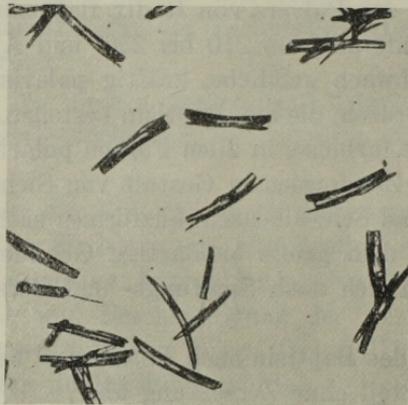


Abb. 1. Vakuums sublimate aus Rad. Baptisiae, bestehend aus Baptigenin.
Schmelzpunkt 278—284°.

Schmelzpunkt des Baptisins 244° an, das Baptigenin ist im Röhrchen bei 250° noch nicht geschmolzen.

Die bei der Sublimation erhaltenen Kristalle gaben mit Thymolschwefelsäure eine gelblichgrüne Färbung, welche beim Erwärmen in orange übergeht. Nach K. GORTER² gibt jedoch intaktes Baptisin mit Thymolschwefelsäure sofort eine rosa Farbe. Bei keinem der untersuchten Sublimate konnte eine rosa Farbe erhalten werden. Es ist also unter Berücksichtigung dieser beiden Eigenschaften sehr unwahrscheinlich, daß im Sublimat das intakte Glykosid vorliegt, da, wie schon erwähnt, der Schmelzpunkt für Baptisin von

¹ Apotheker-Zeitung 30, 272 (1915).

² Arch. Pharmaz. u. Ber. d. Dtsch. pharmaz. Ges. 235, 301 (1897).

GORTER² mit 240—244° und der des Baptigenins mit „über 250°“ angegeben wird.

Um das Glykosid selbst in Händen zu haben und ganz sicher zu gehen, stellten wir es nach der Vorschrift von GORTER² aus Radix Baptisiae her. Die Wurzel wurde mit 60%igem Alkohol am Rückflußkühler extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende braune Sirup wurde mit Soda alkalisiert und mit Chloroform geschüttelt. Das Baptisin fiel in hellgelben bis bräunlichen Flocken aus. Diese wurden zur Reinigung aus heißem Alkohol umkristallisiert. Wir erhielten leicht gelblich gefärbte, in Drusen angeordnete dünne Kriställchen. Zur Identifizierung dieser Kristalle wurden nun folgende Reaktionen angestellt:

Thymolschwefelsäure gab eine deutliche Rosafärbung. Positiv war ferner auch die Reaktion von E. FISCHER und W. L. JENNINGS³. Es werden hiebei gleiche Teile Baptisin und Resorcin bei 5° mit Salzsäuregas gesättigt. Hernach wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisiert und einige Tropfen FEHLINGscher Lösung zugesetzt. Bei gelindem Erwärmen entsteht eine fuchsinrote Färbung. Nach längerem Stehen scheidet sich Kupferoxydul, entstanden aus dem abgespaltenen Zucker, ab: diese beiden Reaktionen bezwecken den Nachweis von Kohlehydrat im Glykosid.

Mit konz. Schwefelsäure und Ferrocyankalium wurde eine violette Farbe erhalten. Mit Schwefelsäure und Jodsäure entsteht erst eine violette, dann bleigraue, nach einigen Minuten an den Rändern eine blaue und in der Mitte eine gelbgrüne Farbe. Letztere Reaktionen werden von GORTER² als charakteristisch für Baptisin angegeben.

Der Makroschmelzpunkt des erhaltenen Baptisins (ausgeführt im Röhrchen nach der üblichen Methode) wurde bei 245—250° gefunden. Dieser Schmelzpunkt ist allerdings zur Identifizierung wenig geeignet, da es sich eigentlich um einen Zersetzungs Vorgang handelt. Denn schon bei etwa 150° beginnt die Substanz zu sintern und geht dann bei der angegebenen Temperatur (245—250°) in eine braune Flüssigkeit über. Es wurde auf diese Weise festgestellt, daß es sich bei der von uns erhaltenen Substanz sicherlich um Baptisin handelte.

³ B. 27, 1355 (1894).

Bei der Mikroschmelzpunktbestimmung dieser Substanz wurde folgendes beobachtet: Bei etwa 150° konnte eine leichte Bräunung der Kristalle festgestellt werden, die sich bei weiterem Erhitzen verstärkte. Bei etwa 240° setzte starke Sublimation ein. Auf die Unterseite des Deckglases sublimierten hierbei farblose Kristalle, die schließlich bei 278—284° schmolzen. Auf dem Objektträger blieben braune Tropfen zurück. Es hatte sich also während des Erhitzens das Glykosid gespalten. Das Baptigenin war infolge seiner leichten Sublimierbarkeit auf die Unterseite des Deckglases sublimiert und auf dem Objektträger der Zucker in Form von braunen Tropfen übrig geblieben. Bei der Schmelzpunktbestimmung von Glykosiden ist dieser Vorgang häufig zu beobachten, besonders dann, wenn das Glykosid niedriger schmilzt als das Aglukon und dieses selbst leicht sublimierbar ist.

Nun wurde das von uns hergestellte Baptisin auch noch der Mikrosublimation unterworfen. Bei 180—200° im Vakuum erhielten wir dieselben Kristalle, wie sie bei der Sublimation des Drogenpulvers entstanden waren. Die Kristalle schmolzen bei 278 bis 284° und gaben keine der beiden Kohlehydrat-Reaktionen, wohl aber Farbenreaktionen mit Schwefelsäure, Ferricyankalium und mit Schwefelsäure-Jodsäure, welche beide Reaktionen auch vom Baptigenin gegeben werden.

Um Pseudobaptisin, bzw. Pseudobaptigenin kann es sich in diesem Falle nicht handeln, da das Pseudobaptisin in Methylalkohol leicht löslich ist, was bei unserem Baptisin nicht zutrifft und da das Pseudobaptigenin bei 298—303° schmilzt (K. GORTER⁴), während wir einen Schmelzpunkt von 278—284° fanden.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Bei der Mikrosublimation von Radix Baptisiae erhält man schön kristallisierte Sublimate, die aus Baptigenin bestehen. Mikroschmelzpunkt 278—284°. Intaktes Glykosid konnte in den Sublimaten nicht nachgewiesen werden, wie es auch von vornherein unwahrscheinlich ist, daß Glykoside, die sublimierbare, höher schmelzende Aglukone besitzen, selbst als intakte Glykoside sublimieren.

⁴ Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **235**, 494 (1897); **244**, 401 (1906).