9. Oxalatkristalle sind fast Kristalldrüsen vom Mesophyll-Typus
 Folium Stramonii
10. Oxalatkristalle sind Gemische von Prismen und Sphäriten
 vom Mesophyll-Typus Folium Hyoscyami
2. Die Epidermis besteht aus polygonalen Zellen
11. Haben Haare
13. Einzellige Haare sind meist nicht gekrümmt. Im Mesophyll
 sind relativ viel Oxalatdrüsen Folium Sennae Tinnevelly
14. Einzellige Haare sind meist gekrümmt, im Mesophyll sind
 relativ wenig Oxalatdrüsen Folium Sennae Alexandrinae
12. Keine Haare oder man sieht sie kaum
15. Im Mesophyll sind Oelräume Folium Eucalypti
16. Im Mesophyll sind keine Oelräume
17. Schwammparenchym besteht aus unregelmässigen, verzweigten
 Zellen; im Mesophyll kommen viele Oxalatdrüsen vor
 Folium Pruni macrophyllae
18. Schwammparenchym besteht aus runden bzw. elliptischen
 Zellen, die Oxalatkristalle sind hauptsächlich Einzelkristalle
 vom Nerven-Typus Folium Uvae Ursi.

Über die Konstitution des Forsythin (II. Mitteil.)

von

Senkichi KUNIMINE und Shintaro WADA

[Aus der Pharmazeutischen Fachschule zu Keijo.]

(Eingegangen am 5. Juli 1938.)

Verfasser haben in ihrer ersten Mitteilung¹⁾ für Forsythin die Konstitutionsformel I bzw. II vorgeschlagen. Durch Nitrierung von *d*-Forsythigenol-methyläther (V), der durch Methylierung des Aglykons vom Forsythin erhalten worden ist, entstanden

Dinitro-*d*-Forsythigenol-methyläther (Fp. 180°, $[\alpha]_D^{25} = +47.4^\circ$) und 4-Nitroveratrol. Behandelt man Dinitro-*d*-Forsythigenol-methyläther mit Salpetersäure, so entsteht 4,5-Dinitroveratrol, so dass die Nitrogruppe wie in der Formel VII gebunden ist.

Von Substanzen, welche kondensierter Tetrahydrofuranring aufweisen und gleichzeitig Veratrolgruppen haben, existieren Pinoresinoldimethyläther²⁾ (V), Eudesmin³⁾ (V) und Asarinin⁴⁾ (VI), Sesamin⁵⁾ (VI) gehören zu Substanzen mit kondensiertem Tetrahydrofuranring mit Piperonylgruppen. Kaku und seine Mitarbeiter haben *l*-Asarinin, *d*-Sesamin nach Aufspaltung der Methylendioxygruppe in Tetramethyläther übergeführt und Eudesmin, Pinoresinoldimethyläther erhalten, gleichzeitig aber auch Substanzen, welche bei 133–134° schmelzen und haben letztere Epi-Eudesmin, Epi-Pinoresinoldimethyläther⁶⁾ genannt.

Da für unseren *d*-Forsythigenol-methyläther die Konstitutionsformeln III bzw. IV (mit R =) vorgeschlagen wurden, ferner die Formeln III bzw. IV dem Pinoresinoldimethyläther, Eudesmin zugeschrieben werden, so sollten beide dasselbe

Kohlenstoffgerüst aufweisen und die beiden Veratrolgruppen sollten am gleichen Kohlenstoff gebunden sein. Um dies zu beweisen, wurde *d*-Forsythigenolmethyläther mit Chlorwasserstoff im Methanol erhitzt, wodurch die Substanz A (Fp. 107–108°, $[\alpha]_D^{17} = +64.2^\circ$), die unveränderte Substanz *d*-Forsythigenol-methyläther B und die Substanz C, welche höheren Schmelzpunkt und höheres spezifisches Drehungsvermögen als das Ausgangsmaterial zeigt, erhalten wurden.

A enthält kein Chlor. Ihm fehlt die Hydroxylgruppe und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht nur Veratrumsäure. Durch Chlorwasserstoffsäure in Methanol bildet sich *d*-Forsythigenolmethyläther, so dass A kein Phenyl-naphthalin-derivat ist wie Olivil⁷⁾ (VIII), aus welchem sich Isoolivil (IX) bildet oder wie Lariciresinol⁸⁾, woraus Isolariciresinol entsteht. Farbenreaktion, Schmelzpunkt, spezifisches Drehungsvermögen und alle Konstanten der Dinitroverbindung stimmen mit denen des Pinoresinoldimethyläthers überein. Mithin sind ganz bestimmt *d*-Forsythigenol-methyläther und Pinoresinoldimethyläther Diastereoisomere. C lässt sich schwer reinigen; eine Substanz, welche bei 133–134° schmilzt, wurde zwar erhalten, aber sie enthält noch *d*-Forsythigenolmethyläther. Sie wurde über die Nitroverbindung gereinigt. Verfasser bekamen eine Dinitroverbindung vom Fp. 230° und $[\alpha]_D^{20} = +119.4^\circ$. Auf Grund folgender Tatsachen, dass

- 1) C kein Phenyl-naphthalinderivat ist, dass
- 2) eine Dinitroverbindung erhalten wurde, dass
- 3) Hydroxylgruppen fehlen

und aus sonstigen chemischen Eigenschaften haben sie C als Diastereoisomer des *d*-Forsythigenolmethyläthers aufgefasst und *d*-Epiforsythigenolmethyläther genannt.

Auch haben Verfasser die Methylendioxygruppe des *d*-Sesamins aufgespalten und in Tetramethyläther übergeführt und die Verbindung A (Fp. 107–108°), B (Fp. 128–128°. 5) und die Substanz C, deren Fp. und $[\alpha]_D$ höher liegen, erhalten. A entspricht dem Pinoresinoldimethyläther und bei der Mischprobe mit Pinoresinoldimethyläther aus *d*-Forsythigenolmethyläther tritt keine Depression ein. B ist *d*-Forsythigenol-methyläther und C entspricht dem Epiforsythigenolmethyläther.

l-Forsythigenolmethyläther und *l*-Epiforsythigenolmethyläther sind zwar noch nicht untersucht worden, aber da sie Antipoden von *d*-Forsythigenolmethyläther, *d*-Epiforsythigenolmethyläther sind, so verstehen sich alle Konstanten von selbst und wenn

man die Methylendioxygruppe von *l*-Sesamin, *l*-Asarinin aufspaltet und in Tetramethyläther überführt, wird man sie erhalten.

Literatur

- 1) Diese Zeitschrift 58, 25 (1938),
- 2) und 3) Annual reports on the progress of chemistry 1936, 276; T. Kaku und H. Ri: Diese Zeitschrift, 57, 289,
- 4) und 5) T. Kaku und N. Kutani: Biochem. Z. 201, 454-463 (1928); T. Kaku und H. Ri: Diese Zeitschrift 56, 80 (1936); 57, 184, 289 (1937); Huang Minlon, B. 70, 951 (1937),
- 6) Diese Zeitschrift 57, 289 (1937),
- 7) M. 52, 163 (1929),
- 8) Soc. 1937, 384.

Ein Bestandteil der Rinde von *Fraxinus Sieboldiana* Blume (Oleaceae).

von

Haruya SHIMADA

[Aus der Pharmazeutischen Fachschule zu Kyoto.]

(Eingegangen am 23. Juni 1938.)

„Koba no Toneriko“ (Syn. „Aodamo“) d. i. *Fraxinus Sieboldiana* Blume (*F. Sieboldiana* Bl. var. *serrata* Nakai) ist eine zur Gattung *Fraxinus* gehörende, in den Gegenden von Honshu (Hauptinsel Japans) und Kyushu sehr verbreitet vorkommende Pflanze. „Toneriko“ (*Fraxinus Japonica* Blume), welche mit derselben nahe verwandt ist und seit alters her als die chinesische Droge ts'in p'i angegeben wird, wird für Augenerkrankungen viel gebraucht. In der Gegend von Kyoto kommt *Fraxinus Sieboldiana* Bl. wild und besonders häufig vor, während *Fraxinus Japonica* Blume eher seltener vorkommt. Man muss vermuten, dass die seit alters gebrauchte ts'in p'i nicht allein der gegenwärtigen japanischen Pflanze *Fraxinus Japonica* Bl. entspricht, sondern, dass man dafür alle Varietäten der Gattung *Fraxinus* verwendet hat.