

31
14

Карты 1306
К

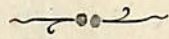
ДУБЛИКАТ

Николай Красовскій.

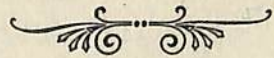
7 - НОЯ 2012

Химическое Изслѣдованіе Ягодъ Колючей Крушины

Rhamnus Cathartica L.



Диссертація на степень магистра фармаціи.



64635

ХАРЬКОВЪ.
ТИПОГРАФІЯ В. Д. ЦУКЕРМАНА, РЫБНАЯ, 25. ТЕЛЕФОНЪ 1800.
1907.

3 1/14

Копия 1306

Николай Красовскій.

7 - НОЯ 2012

ДУБЛИКАТ

615.3
К-78.

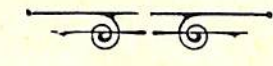
ХИМИЧЕСКОЕ ИЗСЛѢДОВАНИЕ

ЯГОДЪ КОЛЮЧЕЙ КРУШИНЫ

(Rhamnus Cathartica L.).

16-980
1981

Диссертация на степень магистра фармацевт.



Пересчет
1966 г.

ХАРЬКОВЪ.

Типографія В. Д. Цукермана, Рыбная, 25, Телефонъ № 1800,
1907.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

1950

Академия наук СССР
НАУКА

Содержание

	СТР.
Введение	1
I Литература	4
II Общий ход исследования ягодъ колючей крушины и спо- собы выдѣленія содержащихся въ нихъ веществъ	30
A. Извлечение ягодъ водою и исследование водной жидкости	30
B. Извлечение этиловымъ эфиромъ ягодъ, обрабо- танныхъ водою по А.	33
C. Извлечение ягодъ спиртомъ и выдѣленіе глико- зидовъ, сахаровъ и янтарной кислоты	35
D. Извлечение ягодъ этиловымъ эфиромъ	39
E. Исследования ягодъ, извлеченныхъ уже этило- вымъ и уксуснымъ эфиромъ	41
Извлечение сѣмянъ бензоломъ	43
III Исследование веществъ, выдѣленныхъ изъ ягодъ	"
Кверцетинъ	"
Рамнетинъ	50
Ксанторамнинъ	61
Эмодинъ	68
Рамноксантинъ	77
Вещества выдѣленные изъ эфирнаго извлечения ягодъ:	85
Жѣстеринъ	85
Рамнокатартинъ	87
Антраноль-эмодинъ	91
Рамно-нигрины	97
Сахары	98
Янтарная кислота	103
IV Заключение	104

Академия наук СССР
НАУКА

Положенія.

1. Издавна практикуемый способ прописыванія ревеня и алоë для лѣчебныхъ цѣлей, въ смѣси со щелочами (Na_2CO_3 и др.), долженъ быть признанъ наиболѣе рациональнымъ для этихъ и другихъ слабительныхъ веществъ растительнаго происхожденія, содержащихъ окси-метил-антрахиноны (Cort. Rh. frangulae, Cascar. sagradae, Cassae. Rh. catharticae, Fol. Sennae и др.), въ виду того, что щелочи способствуютъ окисленію антранолой и расщепленію гликозидовъ.

2. Эмодин-антраноль и его гликозидъ жѣстеринъ должны быть признаны вредными составными частями плодовъ слабительной крушины.

3. Острое дѣйствіе свѣже-собранной коры ломкой крушины (Cort. Rh. frangulae) можетъ быть объяснено присутствіемъ также и въ ней окси-метил-антранолой, подобныхъ полученному мной изъ жѣстера.

4. Для отдѣленія растворимыхъ въ водѣ гликозидовъ отъ, сопутствующихъ имъ въ растеніяхъ сахаровъ, наиболѣе совершеннымъ способомъ является способъ высаливанія гликозидовъ солями, напр. SO_4Zn .

5. Способъ раздѣленія олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислотъ въ видѣ литіевыхъ солей, предложенный и горячо рекомендованный Partheil'емъ и Ferie (Arch. d. Pharm. 241, 545, (1903), по моимъ наблюденіямъ и согласно мнѣнію Farnsteiner'a (Zeitschr. f. Unters. Nahrungs- und Genussm. 8, 129, (1904), долженъ быть признанъ совершенно неудовлетворительнымъ.

6. Качественный и количественный составъ золы однихъ и тѣхъ же растеній, въ значительной степени, находится въ зависимости отъ почвы, на которой растенія эти произрастаютъ.

Замѣченныя опечатки.

Стран.	Строка		Напечатано.	Нужно.
1	3	снизу	окота	скота
1	4	снизу	листьх	листьа
3	9	снизу	слоями	солями
3	8	сверху	плодомъ колочей	плодамъ колючей
16	8	снизу	извлєніа	извлечєніа
34	8	снизу	tinctoria и др. Пр...	tinctoria и др., пр....
43	17	сверху	Hippophaë	Hippophaee
44	надъ 13	въ формулѣ	С.НО	С.ОН
47	13	сверху	$C_{15}H_{25}O_7(COCH_3)_5$	$C_{15}H_{25}O_7(COCH_3)_5$
48	9	сверху		
52	подъ 6	въ формулѣ	$NO \begin{array}{c} \nearrow 4 \\ \text{з} \end{array}$	$CH_3O \begin{array}{c} \nearrow 4 \\ \text{з} \end{array}$
58	17	сверху	Взято рамч....	Взято ацетил-рамн....
74	11	снизу	$(CO_3CH)_3$	$(COCH_3)_3$
81	15	сверху	0,4411	0,4911
82	5	сверху	0,5288	0,4712
88	8	снизу	$H_2O-1,80^0/0$	$H_2O-1,34^0/0$
103	15	снизу	0,1356 грм. ВаО	0,1356 грм. Ва.

ВВЕДЕНІЕ.

Изъ многочисленныхъ представителей семейства Rhamnaceae ¹⁾ L.—Крушиновыя, съ лѣчебными цѣлями, въ качествѣ слабительныхъ средствъ, примѣняются: *Rhamnus cathartica* L.—колючая или слабительная крушина, народное названіе—жестерьъ, *Rhamnus frangula* L.—крушина ломкая и *Rhamnus Purshiana* Dc.—американская крушина, отъ первой—ягоды (костянки), отъ послѣднихъ кора.

Колючая крушина и ломкая крушина—кустарники или небольшія деревья—растутъ на влажныхъ, тѣнистыхъ мѣстахъ во всей Европѣ, отъ сѣверной Африки почти до полярнаго круга, и въ средней Азіи. Колючая крушина хотя не распространяется такъ далеко на сѣверъ, какъ ломкая, но встрѣчается вообще чаще послѣдней, и достигаетъ въ Россіи и Скандинавіи пятидесятилѣтняго возраста, образуя стволъ до 20 см. въ поперечникъ ²⁾. Колючую крушину нерѣдко можно встрѣтить и въ нашихъ садахъ.

Американская крушина, очень похожая на европейскую ломкую, растетъ въ сѣверной Америкѣ. Въ Европѣ кора американской крушины стала примѣняться съ 1883 г. какъ легкое слабительное и извѣстна болѣе подъ испанскимъ названіемъ: *Cascara Sagrada*—священная кора.

Европейскіе же виды крушины были извѣстны уже давно. Еще въ IX столѣтіи Англо-саксы знали кустарникъ колючей крушины подъ названіемъ „Hartshorn“ или „Waithorn“ и употребляли его для лѣченія скота ³⁾. Въ XIII вѣкѣ въ фармакопее изъ Валлиса

¹⁾ Engler u. Prantl. Die Pflanzenfamilien, III Abt. 45.

²⁾ F. Flückiger. Pharmacognosie. 3 Auf., 1891 г., стр. 519 и 881.

³⁾ Листья слабительной крушины, составляютъ, будто бы, здоровый кормъ для рогатаго окота, увеличивая отдѣленіе мочи и молока и очищая соки. (A. Drasche. Биб. медиц. наукъ. Фармакол. и Токсикол. пер. п. ред. пр. Пашутина, 1895 г., 552).

былъ помѣщенъ способъ приготовленія сиропа изъ сока ягодъ и меда.

Въ 1305 году P. Crescenti изъ Болоньи описалъ колючую крушину подъ именемъ—*Spina cervina*, соответствующемъ английскому „Hartshorn“. Lobelius въ 1576 году назвалъ колючую крушину *Rhamnus cathartica*, подъ этимъ же названіемъ она описана и въ „*Materia medica*“ Linne'я (1749).

Съ конца XIV вѣка, а можетъ быть и раньше, въ Германскихъ аптекахъ готовили сиропъ—*Sirupus spinae cervinae seu domesticus*. Последнее названіе: *domesticus*—домашній указываетъ на обширное и частое примѣненіе сиропа. Кромѣ того, изъ сока свѣжихъ ягодъ готовили *Roob Spinae cervinae*, а изъ сухихъ—водныя наливки.

Въ настоящее время плоды—*Fructus Rhamni catharticae* удержались въ фармакопеяхъ: Германской, Бельгійской, Французской и Итальянской, а сиропъ—въ Германской, Итальянской и Швейцарской ¹⁾).

У насъ въ Россіи плоды колючей крушины, называемые обыкновенно жѣстеромъ, содержатся въ аптекахъ въ качествѣ довольно часто требуемаго народнаго средства; меньшимъ спросомъ пользуется сиропъ крушины.

Не менѣе древне и примѣненіе коры ломкой крушины. Еще въ 1305 году P. Crescenti рекомендовалъ кору ломкой крушины, которую онъ называлъ *Avornus*, какъ слабительное. Fehr и др. врачи XVII и XVIII вѣка называли кору *Rabarbarum plebejorum*. Позже она была забыта и только въ 1843 г. вновь введена въ употребленіе Gumprecht'омъ въ Гамбургѣ ²⁾).

Кора ломкой крушины—*Cortex Rhamni frangulae*—введена въ нашу фармакопею, но примѣняется теперь рѣдко,—такъ какъ ее почти вытѣснила изъ употребленія кора американской крушины (*Cascara Sagrada*), принятая также нашей фармакопеей. По физиологическому дѣйствию ломкая и американская крушины почти не отличаются другъ отъ друга, и единственное преимущество послѣдней заключается въ томъ, что она привозится изъ Америки ³⁾).

Какъ замѣтилъ еще аптекаръ Selle въ 30 годахъ XIX сто-

¹⁾ Ewald. Rezeptura. Пер. Хавкина. 1903 г., 492, 861.

²⁾ Flückiger. I. c., 523.

³⁾ A. Drasche. I. c.

лѣтія свѣжая кора ломкой крушины производитъ рвоту ¹⁾. Поэтому рекомендуется примѣнять только кору, пролежавшую не менѣе года. Само собою разумѣется, что время потраченное на перевозъ американской коры и ея лежаніе въ портовыхъ складахъ, замѣняетъ вылеживаніе коры, отчего она теряетъ раздражающія свойства, но за то конечно повышается въ цѣнѣ.

Повидимому, такія же раздражающія свойства присущи и свѣжимъ плодомъ колючей крушины, что однако не мѣшаетъ имъ примѣняться въ качествѣ домашняго средства. Кора же ломкой крушины, по крайней мѣрѣ въ Харьковѣ, какъ народное средство не примѣняется.

Плоды колючей крушины, кромѣ примѣненія въ качествѣ слабительнаго, находили раньше большое примѣненіе въ техникѣ. Они наравнѣ съ плодами другихъ видовъ рода *Rhamnus*: *Rhamnus intectoria*, *saxatilis*, *alaterna*, и др. служили подъ именемъ желтыхъ, персидскихъ, авиньонскихъ ягодъ для полученія красокъ, для окрашиванія тканей въ желтый, оранжевый и оливковый цвѣтъ. Хотя примѣненіе ихъ съ этою цѣлью въ послѣднее время сократилось, но не вытѣснено совсѣмъ искусственными красками, и желтыя ягоды (*Gelbbeeren*) примѣняются и теперь для печатанія хлопчато-бумажныхъ тканей и для вытравки въ соединеніи съ оловянными слоями ²⁾).

Несмотря на давнее знакомство съ плодами колючей крушины и частое ихъ примѣненіе, вопросъ о составныхъ частяхъ, обусловливающихъ слабительное дѣйствіе и красильную способность ягодъ, оставался до послѣдняго времени почти не выясненнымъ, какъ это можно видѣть изъ приводимой въ слѣдующей главѣ литературы вопроса.

¹⁾ Коментарій къ Росс. Фармакоп., 1905 г., 606, 609.

²⁾ Rupe. Die. Chem. d. natürlichen Farbstoffe. 1900 г., 34, 42.

Исследование ягод *Rhamni catharticae*.

Литература.

Первые исследования ягод колючей крушины относятся къ 1830 году и были произведены Vogel'емъ и Hubertомъ.

Vogel ¹⁾ нашелъ въ нихъ: своеобразное зеленое красящее вещество, уксусную кислоту, слизь, сахаръ и вещество, содержащее азотъ.

Hubert ²⁾ исследовалъ сокъ ягодъ. Для этого, предварительно разбавивши его водою, осаждалъ среднимъ уксуснокислымъ свинцомъ. Фильтратъ, по удаленіи избытка свинца сѣрнистымъ водородомъ, выпаривался до густоты экстракта и извлекался спиртомъ, при этомъ оставалось нерастворившееся въ алкогольъ бурое, растворимое въ водѣ вещество, которое Hubert считалъ—камедистымъ веществомъ.

Спиртнй же растворъ выпаривался и полученный экстракт-подобный, растворимый въ водѣ остатокъ, Hubert считалъ сходнымъ съ катартиномъ, выдѣленнымъ изъ листьевъ сены Lassaigue и Feneulle'мъ, основываясь на сходствѣ ихъ отношеній къ различнымъ реактивамъ.

Изъ осадка, образовавшагося отъ прибавленія уксуснокислаго свинца къ соку ягодъ, Hubert получилъ при разложеніи его сѣроводородомъ кислую жидкость ярко краснаго цвѣта, измѣняющуюся отъ щелочей въ зеленую. Красящее вещество, находящееся въ растворѣ и осаждающееся изъ него также гидратомъ алюминія, онъ считалъ зеленымъ красящимъ веществомъ, переходящимъ въ красное при созрѣваніи ягодъ, подъ вліяніемъ образующихся тогда кислотъ.

¹⁾ Bull. de pharm. IV, 64. Привожу эти данныя за неимѣніемъ оригинальной работы изъ дисс. Polacco.

²⁾ Journ. de Chem. medic. VI, 193, (1830).

Изъ этого же раствора онъ получилъ свинцовую соль, кристаллизующуюся изъ горячей воды въ мелкихъ блестящихъ иголочкахъ, которую онъ считалъ солью яблочной кислоты.

При обливаніи сѣрною кислотою выпареннаго съ поташемъ сока ягодъ Hubert ощущалъ запахъ уксусной кислоты.

Катартинъ при нагрѣваніи развивалъ запахъ карамели, изъ чего Hubert заключилъ о присутствіи въ немъ небольшихъ количествъ сахара.

Слабительное дѣйствіе ягодъ Hubert приписывалъ катартину.

Въ 1841 году Hg. Fleury ¹⁾ выдѣлилъ изъ не совсѣмъ зрѣлыхъ ягодъ колючей крушины кристаллическое вещество, которое онъ назвалъ рамниномъ.

Для полученія рамнина Fleury выжималъ ягоды и кипятилъ выжимки повторно съ водою. Водные отвары, процѣженные черезъ сито, при охлажденіи и стояніи давали осадокъ нечистаго рамнина. Послѣдній очищался раствореніемъ въ горячемъ крѣпкомъ спиртѣ; затѣмъ рамнинъ, выкристаллизовавшійся изъ спирта, извлекался водою и повторно слабымъ спиртомъ и опять перекристаллизовывался изъ крѣпкаго спирта.

Рамнинъ Fleury блѣдно желтаго цвѣта, кристаллизуется въ хлопьяхъ, въ зернахъ и однажды былъ полученъ имъ въ мелкихъ иголочкахъ, соединенныхъ въ пучки. Онъ не растворимъ въ водѣ, въ эфирѣ и холодномъ спиртѣ, но растворяется въ кипящемъ спиртѣ. Въ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочахъ растворяется шафранно-желтымъ цвѣтомъ и осаждается изъ растворовъ прибавленіемъ слабой сѣрной кислоты. Растворяется также въ соляной, сѣрной и азотной кислотахъ. При кипяченіи съ азотною кислотою разлагается съ образованіемъ щавелевой кислоты, желтаго горькаго вещества, въ которомъ Fleury предполагалъ пикриновую кислоту, и не исследованной кристаллической массы.

Fleury не произвелъ ни одного анализа рамнина, но по свойствамъ его рамнинъ очень сходенъ съ рамнетиномъ, полученнымъ позже изъ ягодъ *Rh. infectoriae*.

Fleury замѣтилъ также, что рамнинъ кристаллизуется при броженіи сока ягодъ, но такимъ путемъ получается онъ въ меньшемъ количествѣ и менѣ чистымъ, чѣмъ по первому способу.

Рамнинъ Fleury былъ полученъ и Binswanger'омъ ²⁾ въ 1849 г. изъ незрѣлыхъ ягодъ колючей крушины, но онъ не на-

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 26, 226, (1842).

²⁾ Jahresb. Chem. 1849, 488.

шелъ рамнина въ спѣлыхъ ягодахъ. Binswanger опровергалъ мнѣніе Hubert'a о сходствѣ вещества изъ ягодъ колючей крушины, дѣйствующаго слабительно, съ катартиномъ изъ листьевъ сенны и различалъ сенна-катартинъ и рамно-катартинъ.

Winkler ¹⁾ также не нашелъ въ спѣлыхъ ягодахъ рамнина, но выдѣлилъ изъ нихъ горькое вещество, которое назвалъ катартиномъ. Онъ предполагалъ, что рамнинъ при полномъ созрѣваніи ягодъ распадается на это горькое вещество и виноградный сахаръ. Найденное имъ горькое вещество онъ не считалъ сходнымъ съ горькимъ веществомъ изъ сенны.

Позже Winkler ²⁾, при изслѣдованіи незрѣлыхъ ягодъ *Rh. catharticae*, получилъ изъ воднаго отвара ихъ выжимокъ кристаллическій рамнинъ. Для этого сокъ изъ ягодъ выпаривался и извлекался горячимъ, безводнымъ спиртомъ. Изъ спиртнаго извлечения прибавленіемъ эфира осаждались экстрактивные вещества, и при выпариваніи эфирно-алкогольнаго раствора получалось горькое вещество катартинъ.

Оригинальныхъ работъ Binswanger'a и Winkler'a мнѣ не удалось разыскать, но болѣе полныя свѣдѣнія о выдѣленныхъ этими изслѣдователями веществахъ я нашелъ въ словарѣ Würtz'a ³⁾. Здѣсь, ссылаясь на тѣхъ же авторовъ, описывается приготовленіе горькаго принципа ягодъ—рамно-катартина нѣсколько иначе: сокъ свѣжихъ ягодъ сгущается выпариваніемъ, извлекается спиртомъ, спиртный растворъ выпаривается и размѣшивается съ водой, при этомъ осаждается рамно-дубильная кислота, не растворимая въ водѣ, фильтрованный же растворъ кипятится съ животнымъ углемъ до исчезновенія горькаго вкуса. Уголь, осадившій на себѣ горькое вещество, промываютъ водою и извлекаютъ горячимъ спиртомъ, при испареніи котораго и получается рамно-катартинъ.

Рамно-катартинъ представляетъ собою аморфное, прозрачное желтое вещество, очень противнаго горькаго вкуса, по Winkler'у легко растворимое, по Binswanger'у наоборотъ, совсѣмъ не растворимое въ водѣ. Растворы окрашиваются щелочами въ темно-желтый цвѣтъ, съ хлорнымъ желѣзомъ въ буро-зеленый, съ азотной кислотою даетъ пикриновую кислоту.

¹⁾ Jahresb. Chem. 1849, 488.

²⁾ Jahresb. Chem. 1852, 679.

³⁾ A. Würtz. Dictionnaire de Chimie T. 2, 1351.

Рамно-дубильная кислота мало растворима въ холодной водѣ больше въ кипящей и въ амміакѣ, растворы въ послѣднемъ бурѣютъ при стояніи. Средній и основной уксуснокислый свинецъ даетъ оранжевый осадокъ при смѣшеніи съ воднымъ растворомъ рамно-дубильной кислоты. Соли желѣза окрашиваютъ растворы ея въ оливково-зеленый цвѣтъ.

Эти свойства рамно-катартина и рамно-дубильной кислоты позволяютъ съ увѣренностью утверждать, что они представляли собою смѣси красящихъ веществъ, загрязненныхъ посторонними веществами. По своимъ реакціямъ и свойствамъ оба напоминаютъ рамнетинъ и кверцетинъ.

Интересно далѣе наблюденіе Buchner'a ¹⁾, открывшаго случайно въ корѣ корня *Rh. frangulae* новое вещество, названное имъ рамноксантиномъ.

Онъ замѣтилъ, что бумага, въ которую была заворочена кора, при храненіи покрывается налетомъ золотисто-желтыхъ, блестящихъ кристалловъ. Такой налетъ находится и на внутренней сторонѣ коры. Вещество это очень сходно съ ализариномъ, но не идентично съ нимъ. Рамноксантинъ сублимируется при нагреваніи съ пескомъ, давая сначала желтыя кристаллы рамноксантина, а затѣмъ красныя игольчатыя призмы, повидимому, продуктъ его расщепленія при нагреваніи. Рамноксантинъ въ водѣ очень мало растворимъ, амміакъ, щелочи и крѣпкая сѣрная кислота растворяютъ его красивымъ пурпуровымъ цвѣтомъ, подобно хризофановой кислотѣ, отъ которой рамноксантинъ отличается болѣею летучестью и растворимостью въ эфирѣ и спиртѣ. Въ небольшомъ количествѣ рамноксантинъ былъ выдѣленъ Buchner'омъ также изъ коры и сѣмянъ *Rh. catharticae*, но въ незрѣлыхъ ягодахъ *Rh. infectoriae*, примѣняемыхъ для сильныхъ цѣлей, его не было обнаружено.

Рамноксантинъ изъ *Rh. frangulae* былъ позже названъ франгулиномъ и опредѣленъ, какъ гликозидъ эмолина. Такимъ образомъ данныя Buchner'a были первымъ указаніемъ на присутствіе въ ягодахъ *Rh. catharticae* эмолина, которому теперь приписываютъ слабительное дѣйствіе ягодъ.

Этими данными и еще краткимъ замѣчаніемъ Lefort'a, приводимымъ ниже, исчерпывались всѣ свѣдѣнія о составныхъ частяхъ ягодъ колючей крушины до 1900 г., когда появилось новое изслѣдованіе ягодъ *Rh. catharticae* Tschirch'a и Polacco. Въ

¹⁾ Ann. 87, 218, (1853); 96, 271, (1865).

этотъ промежутокъ времени многократному изслѣдованію подвергались ягоды *Rh. infectoriae* и *tinctoriae*, находившія раньше большое примѣненіе для крашенія тканей. Результаты изслѣдованій ягодъ этихъ видовъ *Rhamnus*, родственныхъ *Rh. catharticae*, переносились и на ягоды послѣдней.

Такъ какъ мною при изслѣдованіи ягодъ *Rh. catharticae* были выдѣлены вещества, полученныя раньше другими изслѣдователями изъ ягодъ *Rh. infectoriae* и *Rh. tinctoriae*, то я считалъ желательнымъ привести изслѣдованія относящіяся и къ послѣднимъ.

На слѣдующій уже годъ, послѣ открытія Fleury рамнина въ ягодахъ *Rh. catharticae*, Kane ¹⁾ изслѣдовалъ ягоды *Rh. tinctoriae* и выдѣлилъ изъ нихъ два красящихъ вещества: хризорамнинъ и ксанторамнинъ. Изслѣдованію подвергались два торговыхъ сорта ягодъ: лучшія—оливково-зеленыя, которыя Kane считалъ нѣ вполне зрѣлыми, и темно-бурая, морщиноватая, болѣе спѣлыя и небрежно высушенныя. Изъ первыхъ онъ получилъ хризорамнинъ—ярко желтыя, короткія, съ шелковистымъ блескомъ иглы, сросшіяся въ звѣздочки, мало-растворимыя въ водѣ, но растворимыя въ спиртѣ и эфирѣ.

Kane далъ хризорамнину формулу $C_{23}H_{22}O_{11}$.

По Kane хризорамнинъ въ спиртномъ растворѣ легко измѣняется, еще легче это измѣненіе происходитъ при кипяченіи его съ водою при доступѣ воздуха, при чемъ хризорамнинъ переходитъ въ растворъ. Растворъ этотъ, будучи выпаренъ, оставляетъ бурый экстрактъ, растворимый въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Kane разсматривалъ его какъ другое красящее вещество и называлъ ксанторамниномъ. Ксанторамнинъ былъ полученъ Kane также и изъ бурыхъ ягодъ.

Въ 1858 году Gellatly ²⁾ однако нашелъ, что эфиръ извлекаетъ изъ ягодъ (*Rh. tinctoriae*) только зеленую смолу, но не хризорамнинъ, полученный въ этихъ условіяхъ Kane. Наоборотъ, спиртъ извлекаетъ значительное количество желтаго красящаго вещества, которое легко могло быть получено въ мелкихъ кристаллахъ. Это вещество Gellatly считалъ чистымъ ксанторамниномъ Kane—желтыя, шелковистыя иглы, легко растворимыя въ водѣ и спиртѣ, но нерастворимыя въ эфирѣ, состава $C_{46}H_{56}O_{28}$

¹⁾ Berzelius. Jahresb. XXIV, 505, (1845).

²⁾ Jahresb. Chem. 1858, 474.

Gellatly нашелъ, что его ксанторамнинъ гликозидъ, и при кипяченіи съ разведенною сѣрною кислотою расщепляется на виноградный сахаръ и желтое красящее вещество, почти нерастворимое въ водѣ, алкогольѣ и эфирѣ, которое онъ назвалъ рамнетиномъ.

Способность красящаго вещества ягодъ расщепляться была замѣчена раньше Persoz'омъ ¹⁾, который первый наблюдалъ, что водные отвары персидскихъ ягодъ, предоставленные долго самимъ себѣ, подвергаются алкогольному броженію, при чемъ осаждаются очень мало растворимое, кристаллическое вещество. Это явленіе привело его къ предположенію существованія въ ягодахъ гликозида, растворимаго въ водѣ и способнаго разлагаться подъ вліяніемъ дрожжей и при продолжительномъ соприкосновеніи съ водою, на сахаръ, который бродитъ, и нерастворимое желтое красящее вещество.

Наблюденіе Persoz'a было позже подтверждено Ortlieb'омъ ²⁾, который изучалъ также и дѣйствіе разбавленной сѣрной кислоты на водные отвары ягодъ. На основаніи своихъ опытовъ Ortlieb установилъ, что свѣжій отваръ персидскихъ ягодъ не содержитъ сахара, тогда какъ постоявшій отваръ послѣ осажденія красящаго вещества содержитъ сахаръ, способный бродить. Ему не удалось получить въ чистомъ видѣ соединенія сахара съ красящимъ веществомъ—предполагаемаго имъ гликозида, расщепляющагося при стояннн отвара и при кипяченіи ихъ съ кислотами. Этотъ гликозидъ по Ortlieb'у очень легко растворимъ въ водѣ и и другихъ растворителяхъ и не кристаллизуется.

Во время броженія отвара ягодъ, по наблюденію Ortlieb'a, осаждаются сначала золотисто-желтыя зерна, повидимому, кристаллическія. Затѣмъ выпадаютъ зеленовато-желтыя хлопья—и изъ маточныхъ щелоковъ, послѣ выдѣленія этихъ двухъ веществъ, при кипяченіи ихъ съ сѣрною кислотою получается еще третье красящее вещество. Перекристаллизованныя изъ спирта и высушенныя при 140° они оказались близкими другъ другу по составу, почему Ortlieb далъ имъ слѣдующія названія: первое, состава $C_{21}H_{18}O_{11}$ —гидратъ окси-рамнина; второе $C_{21}H_{18}O_{10}$ —гидратъ рамнина и третье онъ назвалъ рамниномъ. По его мнѣнію, рамнинъ относится къ гидрату окси-рамнина, какъ хризорам-

¹⁾ A. Würtz. Dictionnaire de Chimie. T. 2, 1351.

²⁾ Bull. soc. industr. Mulh. 30, 16.

нинъ къ ксанторамнину Кане. По Liebermann'у же они всѣ представляют собою нечистый рамнетинъ.

Hlasiwetz ¹⁾ въ своей работѣ о кверцитринѣ, сравнивая кверцитринъ и его продукты расщепленія съ соединениями, полученными Gellatly изъ ягодъ, пришелъ къ заключенію, что ксанторамнинъ идентиченъ съ кверцитриномъ, а рамнетинъ съ кверцетиномъ.

Volley ²⁾ считалъ идентичность ихъ не доказанной, такъ какъ кверцитринъ отличается трудною растворимостью въ водѣ и кристаллизуется въ листочкахъ или пластинкахъ, ксанторамнинъ же легко растворимъ въ водѣ и кристаллизуется въ иглочкахъ.

Что касается рамнетина, то онъ отличается отъ кверцетина болѣе трудною растворимостью въ спиртѣ.

Извлекая самъ ягоды эфиромъ, содержащимъ спиртъ, и перекристаллизовывая извлеченное эфиромъ вещество изъ слабаго спирта, Volley получилъ желтое вещество, состоящее изъ блестящихъ иглочекъ. Какъ по анализу, такъ и по реакціямъ онъ призналъ его идентичнымъ съ кверцетиномъ. Кане въ этихъ условіяхъ получилъ хризорамнинъ.

Извлекая же водою оставшіяся послѣ обработки эфиромъ ягоды, Volley получилъ зеленый растворъ, изъ котораго при охлажденіи выдѣлялся желтый хлопьевидный осадокъ, легко растворимый въ спиртѣ. Подъ микроскопомъ осадокъ состоялъ изъ желтыхъ игольчатыхъ кристалловъ, которые Volley признавалъ также кверцетиномъ, и желтыхъ хлопьевъ неизвѣстнаго ему вещества. При обработкѣ осадка кислотами ему не удалось получить кристалловъ.

Также и Gellatly ³⁾ на основаніи различія свойствъ рамнетина и кверцетина, считалъ, что ксанторамнинъ и кверцитринъ не могутъ быть ни въ коемъ случаѣ рассматриваемы какъ идентичныя соединенія.

Съ цѣлью разрѣшить вопросъ объ идентичности кверцетина и рамнетина (хризорамнина Кане) Schützenberger и Bertéche ⁴⁾ изслѣдовали болѣе тщательно красящее вещество, получающееся при кипяченіи водныхъ отваровъ персидскихъ ягодъ съ сѣрною кислотою. Они называли его хризорамниномъ—име-

¹⁾ Ann. 112, 107, (1859).

²⁾ Ann. 115, 54, (1860).

³⁾ Jahresb. Chem. 1860, 497. Примѣчаніе.

⁴⁾ Büll. soc. industr. de Mulh. 35, 455, (1865).

немъ, даннымъ Кане. Очистка вещества производилась раствореніемъ и кристаллизаціей изъ спирта. Желтыя зернышки, состоящія изъ иглочекъ, высушивались ими для анализа при 120°. Изъ данныхъ анализа Sch. и В. вывели формулу $C_{12}H_{10}O_5$. Ими было приготовлено его ацетильное производное кипиченіемъ съ укуснымъ ангидридомъ и была изучена реакція расщепленія, при нагрѣваніи съ крѣпкими растворами ѣдкихъ щелочей. Въ этомъ случаѣ были получены, повидимому, тѣ же вещества, какія получилъ Hlasiwetz при расщепленіи въ тѣхъ же условіяхъ кверцетина: флороглюцинъ и кверцетиновую кислоту.

На основаніи своихъ наблюденій Sch. и В. пришли къ заключенію, что между кверцетиномъ и хризорамниномъ существуетъ очень большое сходство, но что они не идентичны. За это говорятъ анализы кверцетина, который будучи высушенъ при 200°, всегда содержитъ не болѣе 60,2% углерода, въ тщательно же очищеномъ хризорамнинѣ они нашли углерода 61,5%. Въ виду этого Sch. и В. предполагали для кверцетина формулу $C_{11}H_8O_5$ и считали его низшимъ гомологомъ хризорамнина. Это послѣднее ихъ предположеніе и было черезъ много лѣтъ подтверждено Herzig'омъ.

Вопросъ о составныхъ началахъ ягодъ *Rh. infectoriae* и *tinctoriae* еще болѣе былъ запутанъ работою Lefort'a ¹⁾. По Lefort'у всѣ сорта ягодъ—персидскія и авиньонскія (*Rh. tinctoriae* и *infectoriae*), примѣняемая для красильныхъ цѣлей, содержатъ два изомерныхъ красящихъ вещества: одно, растворимое въ водѣ, названное имъ рамнегиномъ, другое, въ водѣ нерастворимое—рамнинъ.

Ягоды *Rh. catharticae*, по изслѣдованію Lefort'a, нѣсколько отличаются по своимъ свойствамъ отъ ягодъ *Rh. tinctoriae*. Въ ягодахъ *Rh. catharticae* содержится также нерастворимый рамнинъ, выдѣленный изъ нихъ уже давно Fleury, но, благодаря особымъ свойствамъ плодовъ, Lefort не могъ съ увѣренностью опредѣлить, содержатъ ли они и растворимый рамнегинъ.

Рамнегинъ получается, если оставить стоять при низкой температурѣ концентрированныя спиртныя извлеченія ягодъ *Rh. tinctoriae* и *infectoriae*; при этомъ осаждаются кристаллическая масса, состоящая изъ мелкихъ, призматическихъ, желтыхъ кристалловъ.

¹⁾ Compt. rend. 63, 840, 1081, (1866).

Рамнинъ имѣетъ всѣ свойства рамнегина, но нерастворимъ въ водѣ, а только въ кипящемъ спиртѣ. Онъ всегда получается при извлеченіи ягодъ кипящею водою и выкристаллизовывается изъ водныхъ отваровъ.

Рамнинъ и рамнегинъ по Lefort'у имѣютъ одинъ и тотъ же составъ $C_{12}H_{12}O_5 + 2H_2O$ и рамнегинъ легко превращается въ нерастворимый рамнинъ при дѣйстви кислотъ и др. химическихъ агентовъ, при чемъ, по его мнѣнію, происходитъ не отщепленіе сахара, а простое молекулярное перемѣщеніе. Рамнегинъ раньше образуется въ ягодахъ, и его присутствію ягоды обязаны своей красивой способностью, такъ какъ по Lefort'у рамнинъ не осаждается на тканяхъ.

Въ 1868 году Stein ¹⁾ задался цѣлью разъяснить противорѣчія прежнихъ работъ и подвергъ новому изслѣдованію оливково-зеленая ягоды. Изъ порошка ихъ легко получался нечистый рамнетинъ смачиваніемъ порошка водою и процѣживаніемъ жидкости черезъ рѣдкую ткань. Но Stein нашель болѣе удобнымъ вести изслѣдованіе ягодъ извлеченіемъ различными растворителями. При этомъ, извлекая ихъ петрольнымъ эфиромъ, онъ получилъ до 2⁰/₀ жира (зеленая смола Gellatly), послѣдовательной же обработкою 80⁰/₀ спиртомъ, водою и эфиромъ, получилъ растворимое въ водѣ красящее вещество, названное имъ рамниномъ, нерастворимое въ водѣ тоже красящее вещество—рамнетинъ, рамнин-дубильное вещество, рамнин-ферментъ и рамнин-гумми, вѣроятно идентичное, по его мнѣнію, съ сахаридомъ, получающимся при расщепленіи рамнина.

Рамнинъ получается изъ спиртныхъ извлеченій осажденіемъ эфиромъ и очищается перекристаллизацией изъ спирта. Это блѣдно-желтыя или золотисто-желтыя иглы, легко растворимыя въ водѣ и спиртѣ. По свойствамъ онъ сходенъ съ ксанторамниномъ Gellatly и рамнегиномъ Lefort'a. Кислотами онъ разлагается на нерастворимый рамнетинъ и растворимое камедистое вещество, редуцирующее Фелингову жидкость. Stein замѣтилъ, что растворы рамнина плохо красятъ ткани, но приобрѣтаютъ способность хорошо красить, если къ раствору рамнина прибавить рамнин-фермента, расщепляющаго гликозидъ. Этимъ опровергается мнѣніе Lefort'a, что окрашиваніе тканей обуславливается его рамнегиномъ. И дѣйствительно гликозиды всегда труднѣе соединяются съ волокнами, чѣмъ ихъ продукты расщепленія.

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 105, 97, (1868).

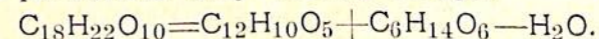
Stein опровергъ также мнѣніе Lefort'a объ изомеріи рамнина и рамнетина и повторилъ опытъ Kane превращенія его хризорамнина въ ксанторамнинъ при кипяченіи съ водою. Прокипятивъ рамнетинъ съ водою въ условіяхъ, данныхъ Kane, онъ получилъ также бурю легко растворимую массу, содержащую сильно щелочную золу. Но это вещество не имѣло свойствъ гликозида рамнина (ксанторамнина Gellatly) ¹⁾.

Однако Stein не могъ установить точнаго состава рамнина такъ какъ ему не удалось получить его свободнымъ отъ азота, и онъ допускалъ, что его рамнинъ можетъ быть изомеромъ кверцитрина.

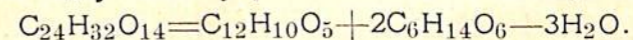
Одновременно со Stein'омъ занялся изслѣдованіемъ персидскихъ ягодъ (Rh. tinctoriae) и Schützenberger ²⁾, побуждаемый къ тому работой Lefort'a, данныя которой противорѣчили изслѣдованію Gellatly и изслѣдованію, произведенному имъ раньше совместно съ Bertèche.

Schützenberger, получивъ отъ Lefort'a образчики выдѣленныхъ имъ веществъ, анализировалъ ихъ и нашель, что рамнегинъ Lefort'a представляетъ собою гликозидъ, расщепляющийся кислотами, какъ и ксанторамнинъ, выдѣленный по Gellatly, на сахаръ и красящее вещество—рамнетинъ (хризорамнинъ Schützenberger'a и Bertèche).

Анализы же рамнина, полученнаго отъ Lefort'a, и приготовленнаго изъ него продукта ацетилированія отличались отъ анализовъ рамнетина и ацетил-рамнетина и привели Schützenberger'a къ заключенію, что и рамнинъ гликозидъ, но содержитъ на одну частицу рамнетина одну частицу сахара:



Рамнегинъ же (ксанторамнинъ Gellatly) по Schützenberger'у содержитъ на одну частицу рамнетина двѣ частицы сахара:



Такимъ образомъ Schützenberger'у удалось на веществахъ, полученныхъ самимъ Lefort'омъ, окончательно доказать ошибочность его данныхъ объ изомеріи рамнегина и рамнина и о ихъ превращеніи другъ въ друга безъ отщепленія сахара, а также и

¹⁾ Это превращеніе рамнетина можетъ быть объяснено тѣмъ, что рамнетинъ при кипяченіи съ водою въ присутствіи щелочи легко окисляется, превращаясь въ бурю растворимую въ водѣ массу. Щелочь же могла образоваться вслѣдствіе разложенія стекла при продолжительномъ кипяченіи.

²⁾ Ann. Chim. phys. (4), 15, 118, (1868).

то, что красящее вещество, получаемое при расщеплении рамнегина сѣрной кислотой, не тождественно съ рамниномъ, получаемымъ при кипячении ягодъ съ водою.

Возражая Schützenberger'у, Lefort ¹⁾ настаивалъ на томъ, что рамнегинъ превращается подъ вліяніемъ минеральныхъ кислотъ въ рамнинъ безъ потери въ вѣсѣ, путемъ молекулярной перегруппировки, въ томъ случаѣ только, когда кислоты очень разбавлены. Болѣе же крѣпкія кислоты расщепляютъ образующійся сначала рамнинъ тотчасъ на сахаръ и рамнетинъ.

Въ этой же работѣ Schützenberger'омъ было сдѣлано интересное наблюдение о существованіи въ ягодахъ двухъ гликозидовъ. Для получения гликозида рамнегина Schützenberger извлекалъ ягоды кипящимъ спиртомъ. Изъ достаточно концентрированныхъ растворовъ выкристаллизовывался рамнегинъ при произвольномъ испареніи жидкости. При сгущеніи растворовъ получалось его еще небольшое количество. Маточные щелоки при стоянii въ теченіи шести мѣсяцевъ не давали больше кристалловъ. Когда же они были выпарены до суха и вновь растворены въ спиртѣ, то при стоянii чрезъ два мѣсяца загустѣвшій растворъ застылъ въ массу изъ круглыхъ зернышекъ, состоящихъ изъ иголь.

Очищенные и высушенные первые кристаллы имѣли составъ рамнегина Lefort'a и ксанторамнина Gellatly. При расщепленіи ихъ кислотами былъ полученъ рамнетинъ, нерастворимый въ водѣ и эфирѣ и мало растворимый въ спиртѣ и изъ него не кристаллизующійся при охлажденіи. Этотъ гликозидъ Schützenberger называлъ α -рамнегиномъ, а продуктъ его расщепленія α -рамнетиномъ, α -рамнетинъ отличается по растворимости отъ рамнетина, изслѣдованнаго имъ раньше съ Bertèche подъ именемъ хризорамнина.

Вторые кристаллы изъ маточнаго щелока β -рамнегинъ плавилась легче α -рамнегина, но данныя ихъ анализовъ одинаковы. При расщепленіи получается β -рамнетинъ, болѣе растворимый въ спиртѣ и кристаллизующійся изъ него при охлажденіи и выпариваніи, онъ также растворимъ въ эфирѣ. Этими свойствами онъ сходенъ съ изслѣдованнымъ имъ раньше рамнетиномъ (хризорамниномъ).

¹⁾ Jahresb. Chem. 1868, 774.

На основаніи этихъ данныхъ Schützenberger принимаетъ, что въ ягодахъ содержатся два гликозида: α и β -рамнегины, дающіе при расщепленіи два рамнетина: трудно растворимый въ спиртѣ— α -рамнетинъ и легко въ немъ растворимый— β -рамнетинъ. По мнѣнію Schützenberger'a, оба рамнегина и рамнетина могутъ быть или изомерами, или мало различающимися гомологами т. е. β -рамнегинъ и β -рамнетинъ могутъ быть высшими гомологами α -рамнегина и α -рамнетина; за это допущеніе говоритъ и то, что по даннымъ анализовъ β -рамнегинъ и β -рамнетинъ содержали немного болѣе углерода.

Полученный при расщепленіи рамнегиновъ не кристаллизующійся сахаръ $C_6H_{14}O_6$, не способный бродить съ дрожжами и вращающій вправо ($[\alpha]_D = +17.8^\circ$) Schützenberger считалъ изомеромъ маннита.

Въ 1879 году Liebermann и Hörmann ¹⁾ опубликовали обстоятельное изслѣдованіе желтыхъ ягодъ, произведенное ими въ большомъ масштабѣ, чтобы имѣть возможность полнѣе выяснить противорѣчія и получить вещества въ болѣе чистомъ состоянii. По ихъ собственному признанію, ихъ изслѣдованіе было отчасти повтореніемъ изслѣдованія Schützenberger'a и часто подтвержденіемъ его данныхъ.

Liebermann'омъ и Hörmann'омъ было извлечено до 10 К. ягодъ. Ягоды были двухъ сортовъ: одинъ сортъ—*Amasia gelbbeeren*—давно уже полученный изъ Азіи, пролежавшій не менѣе 7—8 лѣтъ, другой сортъ былъ также изъ Малой Азіи, но свѣжаго полученія; оба представляли собою плоды *Rh. infectoriae*.

Несмотря на такое большое различіе въ свѣжести, оба сорта ягодъ содержали одни и тѣ же вещества и приблизительно въ одинаковомъ количествѣ.

Для получения гликозидовъ крупный порошокъ ягодъ извлекался 80% кипящимъ спиртомъ и темно-буроз извлеченіе оставлялось въ прохладномъ мѣстѣ. При стоянii изъ раствора осаждалась бурая, липкая масса нечистаго гликозида, съ котораго жидкость постоянно сливалась. Приблизительно дня черезъ три началъ осаждаться чистый желтый осадокъ въ образованіяхъ, похожихъ на головки цвѣтной капусты. Изъ маточныхъ щелоковъ сгущеніемъ и подъ конецъ прибавленіемъ обсолют-

¹⁾ Ann. 196, 299, (1879).

наго алкоголя былъ полученъ еще тотъ же гликозидъ. Въ ягодахъ его содержится до 12—13⁰/₀; перекристаллизованный изъ спирта онъ представляетъ собою золотисто-желтыя микроскопическія иголочки. Очищенный онъ оказался идентичнымъ съ ксанторамниномъ Gellatly и α -рамнегиномъ Schützenberger'a. Lieb. и Hörm. назвали его также ксанторамниномъ, но элементарный его составъ выражали формулой: $C_{48}H_{66}O_{29}$, отличающейся отъ формулы Schützenberger'a— $C_{24}H_{32}O_{14}$.

Lieb. и Hörm. нашли, какъ и Stein, что гликозидъ красить слабѣе, чѣмъ его продуктъ расщепленія—рамнетинъ.

Рамнетинъ получается изъ ксанторамнина при кипяченіи его водныхъ растворовъ съ сѣрною кислотою и имѣетъ по Lieb. и Hörm. составъ, выражаемый наилучше формулою, данною ему Schützenberger'омъ: $C_{12}H_{10}O_5$. Онъ имѣетъ свойства рамнетина Gellatly, совершенно нерастворимъ въ водѣ и при расщепленіи гликозида выдѣляется сполна въ видѣ микроскопическихъ иголь, при чемъ жидкость почти совершенно обезцвѣчивается. Фильтратъ отъ рамнетина сильно редуцировалъ Фелингову жидкость даже на холоду и содержалъ, слѣдовательно, сахаръ. Количественно произведенное расщепленіе ксанторамнина дало 40,73⁰/₀ рамнетина. Эти данныя сильно противорѣчили указаніямъ Lefort'a. По этому Lieb. и Hörm. испытывали дѣйствіе на гликозидъ слабыхъ кислотъ, не вызываютъ ли онѣ превращеніе ксанторамнина въ нерастворимое вещество безъ расщепленія его на сахаръ и рамнетинъ, какъ это утверждалъ Lefort во второмъ своемъ сообщеніи. Но они нашли, что во всѣхъ случаяхъ, когда слѣды кислотъ вызывали образованіе осадка, этотъ послѣдній былъ рамнетинъ, а въ растворѣ можно было доказать сахаръ.

Наблюденіе Lefort'a совершенно необъяснимо, если допустить, что онъ производилъ свои опыты съ чистымъ ксанторамниномъ. По мнѣнію Lieb. и Hörm., Lefort пришелъ къ ложнымъ заключеніямъ. Оставивъ стоять водныя извлеченія ягодъ, содержавшія растворимый гликозидъ, и получивъ большое количество нерастворимаго желто-окрашеннаго соединенія, немного только отличающагося по составу отъ гликозида, онъ принялъ его за рамнетинъ, образующійся при расщепленіи гликозида кислотами. При этомъ онъ не обратилъ вниманія на то, что рамнинъ можетъ образоваться при отщепленіи сахара подъ вліяніемъ фермента.

По Liebermann'у и Hörmann'у рамнинъ легче растворимъ въ спиртѣ и уксусной кислотѣ, чѣмъ рамнетинъ, и всегда получается въ довольно большомъ количествѣ, если порошокъ ягодъ быстро извлечь теплою, около 40⁰, водою и оставить фильтратъ стоять 1—2 часа. При болѣе продолжительномъ дѣйствіи воды на порошокъ, главное количество вещества остается нераствореннымъ съ порошкомъ.

Составъ рамнина непостояненъ и иногда близокъ къ составу гликозида. То, что рамнинъ представляетъ гликозидъ, содержащій на одну частицу сахара меньше, чѣмъ ксанторамнинъ, какъ это нашель Schützenberger, Liebermann и Hörmann считаютъ не доказаннымъ. Полученный ими рамнинъ представлялъ всегда смѣсь нѣсколькихъ веществъ, сполна растворимыхъ въ водѣ, но только отчасти въ эфирѣ. Очистка вещества очень затруднительна, такъ какъ при перекристаллизаци изъ уксусной кислоты оно превращается въ большей части въ рамнетинъ.

Попытки получить рамнинъ изъ растворовъ чистаго ксанторамнина прибавленіемъ воднаго извлеченія ягодъ были неуспѣшны. Небольшія количества извлеченія не дѣйствовали, при прибавленіи же большихъ нельзя было рѣшить, откуда происходитъ образованіе осадка изъ ксанторамнина или изъ прибавленнаго извлеченія.

Вещество Lieb. и Hörm. не было приготовлено въ чистомъ видѣ и потому не было анализировано, но было установлено только, что рамнинъ представляетъ собою гликозидъ, или содержитъ гликозидъ, дающій при расщепленіи сѣрною кислотою рамнетинъ и изодульцитъ.

По мнѣнію Lieb. и Hörm. весьма вѣроятно, что всѣ нерастворимыя вещества, полученные разными изслѣдователями изъ водныхъ отваровъ ягодъ и содержавшія менѣе 61⁰/₀ углерода, представляли собою смѣсь рамнетина и рамнегина. Рамнинъ не находится готовымъ въ ягодахъ, а образуется подъ вліяніемъ фермента изъ какого то гликозида; самъ рамнинъ—также гликозидъ, но иного состава, чѣмъ ксанторамнинъ.

Изучая сахаръ, образующійся при расщепленіи ксанторамнина, Lieb. и Hörm. удалось получить его въ кристаллическомъ видѣ и установить его идентичность съ изодульцитомъ, полученнымъ раньше Hlasiwetz'омъ и Pfaundler'омъ при расщепленіи кверцитрина. Они называли его рамнодульцитомъ; теперь же сахаръ кверцитрина и ксанторамнина извѣстенъ больше подъ наз-

16829 64635

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

ваніемъ рамнозы. Рамнодульцитъ Lieb. и Hörm. во многомъ отличался отъ рамнегин-сахара Schützenberger'a. Такъ, послѣдній не кристаллизовался и имѣлъ большее вращеніе ($[a]_D = +17.8^{\circ}$), чѣмъ рамнодульцитъ ($+8.07^{\circ}$). Несмотря на это, Lieb. и Hörm. считаютъ свой ксанторамнинъ идентичнымъ съ α -рамнегиномъ Schützenberger'a.

Различіе сахаровъ они объясняютъ меньшею чистотою, большее же вращеніе рамнегин-сахара—примѣсью сильнѣе вращающаго сахара изъ тѣхъ гликозидовъ, которые, по ихъ опытамъ, остаются въ послѣднемъ маточномъ щелоку послѣ выдѣленія ксанторамнина.

Изъ послѣднихъ, въ сходныхъ условіяхъ, Schützenberger'омъ былъ выдѣленъ β -рамнегинъ, гликозидъ, который даетъ при расщепленіи β -рамнетинъ, отличающійся большею растворимостью въ спиртѣ. По Lieb. и Hörm. при отгонкѣ спирта изъ не кристаллизующихся больше маточныхъ щелоковъ остается довольно большое количество вещества. Судя по растворимости въ водѣ и по отношенію къ сѣрной кислотѣ, этотъ остатокъ состоялъ также изъ гликозидовъ, которые имъ не удалось получить въ чистомъ видѣ. Сахаръ, образующійся при расщепленіи ихъ кислотами, былъ также очень загрязненъ, онъ имѣлъ видъ темнаго сиропа и трудно кристаллизовался; сиропъ медленно бродилъ съ дрожжами. Имъ удалось доказать, что сиропъ состоитъ въ большей своей части также изъ изодульцита; при выкристаллизовываніи послѣдняго остается около $\frac{1}{4}$ не кристаллизующагося сиропа.

Красящее вещество, образующееся при расщепленіи этого гликозида, Lieb. и Hörm. нашли также болѣе растворимымъ въ спиртѣ и ледяной уксусной кислотѣ, чѣмъ рамнетинъ; оно даже въ подкисленной водѣ не можетъ считаться нерастворимымъ. Кипяченіемъ со спиртомъ и животнымъ углемъ имъ удалось получить изъ бурога вещества немного лимонно-желтыхъ и даже почти безцвѣтныхъ кристалловъ, но они ближе ихъ не изслѣдовали.

Поэтому Lieb. и Hörm. считаютъ присутствіе въ ягодахъ β -рамнегина еще не установленнымъ.

На основаніи своихъ изслѣдованій Lieb. и Hörm. совершенно отрицаютъ идентичность ксанторамнина и рамнетина съ кверцитриномъ и кверцетиномъ.

Вопросъ объ идентичности обоихъ красящихъ веществъ и, слѣдовательно, ихъ гликозидовъ былъ окончательно рѣшенъ,

также въ отрицательномъ смыслѣ, Herzig'омъ ¹⁾ доказавшимъ, что рамнетинъ есть метильное производное кверцетина и можетъ быть превращенъ въ кверцетинъ кипяченіемъ съ іодистоводородною кислотою.

Позже Herzig'омъ ²⁾ для кверцетина была установлена формула $C_{15}H_{10}O_7$, а для рамнетина $C_{15}H_9O_6 \cdot OCH_3$, при чемъ рамнетинъ является метиловымъ эфиромъ кверцетина.

Желая приготовить рамнетинъ расщепленіемъ ксанторамнина, Herzig ³⁾ попытался получить послѣдній изъ ягодъ по способу Lieb. и Hörm., но натолкнулся на неожиданныя затрудненія, и ему долго не удавалось получить чистый ксанторамнинъ. Хотя Herzig строго придерживался предписаній Lieb. Hörm., но гликозидъ получался некристаллизующимся и кромѣ того почти совершенно нерастворимымъ въ холодномъ спиртѣ. Расщепивъ этотъ гликозидъ и изслѣдовавъ продуктъ расщепленія, Herzig нашель, что онъ по своимъ свойствамъ отличается отъ рамнетина. Изученіемъ продуктовъ ацетилированія этого вещества Herzig'у удалось выяснитъ, что вещество, полученное при расщепленіи его гликозида, состоитъ изъ кверцетина и рамнетина, представляя собою двойное молекулярное соединеніе. Что здѣсь не смѣсь обоихъ, вытекаетъ изъ того, что ацетильное производное его имѣетъ постоянную температуру плавленія 169° . Расщепивъ ацетильное производное и обрабатывая вновь полученное красящее вещество спиртомъ удалось раздѣлить его на трудно въ немъ растворимый рамнетинъ и легко растворимый кверцетинъ.

Herzig приготовилъ также это двойное соединеніе искусственно изъ обоихъ веществъ, но его ацетильное производное отличалось болѣе легкой разлагаемостью, такъ какъ при двукратной кристаллизаціи температура плавленія повысилась на 3° , тогда какъ при естественномъ продуктѣ измѣненія температуры плавленія при кристаллизаціи вещества не наблюдалось.

Изъ другихъ сортовъ ягодъ Herzig'у удавалось въ тѣхъ же условіяхъ получить довольно легко кристаллизующійся ксанторамнинъ. Изъ этихъ данныхъ вытекаетъ, что одни изъ ягодъ содержатъ ксанторамнинъ, другія же двойное молекулярное сос-

1) Wien ak. Ber. 97, II b, 520, (1888).

2) " " " 100, II b, 198, (1891).

3) " " " 98, II b, 538, (1889).

динение гликозидовъ кверцетина и рамнетина. Этотъ послѣдній гликозидъ Herzig предлагаетъ называть рамниномъ ¹⁾.

По мнѣнію Herzig'a β -рамнетинъ Schützenberger'a, получающійся при расщепленіи гликозида β -рамнегина и отличающійся отъ α -рамнетина болѣе легкою растворимостью въ спиртѣ, представляетъ собою кверцетинъ.

Herzig не даетъ точнаго указанія съ ягодами какого вида Rhamnus онъ велъ изслѣдованіе, онъ только говоритъ, что два сорта ягодъ, не давшихъ ему кристаллическаго ксанторамнина, по опредѣленію Molisch'a, ничѣмъ не отличались въ ботаническомъ смыслѣ отъ изслѣдованныхъ раньше.

Въ виду того, что выдѣленіе некристаллизующагося гликозида никѣмъ раньше не наблюдалось при извлеченіи ягодъ Rh. infectoriae и tinctoriae, можно думать, что къ такимъ принадлежали и ягоды, дававшія у Herzig'a кристаллизующійся гликозидъ. Ягоды же, изъ которыхъ Herzig получалъ некристаллизующійся гликозидъ, скорѣе всего должны были быть отъ Rh. catharticae, такъ какъ изъ нихъ никому еще не удавалось выдѣлить кристаллическаго ксанторамнина. Если это такъ, то наблюдениемъ Herzig'a доказывається присутствіе въ ягодахъ Rh. catharticae кверцетина и рамнетина.

Кромѣ выше приведенныхъ соединеній Perkin'y и Geldard'y ²⁾ удалось при очисткѣ продажнаго рамнетина, полученнаго изъ персидскихъ ягодъ (Rh. infectoriae, и tinctoriae и др.) открыть въ немъ новое вещество рамназинъ, который по ихъ изслѣдованію оказался ди-метил-кверцетиномъ $C_{15}H_8O_5(OCH_3)_2$, и слѣды кверцетина.

Эти вещества они выдѣлили и непосредственно изъ ягодъ. Для этого измельченныя ягоды опускались въ колленкоровомъ мѣшкѣ въ воду 40°. Полученное оранжево-бурое извлеченіе скоро давало желтый осадокъ. Извлечениемъ этого осадка горячимъ толуоломъ былъ полученъ рамназинъ, кристаллизующійся въ желтыхъ иглахъ, плавящихся при 214—5°. Нерастворимый въ толуолѣ остатокъ при перекристаллизациі изъ горячаго спирта далъ рамнетинъ, а изъ маточныхъ щелоковъ было получено очень мало кверцетина.

¹⁾ Это предложеніе Herzig'a должно быть признано неудачнымъ, такъ какъ въ работахъ Schützenberger'a и Lieb, Hörm. уже раньше названъ рамниномъ гликозидъ, произвольно осаждающійся изъ водныхъ извлеченій ягодъ и отличающійся наоборотъ малою растворимостью.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 496, (1895).

Водное извлеченіе, изъ котораго при ферментациі осѣла смѣсь рамназина и рамнетина съ небольшимъ количествомъ кверцетина было прокипячено съ сѣрною кислотой. Образовавшійся при охлажденіи осадокъ послѣ соотвѣтствующей очистки оказался кверцетиномъ, котораго здѣсь получалось значительное количество.

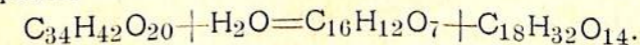
Эти данныя, по Perkin'y и Geldard'y, показываютъ, что ксанторамнинъ и неизвѣстный гликозидъ рамназина легко разлагаются въ водномъ растворѣ при 40°, присутствующими въ ягодахъ ферментами; но ферментъ оказываетъ мало вліянія на гликозидъ кверцетина, который также долженъ быть въ ягодахъ.

Perkin и Geldard въ свою очередь раздѣляютъ мнѣніе Herzig'a, что β -рамнетинъ Schützenberger'a представляетъ собою кверцетинъ.

Lieb. и Hörm., выдѣливъ изъ сиропа, полученнаго при расщепленіи ксанторамнина, рамнозу (рамнодульцитъ) и не изслѣдовавъ достаточно сиропа, установили для гликозида составъ изъ рамнетина и рамнозы. Данныя же Schützenberger'a, что сахаръ ксанторамнина вращаетъ вправо почти вдвое сильнѣе, чѣмъ выдѣленная ими рамноза, они приписывали недостаточной чистотѣ его сахара.

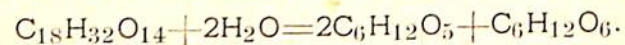
Въ 1889 г. Ch. и G. Tanret ¹⁾ вновь обратили вниманіе на это свойство сахара ксанторамнина и доказали ошибочность заключенія Lieb. и Hörm.

Они замѣтили, что сахаръ ксанторамнина вращаетъ поляризованный лучъ на +30°, тогда какъ рамноза имѣетъ удѣльное вращеніе всего +9°, при чемъ вращательная способность сиропа, получающагося при расщепленіи гликозида, усиливается при выкристаллизовываніи изъ него рамнозы. Зиключивъ о присутствіи, кромѣ рамнозы, другаго сахара, они изслѣдовали сиропъ, и обработкой его абсолютнымъ спиртомъ выдѣлили нерастворимую въ послѣднемъ галактозу и показали, что при расщепленіи кислотами рамноксантинъ даетъ 2 молекулы рамнозы и 1 мол. галактозы. Примѣнивъ для расщепленія содержащійся въ ягодахъ ферментъ, имъ удалось расщепить ксанторамнинъ на рамнетинъ и сахаръ, который они назвали рамнинозой. Расщепленіе ферментомъ можно выразить уравненіемъ:



¹⁾ Bull. soc. chim. 21, 1065, 1073, (1899).

Рамниноза въ свою очередь расщепляется кислотами на 2 мол. рамнозы и 1 мол. галактозы:



Для получения фермента они быстро извлекали холодной водою измельченныя авиньонскія ягоды и вливали колатуру въ двойное количество 80% спирта. Образующійся при этомъ аморфный осадокъ, легко растворяющійся въ водѣ, они принимали за ферментъ, названный ими рамниназой.

На присутствіе въ ягодахъ фермента, дѣйствующаго, какъ можно было видѣть изъ предыдущаго, на гликозидъ, было обращено уже давно вниманіе многими изслѣдователями. Гистологическое изслѣдованіе ягодъ, произведенное Marshal Ward и Dunlop¹⁾ въ 1887 г., показало, что ферментъ находится только въ швѣ плода, въ особыхъ паренхиматическихъ клѣткахъ, заполненныхъ блестящимъ, масло-образнымъ, безвѣтнымъ веществомъ, съ двумя, тремя вакуолями, въ которыхъ можно было различить блестящія зернышки.

Одновременно съ Ch. и G. Tanret, но независимо отъ нихъ, присутствіе галактозы въ ксанторамнинѣ, въ количествѣ 1 мол. на 2 мол. рамнозы, доказали также Votocek и Fric²⁾. Они опредѣлили количество рамнозы въ гликозидѣ по количеству метилфурфурола, образующагося при кипяченіи ксанторамнина съ 12% соляною кислотою, а галактозу опредѣлили въ сиропѣ, полученномъ при расщепленіи гликозида сѣрною кислотою, по т⁰ пл. ея осазона и по образованію слизиевой кислоты при окисленіи.

Въ той же работѣ Ch. и G. Tanret сдѣлали интересное наблюденіе, что ксанторамнинъ расщепляется при продолжительномъ нагрѣваніи его воднаго раствора при 50°. Часовъ черезъ 5 растворъ ксанторамнина начинаетъ мутиться, и изъ раствора медленно осаждаются кристаллическій осадокъ, блѣдно-желтаго цвѣта, по виду и составу рѣзко отличающійся отъ осадка, образующагося при расщепленіи рамниназой.

Это вещество—новый гликозидъ, составъ котораго очень близокъ къ составу ксанторамнина, но онъ даетъ при гидролизѣ больше рамнозы. Ферментъ—рамниназа оказался на этотъ гликозидъ не дѣйствующимъ.

1) Green-Windisch. Die Enzyme. 1901 г. стр. 159.

2) Chem. Centralb. 1900, II, 1180.

Что касается раствора, изъ котораго былъ выдѣленъ нерастворимый гликозидъ, то оказалось, что онъ сахара не содержитъ, но оставшійся въ немъ ксанторамнинъ сдѣлался болѣе растворимымъ и болѣе сильно вращающимъ поляризованный лучъ чѣмъ онъ былъ первоначально ($\alpha_D = +5^\circ$ вмѣсто $+3,5^\circ$).

Въ своемъ наблюденіи Ch. и G. Tanret видятъ подтвержденіе данныхъ Schützenberger'a о существованіи въ ягодахъ двухъ гликозидовъ α и β -ксанторамниновъ (по Schützenberger'у рамнегиновъ), различающихся растворимостью и можетъ быть составомъ.

Болѣе растворимый β -ксанторамнинъ подъ вліяніемъ воды не давалъ нерастворимаго продукта, на основаніи этого Ch. и G. Tanret считаютъ, что дѣйствіе воды и есть именно то дѣйствіе, которое, при отдѣленіи вышеуказаннаго нерастворимаго гликозида, превращаетъ обыкновенный или α -ксанторамнинъ въ болѣе легко растворимый β -ксанторамнинъ, который они предлагаютъ называть ксанторамнеиномъ. Къ сожалѣнію авторы не изслѣдовали ихъ интереснаго наблюденія подробнѣе.

Наблюденіе Ch. и G. Tanret напоминаетъ собою такое Lefort'a о легкомъ превращеніи растворимаго рамнегина въ нерастворимый рамнинъ, того же состава, и безъ отщепленія сахара.

Возможно, что рамнинъ Lefort'a выдѣляющійся изъ отваровъ, полученныхъ кипяченіемъ ягодъ съ водою, и представляетъ собою нерастворимый гликозидъ Tanret въ смѣси съ рамнетиномъ.

На основаніи приводимыхъ работъ въ красильныхъ ягодахъ (Rh. infectoria и tinctoria) находится: кверцетинъ, рамназинъ и рамнетинъ, послѣдній въ видѣ гликозида ксанторамнина, гликозиды же первыхъ двухъ не выдѣлены; гликозиды ксанторамнинъ и рамнинъ мало изслѣдованы.

Сравнивая съ этими желтыми красящими веществами рамнинъ, полученный изъ ягодъ Rh. catharticae Fleury, также Binswanger'омъ, Winkler'омъ и Lefort'омъ, и свойства рамнокатартина и рамно-дубильной кислоты, можно было бы ожидать и въ ягодахъ Rh. catharticae присутствіе тѣхъ же желтыхъ красящихъ веществъ. Это оправдывалось бы также ботаническимъ родствомъ растений и тѣмъ, что ягоды Rh. catharticae примѣнялись нѣдвѣтъ съ другими для красильныхъ цѣлей.

Въ нѣкоторыхъ руководствахъ такъ и принималось ¹⁾. Е. Schmidt ²⁾ прямо указываетъ, что ксанторамнинъ содержится въ ягодахъ *Rh. catharticae*.

Въ такомъ же неопредѣленномъ положеніи оставался и вопросъ о веществахъ, обуславливающихъ слабительное дѣйствіе ягодъ. Катартинъ Hubert'a и ксанторамнинъ Binswanger'a и Winkler'a, считавшіеся ими носителями слабительнаго дѣйствія ягодъ, представляли собою, повидимому, смѣсь желтыхъ красящихъ веществъ.

Только въ 1898 г. Tschirsch ³⁾ нашелъ, что ягоды *Rh. catharticae* наравнѣ съ другими растительными слабительными (ревень, сенна, кора ломкой и американской крушины и др.), даютъ реакцію Bornträger'a на алое. Изучая эту реакцію, онъ установилъ, что она является характерною для эмодина, хризофановой кислоты и вообще для окси-метил-антрахиноновъ и для веществъ, легко ихъ образующихъ при расщепленіи въ условіяхъ реакціи ⁴⁾.

Такимъ образомъ было получено первое указаніе на природу веществъ, присутствующихъ въ ягодахъ и сообщающихъ послѣднимъ слабительныя свойства. Это указаніе было позже подтверждено Tschirsch'омъ и Polacco, открытіемъ въ ягодахъ эмодина въ работѣ приводимой ниже и начатой въ томъ же году.

Въ предварительномъ сообщеніи ⁴⁾ они приводили также, что ими выдѣленъ изъ ягодъ и ксанторамнинъ. Но въ законченной работѣ ⁵⁾, въ примѣчаніи, Tschirsch ⁶⁾ указывалъ, что выдѣленное ими раньше вещество было ошибочно принято за ксанторамнинъ; оно оказалось нижеописаннымъ рамноцитриномъ.

Въ этой работѣ Tschirsch и Polacco подвергали изслѣдованію сухія ягоды *Rhamni catharticae* въ количествѣ 3 кило. Ягоды извлекались водой и водная вытяжка обрабатывалась этиловымъ эфиромъ, эфиръ отгонялся и сухой остатокъ кристаллизовался изъ спирта. Вначалѣ, при охлажденіи спиртнаго раствора вы-

¹⁾ Н. Rupe. Die Chemie der natürl. Farbstoffe стр. 35.

²⁾ Ausförl. Lehrbuch. der. pharm. Chemie., 4 Aufl., стр. 1733.

³⁾ Ber. pharm. Ges. 8, 182, (1898).

⁴⁾ Jahresb. Pharm. 1898, 40.

⁵⁾ R. Polacco. Studien über Rhamnus cathart. Dissert. Bern. 1900 г. и Tschirsch и Polacco Arch. d. Pharm. 238, 459, (1900).

⁶⁾ Arch. стр. 460.

дѣляется золотисто-желтое кристаллическое вещество, названное ими рамноцитриномъ, а изъ маточныхъ щелоковъ, послѣ отгонки спирта до суха и обработки сухаго остатка горячимъ толуоломъ, были выдѣлены два другихъ вещества: одно—желтое, нерастворимое въ толуолѣ—рамнолютинъ, а другое оранжевое растворимое въ немъ—рамнохризинъ.

Водное извлеченіе ягодъ, послѣ обработки его эфиромъ, кипятилось долго съ разведенной сѣрной кислотой и опять извлекалось эфиромъ. При перекристаллизациі изъ алкоголя остатка послѣ отгонки эфира было получено Т. Р., кромѣ рамноцитрина, новое вещество, осаждающееся изъ раствора быстрѣе и въ видѣ порошка, которое онъ назвалъ β -рамноцитриномъ.

Послѣ извлеченія эфиромъ водная жидкость освобождалась отъ сѣрной кислоты углекислымъ баріемъ и испарялась. При этомъ получился зелено-бурый сиропъ сначала сладкаго, а затѣмъ царапающаго и горькаго вкуса. Изъ сиропа Т. и Р. не удалось получить сахара въ кристаллахъ.

Остатки ягодъ, извлеченныхъ уже водой, обрабатывались 10% воднымъ растворомъ амміака. Вытяжки при подкисленіи соляной кислотой дали осадокъ, изъ котораго извлеченіемъ алкоголемъ и путемъ довольно сложной очистки былъ полученъ эмодинъ въ количествѣ около 0,15 грм. изъ 3 К. ягодъ. При извлеченіи алкоголемъ остается темная масса, растворимая только въ щелокахъ—рамнонигринъ. При извлеченіи амміакомъ получались въ небольшомъ количествѣ также вышеупомянутыя желтыя красящія вещества.

Отдѣльная проба ягодъ изслѣдовалась Т. и Р. спеціально на гликозидъ по Liebermann'у и Hörmann'у. Для этого ягоды извлекались при кипяченіи 85% алкоголемъ и извлеченія оставались для кристаллизациі, но по истеченіи мѣсяца кристалловъ не получилось.

Въ другомъ опытѣ Т. и Р. извлекали алкоголемъ ягоды, обработанныя уже водой, алкоголь отгоняли, а сухой остатокъ извлекали послѣдовательно петрольнымъ эфиромъ, ацетономъ, и алкоголемъ, но и здѣсь получился рамноцитринъ и рамнолютинъ, а также жиръ, пектинъ, бѣлокъ и камедистыя вещества.

Такимъ образомъ Tschirsch'омъ и Polacco въ ягодахъ *Rh. catharticae* найдены:

Рамноцитринъ и Рамнолютинъ въ большомъ количествѣ, Рамнохризинъ (немного),	}	Всѣ три представ- ляютъ собою жел- тыя красящія ве- щества.
--	---	--

Эмодинъ—вещество дѣйствующее слабительно.

Затѣмъ: аморфный сахаръ, пектинъ и камедистыя вещества, горькія вещества, хлорофиллъ, жиръ и не изслѣдованное химически фіолетовое красящее вещество, находящееся въ эпидермисѣ.

Полученіе β -рамноцитрина при кипяченіи воднаго извлеченія съ кислотами и микроскопическое изслѣдованіе ягодъ даетъ основаніе Tschirch'у и Polacco предполагать въ ягодахъ присутствіе и другихъ не выдѣленныхъ ими глюкозидовъ.

По опытамъ Т. и Р. желтыя красящія вещества, содержащіяся, по ихъ изслѣдованію, въ ягодахъ крушины, не дѣйствуютъ слабительно. Такимъ дѣйствіемъ обладаетъ только эмодинъ въ дозахъ 0,1 грм. Но при изслѣдованіи имъ удалось получить только 0,15 грм. изъ 3 К. ягодъ. Это странное обстоятельство Т. и Р. объясняютъ тѣмъ, что эмодинъ при извлеченіи ягодъ амміакомъ легко превращается въ нигринъ. Дѣйствіе же ягодъ обуславливается легко разлагающимся глюкозидомъ эмодина.

Въ виду того, что выдѣленные Т. и Р. желтыя красящія вещества ни кѣмъ раньше не были получены и описаны—привожу ихъ болѣе подробное описаніе.

Рамноцитринъ Tschirch'a и Polacco ¹⁾ представляетъ собою золотисто-желтыя мелкія иголки нерастворимыя въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ и бензолѣ на холоду, и растворимыя въ горячемъ спиртѣ въ количествѣ 0,5%, легче въ ацетонѣ и уксусной кислотѣ. Крѣпкая сѣрная кислота легко растворяетъ рамноцитринъ, растворъ этотъ желтаго цвѣта съ зеленой флуоресценціей, замѣтной при разбавленіи 1:1000000; растворы щелочей и амміака растворяютъ его, окрашиваясь въ желтый цвѣтъ со слабой флуоресценціей, изъ щелочныхъ растворовъ рамноцитринъ осаждается кислотами. Въ алкогольномъ растворѣ даетъ осадки: съ уксуснокислымъ свинцомъ—оранжевый, съ уксуснокислою мѣдью—желто-бурый съ ѣдкимъ баритомъ грязно-зеленый, съ хлорнымъ желѣзомъ даетъ темно-зеленое окрашиваніе. Редуцируетъ Фелингову жидкость и амміачный растворъ азотно-серебряной соли при нагрѣваніи. Плавится при 221°C и возгоняется въ желтыхъ иголочкахъ съ той же температурой плавленія.

¹⁾ L. c.

Перекристаллизованный изъ спирта теряетъ при нагрѣваніи до 120° 3 молекулы кристаллизационнаго спирта, высушенный при 150°C. содержалъ въ среднемъ изъ трехъ анализовъ:

Высчитано для $C_{13}H_{10}O_5$:

C—63,52%	63,91%
H—4,17%	4,07%

При ацетилированіи съ уксуснымъ ангидридомъ и уксусно-натріевой солью рамноцитринъ образуетъ бѣлые, съ желтоватымъ оттѣнкомъ игольчатые кристаллы, плавящіяся при 199—200°C три-ацетил-рамноцитрина:

Анализъ его въ среднемъ: Высчитано для $C_{13}H_7O_5[CH_3CO]_3$:

C—61,10%	61,29%
H—4,13%	4,30%

Опредѣленіе CH_3O по Zeisel'ю дало отрицательные результаты. Послѣ 10 часоваго кипяченія алкогольнаго раствора съ цинкомъ и соляною кислотою получился неизмѣненный рамноцитринъ.

Девять опредѣленій молекулярнаго вѣса въ ацетонѣ по повышенію темп. кипѣнія дали сильно различающіяся цифры: 94—272. Изъ этого Т. и Р. выводятъ заключеніе, что молекула рамноцитрина не можетъ быть удвоена. Для формулы $C_{13}H_{10}O_5$ высчитано 246.

На основаніи способности рамноцитрина флуоресцировать Tschirch и Polacco считаютъ его производнымъ флуорона или ксантона.

Съ рамноцитриномъ очень сходенъ β -рамноцитринъ, полученный изъ прокипяченной съ сѣрною кислотою водной вытяжки ягодъ, послѣ извлеченія ея эфиромъ. Это вещество имѣетъ тотъ же элементарный составъ $C_{13}H_{10}O_5$, отличается же отъ рамноцитрина главнымъ образомъ, темп. пл. (плавится выше 260°C), и свойствами ацетильнаго производнаго. Ацетил- β -рамноцитринъ плавится при 190—1°C и представляетъ собою не три, а ди-ацетильное производное.

При кипяченіи съ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали въ продуктахъ расщепленія былъ доказанъ флороглюцинъ.

Въ ягодахъ другихъ видовъ Rh. (infectoria, tinctoria и др.) содержится глюкозидъ ксанторамнинъ и при кипяченіи ихъ водныхъ извлеченій съ кислотами выдѣляется продуктъ расщепленія этого глюкозида—рамнетинъ. По аналогіи Tschirch и Polacco ожидали и въ ягодахъ колючей крушины рамнетинъ. Но опредѣле-

ніе по Zeisel'ю присутствія метоксильной группы CH_3O , характерной для рамнетина, дало отрицательные результаты.

Отсюда они выводятъ заключеніе, что рамнетина въ ягодахъ колючей крушины нѣтъ.

Второе желтое вещество, выдѣленное изъ ягодъ *Rh. cathart.* —рамнолютинъ представляетъ канареечно-желтаго цвѣта мелкія иголки, кристаллизующіяся изъ спирта при разбавленіи водою, не растворимы въ водѣ, бензолѣ, толуолѣ и легко растворяются въ спиртѣ, эфирѣ, ацетонѣ и въ растворахъ ѣдкихъ щелочей—оранжево-желтымъ цвѣтомъ. Желтый растворъ рамнолютина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ обладаетъ сильной зеленой флуоресценціей, замѣтной при разбавленіи 1—5,000,000.

Спиртнй растворъ рамнолютина окрашивается отъ хлорнаго желѣза въ зелено-черный цвѣтъ и даетъ осадки съ уксусно-кислымъ свинцомъ—оранжево-красный и съ уксусно-кислою мѣдью—грязно-зеленый, съ баритовою водою—оранжево-желтый. Сильно редуцируетъ Фелингову жидкость и амміачный растворъ серебра. Плавится выше 260°C .

Высушенный при 150°C содержитъ въ среднемъ изъ пяти анализовъ Polacco:

Высчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$:

C—62,96 ⁰ / ₀	62,93 ⁰ / ₀
H—3,50 ⁰ / ₀	3,49 ⁰ / ₀

При кипяченіи съ уксуснымъ ангидридомъ и уксусно-натріевою солью онъ легко ацетируется, образуя тетра-ацетил-рамнолютинъ—бѣлыя иголки; клявщіеся при $182—3^\circ\text{C}$. Число ацетильныхъ группъ, вступившихъ въ частицу рамнолютина высчитано на основаніи результатовъ анилиза:

Въ среднемъ: Высчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_2(\text{CH}_3\text{CO})_4$

C—60,53 ⁰ / ₀	60,97 ⁰ / ₀
H—3,66 ⁰ / ₀	3,96 ⁰ / ₀

По Tschirch'у и Polacco рамнолютинъ можетъ быть разсматриваемъ какъ изомеръ уже извѣстныхъ производныхъ флавола—лутеолина и физетина, имѣющихъ строеніе тетра-окси- α -фенил-бензо-пирона.

Рамнохризинъ, выдѣленный въ ничтожномъ количествѣ, кристаллизуется изъ алкоголя въ оранжево-желтыхъ иглахъ, плавящихся при $225—6^\circ\text{C}$. За исключеніемъ болѣе легкой растворимости въ толуолѣ, рамнохризинъ во всѣхъ свойствахъ очень схо-

денъ съ рамнолютиномъ. Въ виду небольшого количества вещества Т. и Р. произведенъ только одинъ анализъ и найдено было:

Высчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$

C—55,35 ⁰ / ₀	55,71 ⁰ / ₀
H—3,96 ⁰ / ₀	4,28 ⁰ / ₀

Tschirch и Polacco разсматриваютъ его какъ продуктъ окисленія рамноцитрина. Подтверженіемъ этому служило то, что изслѣдованныя ими ягоды, пролежавшія 20 лѣтъ, содержали ничтожное количество рамноцитрина и много оранжево-окрашеннаго вещества. Старыя ягоды содержали наибольшее количество рамнолютина.

Эмодинъ выдѣленный изъ ягодъ оказался тождественнымъ съ франгула-эмодиномъ, полученнымъ изъ коры ломкой крушины, съ темп. пл. $254—5^\circ$, и анализъ его отвѣчаетъ формулѣ эмодаина: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Для продукта измѣненія эмодаина и его гликозидовъ—нигрина, Tschirch и Polacco формулы не даютъ, по элементарному анализу онъ содержитъ:

C—56,22 ⁰ / ₀	56,25 ⁰ / ₀
H—5,30 ⁰ / ₀	5,39 ⁰ / ₀

Какъ видно изъ приведенныхъ данныхъ работы Tschirch'a и Polacco, ими были выдѣлены изъ ягодъ колючей крушины вещества совершенно новыя, не встрѣчающіяся въ ягодахъ другихъ видовъ *Rhamnus*, и совсѣмъ не найдены вещества, характерныя для послѣднихъ.

Помимо этого, сдѣланные мною въ лабораторіи опыты полученія нѣкоторыхъ изъ веществъ, выдѣленныхъ Tschirch'омъ и Polacco, показали, что, за исключеніемъ эмодаина, всѣ описанныя ими соединенія не содержатся въ подвергавшихся изслѣдованію ягодахъ.

Въ виду этого, по предложенію лаборанта фармацевтической лабораторіи Харьковскаго Университета Н. А. Валяшко и подъ его руководствомъ, мною было предпринято новое изслѣдованіе ягодъ колючей крушины.

Общій ходъ изслѣдованія ягодъ колючей крушины и способы выдѣленія содержащихся въ нихъ веществъ.

Для изслѣдованія служили ягоды, полученныя по особому заказу изъ склада лѣкарственныхъ растений г-жи Бѣлявской въ г. Лубны, Полтавской губ., сбора того же года, и ягоды, взятыя отдѣльными порціями, въ разное время, изъ склада Русскаго Общества торговли аптекарскими товарами въ Харьковѣ.

Общее количество ягодъ, употребленныхъ для изслѣдованія, достигаетъ 40 К.

Какъ будетъ видно изъ дальнѣйшаго изложенія, ягоды слабительной крушины содержатъ большое число составныхъ частей, при томъ нѣкоторыя изъ нихъ очень сходны между собою по своимъ свойствамъ. Это обстоятельство сильно затрудняетъ выдѣленіе составныхъ частей въ достаточномъ количествѣ и достаточной чистотѣ и было причиною громадной затраты труда и матеріала на выработку наиболѣе удовлетворительныхъ, при данныхъ условіяхъ, методовъ ихъ выдѣленія. Всѣ испробованные въ продолженіи работы, затянувшей болѣе трехъ лѣтъ, способы нѣтъ возможности и не представляетъ интереса описывать. Поэтому мною будутъ описаны способы въ томъ видѣ, какъ они выработались послѣ многократнаго ихъ примѣненія.

Для полученія удобнѣе сравнимыхъ результатовъ былъ примѣненъ прежде всего способъ, разработанный Tschirch'омъ и Rolasso, съ нѣкоторыми только, оказавшимися необходимыми, измѣненіями.

А. Извлеченіе ягодъ водою и изслѣдованіе водной жидкости.

Крупный порошокъ ягодъ настаивался съ водою въ теченіе 24 часовъ и затѣмъ водное извлеченіе отдѣлялось отъ ягодъ при помощи пресса, жмыхи вновь смачивались водою, настаивались и вторично отжимались. Такая обработка повторялась 4 раза, пока вода почти ничего не извлекала и окрашивалась только въ слабо-желтый цвѣтъ.

Водная вытяжка, процеженная черезъ холстъ, была темно-бураго цвѣта, кислой реакціи, противнаго вкуса, своеобразнаго запаха; отъ кислотъ окрашивается въ красный цвѣтъ, отъ щелочей въ интенсивно бурый.

Вытяжка эта взбалтывалась съ пятернымъ количествомъ этилового эфира, эфирный слой, послѣ нѣкотораго настаиванія и частаго взбалтыванія смѣси, удалялся сифономъ, а водная жидкость вновь обрабатывалась эфиромъ.

Несмотря на неудобства, съ которыми была сопряжена отгонка большихъ количествъ эфира—отсутствіе отдѣльнаго помещенія и проч.—извлеченіе водной вытяжки эфиромъ продолжалось 3 мѣсяца, и все таки полнаго извлеченія достигнуть не удалось: налитая новая порція эфира каждый разъ окрашивалась въ ярко-желтый цвѣтъ, вначалѣ быстро, а подъ конецъ медленнѣе.

При отгонкѣ эфира изъ собранныхъ извлеченій въ колбѣ получался остатокъ, по краямъ, выше дна—ярко-желтаго цвѣта, а нѣсколько ниже и на днѣ оранжево-бураго. Высушенный при 30—40°C. онъ обрабатывался нѣсколько разъ петрольнымъ эфиромъ для удаленія жирнаго масла. Петрольный эфиръ окрашенный при этомъ въ зеленовато-бурый цвѣтъ, былъ отогнанъ до не большаго остатка, а послѣдній оставлялся въ кристаллизационной чашкѣ для произвольнаго испаренія. Въ чашкѣ осталось жирное масло и небольшое количество безцвѣтныхъ кристалловъ, осѣвшихъ на дно чашки. Жирное масло было изслѣдовано отдѣльно ¹⁾, а кристаллы въ виду ничтожнаго количества изслѣдованію не подвергались.

Обработанный петрольнымъ эфиромъ и не растворившійся въ немъ остатокъ растворялся въ большомъ количествѣ горячаго спирта; изъ спиртнаго раствора при охлажденіи, въ первыхъ же порціяхъ, выдѣляются мелкіе, блестящіе, золотисто-желтые кристаллы вещества, названнаго мною рамноксантиномъ ²⁾ (рамно-

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. XXXVIII, 144, (1906).

²⁾ Въ 1853 г. Buchner (Ann. 87, 218) выдѣлил изъ коры и сѣмянъ Rh. cathartica и описалъ подъ именемъ рамноксантина вещество очень сходное съ полученнымъ мною. Въ виду того, что это вещество легче всего получается изъ ягодъ, можно, съ большою долею вѣроятности, предполагать, что именно оно было получено Buchner'омъ. Рамноксантинъ тогда же былъ выдѣленъ Buchner'омъ изъ коры Rh. frangula и еще раньше Binswanger'омъ и названъ позже Casselmann'омъ франгулиномъ. Мое вещество во многихъ свойствахъ сходно съ франгулиномъ, какъ это будетъ показано дальшѣ.

цитринъ (?) Tschirch'a и Polacco); такой же осадокъ образовался и при сгущеніи до половины спиртнаго раствора.

По удаленіи рамноксантина фильтратъ былъ выпаренъ до суха и остатокъ извлекался горячимъ толуоломъ. При такой обработкѣ остатка Т. и Р. получили изъ него рамнолютинъ—не растворимый въ толуолѣ, и рамнохризинъ, растворимый въ немъ. Мною же были выдѣлены изъ толуоловаго раствора—эмодинъ и небольшое количество кверцетина, изъ нерастворимаго въ толуолѣ остатка рамнетинъ и бурая смолоподобная масса, легко растворимая въ спиртѣ. Рамнетинъ же трудно растворяется въ спиртѣ и потому легко отдѣляется отъ смолоподобной массы обработкой небольшими порціями горячаго спирта.

Для раздѣленія же эмодина и кверцетина, растворившихся въ горячемъ толуолѣ, толуоловый растворъ подвергался отгонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ до суха, и сухой остатокъ, красного цвѣта, растворялся въ спиртѣ. При постепенномъ сгущеніи спиртнаго раствора сначала выкристаллизовывается почти чистый эмодинъ, кверцетинъ же изъ крѣпкаго спирта не кристаллизуется, и только при сильномъ сгущеніи раствора выдѣлилась смѣсь кверцетина и эмодина. При обработкѣ сухой смѣси бензоломъ удалось легко ихъ раздѣлить, такъ какъ эмодинъ легко растворяется въ немъ, кверцетинъ же трудно.

Удобно также остатокъ послѣ отгонки эфира, освобожденный отъ жирнаго масла извлеченіемъ петрольнымъ эфиромъ и высушенный, обрабатывать горячимъ спиртотъ въ количествѣ, недостаточномъ для полного его растворенія. Часть остатка легко переходитъ въ растворъ, сильно окрашивая послѣдній краснобурымъ цвѣтомъ, часть же, оставшаяся нерастворенной, представляетъ собою почти чистый рамнетинъ. Изъ спиртнаго раствора при охлажденіи и сгущеніи его выкристаллизовывается рамноксантинъ. Затѣмъ растворъ, послѣ выдѣленія рамноксантина, выпарить до суха и сухой остатокъ извлекать кипящимъ бензоломъ. Бензолъ извлекаетъ эмодинъ, не растворяетъ смѣсь кверцетина и смолоподобнаго вещества, легко растворимаго въ спиртѣ.

Водная жидкость, извлеченная уже эфиромъ, извлекалась затѣмъ уксуснымъ эфиромъ, въ которомъ въ этихъ условіяхъ, какъ показали отдѣльные опыты (см. ниже), отчасти растворяются гликозиды находящіеся въ ягодахъ слабительной крушины. Но

остатокъ, полученный при отгонкѣ уксусно-эфирныхъ извлеченій, оказался состоящимъ изъ эмодина, кверцетина и рамноксантина. Вещество же гликозиднаго характера получить здѣсь не удалось.

В. Извлеченіе этиловымъ эфиромъ ягодъ, обработанныхъ водою по А.

Ягоды, оставшіяся послѣ извлеченія ихъ водою, были высушены, вновь измельчены въ болѣе мелкій порошокъ, продолжительно и многократно настаивались съ этиловымъ эфиромъ и эфиръ отгонялся. Полученный при этомъ остатокъ содержалъ жирное масло и оранжево-желтое вещество, которое было собрано на фильтрѣ, промыто петрольнымъ эфиромъ и высушено. Сухое вещество извлекалось при нагрѣваніи 35% спиртотъ; при охлажденіи спиртнаго раствора выкристаллизовывается желтый кристаллическій порошокъ кверцетина; изъ маточныхъ щелоковъ получалось еще немного его же и темно-бурая смолоподобная масса. Не растворившійся въ слабомъ спиртѣ остатокъ представлялъ собою рамнетинъ.

Изъ смолоподобной массы, полученной въ значительномъ количествѣ какъ въ данномъ случаѣ, такъ и раньше (см. при А) не удавалось больше выдѣлить никакихъ веществъ въ годномъ для изслѣдованія состояніи ни непосредственно, ни путемъ переведенія ихъ въ ацетильныя или алкильныя соединенія. Характернымъ свойствомъ этой темно-бурой массы было то, что она всегда давала реакцію Bornträger'a которая, по Tschirch'у ¹⁾, производится такъ: вещество извлекаютъ бензоломъ и къ бензольному раствору прибавляютъ 5% амміака, амміачная жидкость окрашивается вишнево-краснымъ цвѣтомъ. Эту реакцію даютъ всѣ вещества, содержащія эмодинъ, хризофановую кислоту или другіе окси-метил-антрахиноны и вещества, способныя образовать ихъ при расщепленіи или окисленіи въ присутствіи амміака. По Tschirch'у, какъ упомянуто раньше, реакція Bornträger'a является характерною групповою реакціей вообще на окси-метил-антрахиноны.

Смолоподобная бурая масса изъ ягодъ крушины могла быть раздѣлена различными растворителями на нѣсколько аморфныхъ, порошкообразныхъ фракцій, отъ желтаго до темно-бурого

¹⁾ Ber. d. D. Pharm. Ges. 8.178 и 181 (1898).

цвѣта. Почти всѣ эти вещества давали реакцію Bornträger'a, но различались по цвѣту амміачной жидкости. Одни окрашивали ее въ грязнокрасный, другія въ красный, третьи въ вишневый цвѣтъ, иныя тотчасъ, другія при болѣе или менѣе продолжительномъ стояніи.

Изъ этого можно вывести то заключеніе, что фракціи, дававшія тотчасъ характерное вишнево-красное окрашиваніе, содержали готовые окси-метил-антрахиноны (эмодинъ), а другія содержали вещества, ихъ образующія, и что вообще смолоподобная масса представляетъ собою смѣсь измѣнившихся окси-метил-антрахиноновъ и ихъ гликозидовъ.

Это наблюденіе интересно въ томъ отношеніи, что окси-метил-антрахиноны, по Tschirch'у, и являются тѣми веществами, которыя обуславливаютъ слабительное дѣйствіе ревеня, сенны, алое, ломкой крушины и др., а слѣдовательно и колючей крушины.

Слѣдовательно при обработкѣ ягодъ слабительной крушины водою въ водное извлеченіе кромѣ смолоподобной массы, переходятъ: рамноксантинъ, эмодинъ и частью кверцетинъ и рамнетинъ; большая же часть послѣднихъ, въ особенности рамнетина, остается въ ягодахъ и водою не извлекается изъ нихъ. Кромѣ того, водное извлеченіе не содержитъ гликозидовъ рамнетина и кверцетина, извлекаемыхъ уксуснымъ эфиромъ, но содержитъ большія количества сахара, сильно редуцирующаго Фелингову жидкость.

Всѣ выдѣленные вещества въ водѣ не растворяются и ихъ присутствіе въ водномъ извлеченіи можно объяснить только тѣмъ, что они находятся въ ягодахъ въ видѣ растворимыхъ въ водѣ гликозидовъ, расщепляющихся частью при извлеченіи ихъ водою и частью затѣмъ, уже послѣ извлеченія, въ жидкости. Расщепленіе производится особыми ферментами, присутствіе которыхъ необходимо допустить и въ ягодахъ слабительной крушины. Въ ягодахъ другихъ видовъ крушины: *Rh. infectoria*, *tinitoria* и др. Присутствіе фермента—рамниназы было наблюдаемо и доказано многими изслѣдователями ¹⁾. То, что и въ ягодахъ слабительной крушины находятся гликозиды и расщепляющіе ихъ ферменты подтвердилось слѣдующимъ опытомъ. Если налить въ колбу свѣже-приготовленнаго и прозрачнаго воднаго извлеченія ягодъ и оставить стоять, то черезъ нѣкоторое время въ жидкости образуется осадокъ кверцетина и рамнетина. Это наблюденіе, аналогично об-

¹⁾ Стр. 22, 21, 12.

разованію рамнина изъ водныхъ извлеченій другихъ красильныхъ ягодъ и приведенныя выше соображенія побудили поставить рядъ опытовъ выдѣленія ксанторамнина, доказаннаго въ ягодахъ другихъ видовъ крушины, а также и другихъ возможныхъ гликозидовъ рамнетина и кверцетина.

С. Извлеченіе ягодъ спиртомъ и выдѣленіе гликозидовъ, сахаровъ и янтарной кислоты.

Съ этою цѣлью прежде всего былъ испробованъ способъ Liebermann'a ¹⁾ полученія ксанторамнина изъ *Rh. infectoria*. 1 К. сухихъ ягодъ, предварительно измельченныхъ въ крупный порошокъ, извлекались кипящимъ спиртомъ (85⁰/₀) въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ. Кипяченіе продолжалось 10 часовъ, жидкость еще горячею сливалась и на ягоды наливалась новая порція спирта. Извлеченіе велось до полного истощенія ягодъ. Спиртныя вытяжки, соединенныя вмѣстѣ, оставались въ незакупоренныхъ колбахъ въ прохладномъ мѣстѣ на продолжительное время. При стояніи и медленномъ испареніи спирта постоянно выдѣлялся грязно-бурый осадокъ, съ котораго жидкость каждый разъ сливалась. Наконецъ осадокъ пересталъ образовываться и жидкость въ теченіе пяти мѣсяцевъ оставалась прозрачной, но только сдѣлалась густой вслѣдствіе испаренія спирта. Кристалловъ ксанторамнина въ этихъ условіяхъ не образовывалось подобно тому, какъ это наблюдалъ Herzig у нѣкоторыхъ сортовъ ягодъ ²⁾. Разведенная спиртомъ и смѣшанная съ эфиромъ жидкость давала сначала такой же темный грязно-бурый осадокъ. При добавленіи большаго количества эфира образовывался все болѣе чистый желтый, хлопьевидный осадокъ, быстро расплывающійся.

Этотъ способъ далъ отрицательные результаты и у Tschirh'a и Polacco.

Поэтому спиртъ и эфиръ были отогнаны, а оставшаяся сиропообразная жидкость извлекалась горячимъ изобутиловымъ спиртомъ, который почти не извлекаетъ сахара, растворяя отчасти глюкозиды. Растворъ ихъ въ изобутиловомъ спиртѣ при охлажденіи и при отгонкѣ спирта подъ уменьшеннымъ давленіемъ, давалъ быстро расплывающійся грязновато-желтый осадокъ, состоящій изъ микроскопическихъ зернышекъ. Нѣсколько разъ перекри-

¹⁾ Ann. 196, 299 (1879).

²⁾ Стр. 19.

сталлизованный изъ изобутилового спирта, отсосанный на пластинкѣ Витта и тотчасъ промытый бензоломъ—представляетъ собою свѣтло-желтый аморфный порошокъ, легко растворяющійся въ водѣ. При нагрѣваніи его водныхъ растворовъ съ слабой сѣрной кислотой происходитъ расщепленіе, при чемъ выдѣляется желтый хлопьевидный осадокъ.

Этотъ осадокъ кристаллизуется изъ слабого спирта въ иглочатыхъ кристаллахъ, плавящихся выше 300°C. и сходныхъ съ кверцетиномъ; его ацетильное производное также по свойствамъ сходно съ ацетил-кверцетиномъ, плавится при 190°C.

Фильтратъ освобожденный отъ сѣрной кислоты углекислымъ баріемъ и выпаренный, имѣлъ сладкій вкусъ и редуцировалъ Фелингову жидкость.

Въ кристаллическомъ видѣ и въ достаточномъ для изслѣдованія количествѣ гликозида получить не удалось, такъ какъ способъ выдѣленія весьма затруднителенъ.

Также мало удачнымъ, въ виду небольшого выхода гликозида, оказался и другой способъ: ягоды извлекались метиловымъ спиртомъ при нагрѣваніи до полного истощенія ягодъ. Метиловый спиртъ извлекаетъ ягоды полнѣе всѣхъ другихъ растворителей, кромѣ воды. Метилово-спиртное извлечение, послѣ отгонки спирта, разбавлялось немного водой и извлекалось много разъ уксуснымъ эфиромъ. Въ концѣ остается густая масса темно-краснаго цвѣта, растворимая въ водѣ; при кипяченіи ея водныхъ растворовъ съ минеральными кислотами образуется темно-красный осадокъ и ярко-красная жидкость. Ближе не изслѣдована.

Уксусный эфиръ извлекаетъ сначала буро-желтое вещество, аморфное и липкое, затѣмъ извлечение становится все свѣтлѣе, и при отгонкѣ получается довольно чистый блѣдно-желтый остатокъ, состоящій также изъ аморфныхъ микроскопическихъ зернышекъ. Выдѣленный этимъ способомъ гликозидъ не удалось получить въ кристаллахъ. При расщепленіи его кислотами осаждается вещество, кристаллизующееся въ иглочкахъ, сходное съ кверцетиномъ или рамнетиномъ, а изъ сиропа, отчасти закристаллизовавшагося, выдѣлена была рамноза съ темпер. пл. 92°C.

Эти опыты доказали съ несомнѣнностью присутствіе въ ягодахъ гликозидовъ и показали, что главное затрудненіе при выдѣленіи ихъ заключается въ томъ, что кристаллизаціи гликозидовъ препятствуютъ трудно отъ нихъ отдѣлимые сахара, присутствующіе въ ягодахъ въ довольно большомъ количествѣ.

Дальнѣйшіе опыты поэтому были поведены въ томъ направленіи, чтобы отдѣлить гликозидъ отъ сахара. Не описывая цѣлаго ряда другихъ опытовъ, приведу способъ высаливанія гликозидовъ, давшій наиболѣе удовлетворительный результатъ.

Сухія, измельченныя ягоды извлекались сначала этиловымъ эфиромъ, затѣмъ кипящимъ этиловымъ спиртомъ до полного истощенія ягодъ. Изъ спиртныхъ извлеченій, при охлажденіи и сгущеніи ихъ, выдѣлялся красно-бурый осадокъ, сходный по свойствамъ съ нигринами.

Послѣ отдѣленія этого осадка и отгонки спирта остатокъ разбавлялся двойнымъ количествомъ воды и къ раствору прибавлялся кристаллическій сѣрнокислый цинкъ до полного насыщенія. Скоро на поверхности жидкости собирается густая черная масса, содержащая гликозиды, сахара же остаются въ растворѣ, и были изслѣдованы отдѣльно. Черная масса снималась съ жидкости, растворялась въ водѣ и снова высаливалась изъ раствора сѣрнокислымъ цинкомъ. Послѣ втораго высаливанія собранная масса размазывалась на фильтровальной бумагѣ, высушивалась на воздухѣ, затѣмъ изрѣзывалась ножницами на мелкіе куски и досушивалась въ эксикаторѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Сухая масса, вмѣстѣ съ бумагой, извлекалась безводнымъ спиртомъ. При этомъ остается нерастворимымъ сѣрнокислый цинкъ, загрязненный веществомъ, сходнымъ съ нигриномъ, а гликозидъ переходитъ въ спиртный растворъ. Этотъ растворъ при охлажденіи и сгущеніи даетъ такой же сходный съ нигриномъ осадокъ. Растворъ сгущался отгонкой спирта до тѣхъ поръ, пока пересталъ образовываться красновато-бурый осадокъ. Затѣмъ спиртный растворъ фракціонированно осаждался эфиромъ, свѣтло-желтые осадки собирались на воронкѣ Бюхнера и промывались бензоломъ или толуоломъ и высушивались на воздухѣ (не промытый бензоломъ осадокъ быстро расплывается на воздухѣ). Бурые осадки вторично растворялись въ спиртѣ и опять осаждались фракціонированно эфиромъ; собирались желтыя фракціи.

Спиртно-эфирная жидкость, изъ которой былъ осажденъ гликозидъ и которая болѣе не давала съ эфиромъ осадка, взбалтывалась съ водой. Въ воду переходилъ гликозидъ, оставшійся въ небольшомъ количествѣ въ растворѣ, изъ эфирной же жидкости послѣ отгонки эфира получалось немного жирнаго масла и

рамнетина, который отдѣлялся отъ масла извлеченіемъ остатка петрольнымъ эфиромъ и перекристаллизовывался изъ спирта. Ацетильное его производное плавилось при 183°C , какъ и ацетил-рамнетинъ.

Аморфный свѣтло-желтый порошокъ гликозида, состоящій изъ микроскопическихъ зернышекъ растворялся при нагрѣваніи въ возможно маломъ количествѣ 70% спирта, и растворъ оставлялся въ конической колбочкѣ для кристаллизаціи. При долгомъ стояніи и частомъ помѣшиваніи стеклянной палочкой жидкость застывала въ кашицу кристалловъ ксанторамнина. Если жидкость сильно загустѣвала, то она разбавлялась 95% спиртомъ и оставлялась опять стоять до тѣхъ поръ пока прекратится увеличеніе количества кристалловъ. Маточные щелоки опять очищались осажденіемъ эфиромъ и снова кристаллизовались въ тѣхъ же условіяхъ.

Со спиртными же извлеченіями было произведено и изслѣдованіе на сахара.

Для этого служила жидкость, оставшаяся послѣ извлеченія гликозидовъ изобутиловымъ спиртомъ и жидкость, изъ которой было произведено высаливаніе гликозидовъ. Первая для разложенія неизвлеченныхъ гликозидовъ была разведена водой и кипятилась со слабой сѣрной кислотой. Образовавшійся черно-бурый осадокъ былъ отфильтрованъ и фильтратъ нейтрализованъ углекислымъ баріемъ. Послѣ соответствующаго очищенія жидкости и послѣ сгущенія ея до густоты сиропа, въ послѣднемъ были доказаны: глюкоза и галактоза. Кромѣ того, сиропъ при перегонкѣ съ соляною кислотою давалъ дестиллятъ, въ которомъ отъ флороглюцина образовывался сначала красно-бурый, а затѣмъ черный осадокъ. Первый указываетъ на метил-пентозы, второй на пентозы.

Растворъ, оставшійся послѣ высаливанія гликозидовъ сѣрно-кислымъ цинкомъ освобождался отъ цинка сѣрководородомъ и отъ сѣрной кислоты углекислымъ баріемъ.

Полученный при сгущеніи жидкости сиропъ закристаллизовывался спустя 3 мѣсяца, кристаллы состояли исключительно изъ глюкозы темп. пл. 147°C , фенил-осазонъ ея плавится при $205-6^{\circ}\text{C}$. Въ маточныхъ разсолахъ послѣ отдѣленія кристалловъ глюкозы не были обнаружены пентозы по образованію фурфурола при кипяченію съ соляной кислотой, а при окисленіи сиропа азотной

кислотой не получено слизевой кислоты, указывающей на присутствіе галактозы, доказанной въ предыдущемъ случаѣ.

Изъ воднаго извлеченія ягодъ, прокипяченнаго съ соляною кислотою, отфильтрованнаго отъ образовавшагося при этомъ чернаго осадка, были выдѣлены тѣ же сахара, какъ и выше изъ спиртнаго извлеченія.

Попутно изъ этой же кислой жидкости извлеченіемъ ея эфиромъ была получена янтарная кислота и ея кислая кальціевая соль.

Д. Извлеченіе ягодъ этиловымъ эфиромъ.

Какъ упоминалось уже выше, при описанныхъ способахъ выдѣленія веществъ всегда получается большое количество смолоподобнаго вещества, дающаго реакцію Bornträger'a, и образуются вещества, сходныя съ нигриномъ. Оба эти вещества можно разсматривать какъ продукты измѣненія окси-антрахиноновыхъ соединений и ихъ гликозидовъ. Слѣдовательно, примѣненные способы оказались для выдѣленія этихъ веществъ довольно грубыми. Выдѣленіе же окси-антрахиноновыхъ соединений представляло особый интересъ, такъ какъ только ими можетъ обуславливаться слабительное дѣйствіе крушины.

Въ виду этого сухія измельченныя ягоды, извлекались непосредственно эфиромъ. Твердый остатокъ полученный при отгонкѣ эфира, освобождался отъ жирнаго масла отсасываніемъ и промываніемъ петрольнымъ эфиромъ.

Высушенный остатокъ представлялъ собою ярко-желтый аморфный порошокъ, нерастворимый въ водѣ, и давалъ реакцію Bornträger'a. Онъ оказался состоящимъ изъ цѣлаго ряда веществъ, очень близкихъ по свойствамъ и въ химическомъ отношеніи другъ къ другу, что чрезвычайно затрудняло ихъ раздѣленіе. Кромѣ того эти вещества легко подвергаются измѣненію. Благодаря этимъ причинамъ не удалось выработать совершеннаго способа ихъ раздѣленія, и были выдѣлены только нѣсколько веществъ и то въ небольшихъ сравнительно количествахъ.

Обработкой сухаго вещества небольшими порціями метиловаго спирта удается раздѣлить его на двѣ части: 1) на легко растворимую и не выдѣляющуюся изъ метиловаго спирта при охлаж-

деніи и сгущеніи раствора и 2) на болѣе трудно растворимую въ метиловомъ спиртѣ часть, кристаллизующуюся при охлажденіи и сгущеніи въ зернышкахъ свѣтло-желтаго цвѣта. Первая часть, легко растворимая, осаждалась изъ раствора въ метиловомъ спиртѣ разбавленіемъ его водою и прибавкою щепотки хлористаго натрія. Безъ хлористаго натрія получается мутная не отстаивающаяся жидкость желтаго цвѣта, послѣ же прибавленія небольшого количества какой либо соли тотчасъ происходитъ осажденіе вещества въ видѣ хлопьевъ. Собранное и высушенное оно имѣло видъ желтаго аморфнаго порошка.

Изъ части, легко растворимой въ метиловомъ спиртѣ, не удалось выдѣлить веществъ въ годномъ для анализа видѣ. Примѣняя различные растворители и осаждая изъ нихъ фракціонированно петрольнымъ эфиромъ, бензоломъ, хлороформомъ, можно было получить отдѣльныя фракціи, отъ бурога до чисто желтаго цвѣта, которыя различались также по окрашиванію амміачной жидкости при реакціи *Bornträger*'а. Нѣкоторыя чисто-желтыя фракціи давали окрашиваніе подобно эмодину.

Вообще это вещество очень сходно, по своимъ свойствамъ, съ вышеописанной смолоподобной массой и легко переходитъ въ нее при повторномъ раствореніи въ спиртѣ и долгомъ стояніи спиртныхъ растворовъ, при чемъ также образуется и нигринъ. Извлеченіемъ бензоломъ можно было получить немного эмодина. Эмодинъ же могъ быть легко полученъ дѣйствіемъ раствора ѣдкой щелочи.

Изъ второй части вещества, трудно растворимой въ метиловомъ спиртѣ, при фракціонированной кристаллизаціи ея изъ уксуснаго эфира были получены:

1) вещество, кристаллизующееся въ длинныхъ нитевидныхъ кристаллахъ, свѣтло-желтаго цвѣта, съ шелковистымъ блескомъ, плавящихся около 243°C ., названное мною жестериномъ, отъ русскаго народнаго названія ягодъ *Rh. catharticae*—жестерь.

2) вещество, кристаллизующееся въ блестящихъ листочкахъ, блѣдно-желтаго цвѣта, плавящихся при 236°C и дающихъ при расщепленіи растворомъ ѣдкаго калия—рамноксантинъ. Это вещество, не полученное еще никѣмъ изъ другихъ видовъ *Rhamnus* я предлагаю называть рамнокатартиномъ отъ латинскаго названія растенія—*Rh. cathartica*. Въ 1849 г. этимъ именемъ было названо *Binswanger*'омъ ¹⁾ главное дѣйствующее начало ягодъ колючей

¹⁾ Стр. 6.

крушины, но оно теперь оставлено, такъ какъ это дѣйствующее вещество ни самимъ *Binswanger*'омъ, ни другими не было выдѣлено въ чистомъ видѣ.

3) антраноль эмодина—таблитчатые кристаллы съ желтоватымъ оттѣнкомъ плавящіеся при 280°C .

Часть вещества трудно растворимая въ метиловомъ спиртѣ при многократныхъ кристаллизаціяхъ дѣлается легко растворимой въ томъ же спиртѣ. Особенно легко такое измѣненіе наступаетъ при кристаллизаціи изъ этиловаго спирта, медленнѣе изъ уксуснаго эфира. Кромѣ того, жѣстеринъ легко превращается, также въ этиловомъ спиртѣ, въ нигринъ.

Изъ ягодъ, обработанныхъ этиловымъ эфиромъ уксусный эфиръ извлекаетъ гликозидъ и кверцетинъ. При отгонкѣ уксуснаго эфира до небольшого объема. Гликозидъ выдѣляется въ видѣ сѣровато-желтаго осадка, расплывающагося на воздухѣ въ темно-бурую массу. Фильтратъ отъ гликозида былъ выпаренъ съ пескомъ до суха, извлеченъ хлороформомъ для удаленія бурой массы, остатокъ оказался состоящимъ изъ кверцетина, ацетильное производное котораго плавилось при 194°C . Получить гликозидъ въ кристаллическомъ видѣ не удалось. Онъ легко растворяется въ водѣ и расщепляется при кипяченіи съ кислотами, выдѣляя осадокъ желтаго цвѣта сходный съ кверцетиномъ какъ по внѣшнему виду, такъ и по ацетильному производному. Фильтратъ же отъ осадка сильно редуцируетъ Фелингову жидкость.

Е. Изслѣдованіе ягодъ, извлеченныхъ уже этиловымъ и уксуснымъ эфиромъ.

Произведенное мною изслѣдованіе эфирнаго извлеченія ягодъ (D) показало, что при обработкѣ эфиромъ сухихъ ягодъ извлекаются совсѣмъ иныя вещества, чѣмъ тѣ, которыя были получены путемъ извлеченія эфиромъ же водной вытяжки ягодъ по А. Тамъ были получены: кверцетинъ, рамнетинъ, эмодинъ, рамноксантинъ и смолоподобная масса. При извлеченіи эфиромъ сухихъ ягодъ выдѣлены: жѣстеринъ, рамнокатартинъ, антраноль эмодина, вещество, дающее смолоподобную массу и эмодинъ, и только небольшія количества кверцетина. Изъ прежнихъ, слѣдовательно; не получены—рамноксантинъ, рамнетинъ и большее количество квер-

цетина. Изъ нихъ два послѣднихъ вещества находятся въ ягодахъ въ видѣ гликозидовъ, не извлекаемыхъ эфиромъ, большая же часть рамноксантина получается при извлеченіи эфиромъ въ видѣ гликозида рамнокатартина. При обработкѣ ягодъ водою гликозиды расщепляются присутствующими въ нихъ ферментами ¹⁾ и вещества приобрѣтаютъ способность извлекаться эфиромъ. Это было подтверждено опытомъ.

Извлеченныя уже эфиромъ сухія ягоды настаивались по А, съ водой и водная вытяжка извлекалась эфиромъ. Изъ эфирнаго извлеченія въ описанномъ раньше порядкѣ были получены: небольшое количество рамноксантина, эмодинъ, рамнетинъ и кверцетинъ. Слѣдовательно всѣ эти четыре вещества находятся въ ягодахъ въ видѣ гликозидовъ. Изъ нихъ гликозидъ рамнетина—ксанторамнинъ выдѣленъ въ чистомъ видѣ, а гликозидъ кверцетина полученъ недостаточно чистымъ. Что же касается тѣхъ гликозидовъ, расщепленіемъ которыхъ при обработкѣ ягодъ водою образуются рамноксантинъ и эмодинъ, то этотъ вопросъ не могъ быть достаточно выясненъ.

Рамноксантинъ самъ представляетъ собою гликозидъ, дающій при расщепленіи кислотами эмодинъ, но, повидимому, онъ ферментами не расщепляется, слѣдовательно, въ ягодахъ долженъ быть другой гликозидъ эмодина, расщепляемый ферментами и не извлекаемый эфиромъ. Рамноксантинъ, въ свою очередь, образуется при расщепленіи извлекаемаго эфиромъ, болѣе сложнаго гликозида—рамнокатартина. Потому онъ можетъ происходить, въ этихъ условіяхъ, или изъ оставшагося не извлеченнымъ рамнокатартина, или изъ другого какого-нибудь еще не выдѣленнаго гликозида, не растворимаго въ эфирѣ.

Какъ показало изслѣдованіе вновь выписанныхъ 6 кило ягодъ колючей крушины, повидимому, стараго сбора, составъ веществъ, извлекаемыхъ эфиромъ, современемъ измѣняется. Изъ сухихъ ягодъ было получено извлеченіемъ эфиромъ 115 грм. вещества, изъ которыхъ только $\frac{1}{5}$ часть трудно растворялась въ метиловомъ спиртѣ и изъ нея было выдѣлено только 0,2 грм. рамнокатартина и 0,36 грм. жѣстерины, антраноля же эмодина совсѣмъ не получено.

¹⁾ Стр. 34.

Кромѣ того изслѣдованію подвергались и отобранныя отъ мякоти сѣмена свѣжихъ ягодъ крушины, собранныхъ мною, и при извлеченіи ихъ бензоломъ было получено жирное масло и немного эмодина. Этотъ опытъ объясняетъ полученіе небольшого количества эмодина Т. и Р. при обработкѣ амміакомъ ягодъ, уже извлеченныхъ водою, Т. и Р. получили эмодинъ также изъ сѣмянъ ягодъ, эмодинъ же, находящійся въ ягодахъ въ большомъ количествѣ въ видѣ гликозидовъ, былъ ими пропущенъ.

Изслѣдованіе веществъ, выдѣленныхъ изъ ягодъ.

Кверцетинъ.

1,3,4',5' - тетра-окси-флавоноль.

Кверцетинъ отличается большимъ распространеніемъ въ растительномъ царствѣ, встрѣчаясь въ свободномъ видѣ и въ видѣ гликозидовъ въ различныхъ частяхъ растений принадлежащихъ къ разнообразнымъ семействамъ. Онъ выдѣленъ напимѣръ: изъ коры дуба (*Quercus tinctoriae* W.), изъ плодовъ *Hippophaë rhamnoides*, изъ листьевъ каштана (*Aesculus hippocastanum*); изъ цвѣточныхъ почекъ капорцевъ (*Caparis spinosa* L.) и *Sophora japonica* L.; изъ травянистыхъ растений: изъ руты (*Ruta graveolens* L), гречихи (*Polygonum Fagopyrum*); изъ чешуй луковицъ лука (*Allium cepa*) и изъ многихъ другихъ растений ¹⁾.

Кверцетинъ былъ найденъ также въ ягодахъ *Rh. infectoriae*, *tinctoriae* и др. ¹⁾.

Кверцетинъ былъ однимъ изъ первыхъ веществъ, изученіемъ которыхъ установлено строеніе большой группы желтыхъ растительныхъ пигментовъ, относимыхъ теперь къ группѣ флавоновъ.

Я не буду приводить всѣхъ работъ подробно, а ограничусь только краткимъ общимъ очеркомъ въ виду того, что въ диссертаціи Н. Валяшко ²⁾, вышедшей изъ фармацевтической же лабораторіи Харьковскаго Университета, приведена вся относящаяся сюда литература до 1903 г.

Кверцетинъ былъ открытъ Rigaud ³⁾ въ 1854 году, какъ продуктъ расщепленія гликозида кверцитрина изъ коры дуба

¹⁾ Beilstein, Bd. III, 602, 603, 607; Ergänzungsbd. III, 447;

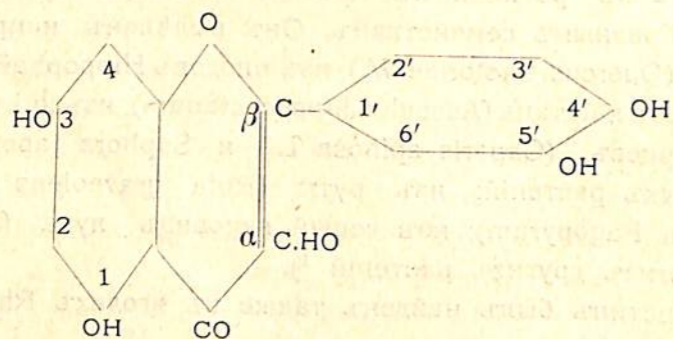
²⁾ Рутинъ изъ руты. Харьковъ. 1903. стр. 25—35.

³⁾ Ann. 90, 283, (1854).

(*Quercus tinctoriae* W.) Первые изслѣдованія его строения были произведены Hlasiwetz'омъ ¹⁾ и Hlasiwetz'омъ и Pfaundler'омъ ²⁾, показавшими, что онъ способенъ расщепляться при сплавлении съ ѣдкими щелочами, и изучившими продукты его распада.

Работами Liebermann'a и Hamburger'a ³⁾ и Liebermann'a ⁴⁾ были установлены, главнымъ образомъ, химическія свойства кверцетина, но имъ не удалось выяснить его строения. Только изслѣдованія Herzig'a ⁵⁾ произведенныя не только съ кверцетиномъ, но и другими родственными ему пигментами, и работы Kostaneck'аго ⁶⁾ надъ хризиномъ привели къ установленію формулы кверцетина.

На основаніи указанныхъ изслѣдованій кверцетинъ разсматривается какъ 1, 3, 3', 4'—тетра-окси-флавоноль. Но послѣ долгихъ неудачныхъ опытовъ, въ 1904 г., Kostaneck'ому, Lampe и Tambor'у ⁷⁾ удалось получить кверцетинъ синтетически, при чемъ оказалось, на основаніи его синтеза, что онъ долженъ быть признанъ 1, 3, 4', 5'—тетра-окси-флавонолемъ ⁸⁾:



Кверцетинъ изъ ягодъ слабительной крушины былъ полученъ мною при извлеченіи эфиромъ водной вытяжки ягодъ по

¹⁾ Wien. ak. Ber. 36, 401, (1859).

²⁾ Journ f. pr. chem. 94, 79, (1865).

³⁾ Berl. Ber. 12, 1178, (1879).

⁴⁾ Berl. Ber. 17, 1680, (1884).

⁵⁾ Wien. ak. Ber. 89, II—102, IIb и Monatsh. f. Chem. XV, 687, (1884—1894).

⁶⁾ Berl. Ber. 26, 2901, (1893).

⁷⁾ Berl. Ber. 37, 1402, (1904).

⁸⁾ Флавонолями по предложенію Kostaneck'аго и Tambor'a (Berl. Ber. 28, II, 2302, (1895).) называются производныя фенил-бензо-γ-пирона, имѣющія OH въ α положеніи въ пирановомъ кольцѣ, неимѣющія гидроксилъ въ α положеніи называются флавонами.

способу Tschirch'a и Polacco, а также изъ ягодъ извлеченныхъ уже водой. Главное изслѣдованіе было произведено съ первымъ.

Для очистки кверцетинъ перекристаллизовывался изъ слабого 30—40% спирта, изъ котораго онъ выдѣляется въ видѣ мелкихъ иголокъ, иногда собранныхъ въ пучки, плавящихся выше 300°C.; запаха и вкуса не имѣетъ; легко растворяется въ ѣдкихъ и углекислыхъ щелокахъ ярко-желтымъ цвѣтомъ, болѣе концентрированные растворы окрашены въ темно-желтый или оранжевый цвѣтъ. Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ его, окрашиваясь въ желтый цвѣтъ со слабой зеленой флуоресценціей, при разбавленіи такого раствора водой кверцетинъ выпадаетъ въ видѣ хлопьевъ. Азотная кислота окрашивается интенсивнымъ буро-краснымъ цвѣтомъ. Уксусная кислота и кипящій спиртъ растворяютъ его легко; изъ крѣпкихъ спиртныхъ растворовъ онъ не кристаллизуется.

Спиртнй растворъ кверцетина даетъ осадки: съ уксусно-кислымъ свинцомъ—оранжево-красный, съ уксусно-кислою мѣдью—грязно-желтый, съ ѣдкимъ баритомъ—зеленовато-бурый; съ хлорнымъ желѣзомъ—образуетъ черно-зеленый растворъ.

Редуцируетъ Фелингову жидкость и растворъ азотно-серебряной соли при продолжительномъ стояніи на холоду, при нагрѣваніи возстановленіе идетъ быстрѣе. Растворъ кверцетина въ уксусной кислотѣ отъ добавленія небольшихъ количествъ крѣпкой сѣрной или соляной кислотъ образуетъ оранжево-окрашенные кристаллическіе осадки—непрочныя соединенія, разлагающіяся при нагрѣваніи ихъ съ водой на кверцетинъ и свободныя кислоты.

Высушенный при 106—7°C. кверцетинъ начинаетъ бурѣть при 295—300°C, но еще не плавится. По Валяшко, кверцетинъ изъ рутина и кверцитрина плавится въ черную жидкость при 310°, начиная чернѣть при 300°.

При нагрѣваніи кверцетина до 100°C. онъ теряетъ уже всю воду, и при дальнѣйшемъ нагрѣваніи до 130°C. потери въ вѣсъ не замѣчались, но наблюдалось измѣненіе цвѣта, онъ становился зеленовато-желтымъ. На эту особенность въ работѣ Н. Валяшко было обращено вниманіе и было высказано предположеніе, что при этомъ образуются продукты окисленія кверцетина кислородомъ воздуха.

Опредѣленія кристаллизационной воды производились высушиваніемъ при 106°C:

- | | | | | | | | | |
|----|--------|------|------------|----------|----|------|--------|------|
| 1) | 0,1689 | грм. | кверцетина | потеряли | въ | вѣсъ | 0,0180 | грм. |
| 2) | 0,3086 | " | " | " | " | " | 0,0328 | " |

- 3) 0,2947 грм. " " " " 0,0310 грм.
 4) 0,4080 " " " " " 0,0421 "
 Кверцетинъ, полученный изъ ягодъ извлеченныхъ водой:
 5) 0,5132 грм. его потеряли 0,0531 грм.

Найдено:

1	2	3	4	5	Въ среднемъ:
H ₂ O:10,66 ⁰ / ₀	10,63 ⁰ / ₀	10,52 ⁰ / ₀	10,29 ⁰ / ₀	10,35 ⁰ / ₀	10,49 ⁰ / ₀
Высчитано для C ₁₅ H ₁₀ O ₇ +2H ₂ O:					
H ₂ O—10,66 ⁰ / ₀					

Анализъ высушеннаго при 106⁰C кверцетина:

- 1) Взято: 0,2061 грм., получено: CO₂—0,4509 грм. и H₂O—0,0641 грм.
 2) " 0,1871 " " 0,4082 " " 0,0597 "
 3) " 0,2758 " " 0,6012 " " 0,0883 "

Найдено:

1	2	3	Въ среднемъ:
C—59,66 ⁰ / ₀	59,50 ⁰ / ₀	59,45 ⁰ / ₀	59,54 ⁰ / ₀
H—3,45 ⁰ / ₀	3,54 ⁰ / ₀	3,56 ⁰ / ₀	3,52 ⁰ / ₀

высчитано для C₁₅H₁₀O₇:

C—59,58⁰/₀
 H—3,34⁰/₀.

Изъ данныхъ сожженія и опредѣленія воды видно, что кверцетинъ изъ слабительной крушины содержитъ 2 частицы воды и формула его C₁₅H₁₀O₇+2H₂O согласуется съ принятой для кверцетина изъ кверцитрина. Двѣ частицы воды въ кверцетинѣ было опредѣлено Wachs'омъ ¹⁾ и подтверждено Валяшко.

Ацетиль-кверцетинъ

Получался по способу Liebermann'a и Hörmann'a, для чего 1 ч. кверцетина и 2 ч. безводнаго уксуснокислаго натра кипятились въ теченіи 1 часа съ 10 ч. уксуснаго ангидрида. При охлажденіи жидкость застывала въ бѣлую кристаллическую массу, которая обрабатывалась водой до полнаго разложенія избытка уксуснаго ангидрида и затѣмъ перекристаллизовывалась изъ спирта.

Ацетил-кверцетинъ кристаллизуется въ видѣ шелковистыхъ, безцвѣтныхъ, игольчатыхъ кристалловъ, при медленной же кристаллизациі изъ слабыхъ растворовъ иногда выдѣляется въ формѣ шарообразныхъ агрегатовъ, составленныхъ изъ иголь, расходящихся отъ центра по всѣмъ направленіямъ. Онъ легко раство-

¹⁾ Diss. Jurjew, 1903 г., стр. 19.

ряется въ горячемъ спиртѣ и уксусной кислотѣ, трудно въ холодныхъ растворителяхъ; въ водѣ почти совершенно не растворимъ. Кристаллизационной воды не содержитъ, плавится при 192—193⁰C. (Lieb. и Hörm. 196—198⁰C, Herzig 189—191⁰C, Валяшко 191—192⁰C) въ слегка желтоватую прозрачную жидкость, которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи быстро начинаетъ бурѣть и разлагаться.

Анализъ:

- 1) 0,1368 грм. высушеннаго при 120⁰C. ацетил-кверцетина при сожженіи дали: CO₂—0,2950 грм. и H₂O—0,0506 грм.
 2) 0,2151 грм. дали: CO₂—0,4621 грм. и H₂O—0,0829 грм.
 3) 0,2423 грм. дали: CO₂—0,5189 грм. и H₂O—0,0896 грм.

Найдено:

Высчитано для

1	2	3	Въ среднемъ:	Высчитано для C ₁₅ H ₅ O+(COCH ₃) ₂ :
C 58,81 ⁰ / ₀	58,60 ⁰ / ₀	58,41 ⁰ / ₀	58,61 ⁰ / ₀	58,57 ⁰ / ₀
H 4,11 ⁰ / ₀	4,29 ⁰ / ₀	4,11 ⁰ / ₀	4,17 ⁰ / ₀	3,94 ⁰ / ₀

Для опредѣленія количества ацетилированныхъ гидроксильныхъ кверцетина по способу Liebermann'a ¹⁾ ацетил-кверцетинъ нагрѣвался въ теченіе часа на водяной банѣ съ сѣрной кислотой (75 ч. крѣпкой сѣрной кислоты и 32 ч. воды), затѣмъ смѣсь разбавлялась водой, вновь нагрѣвалась 3—4 часа и, выпавшій кверцетинъ по охлажденіи, собирался на взвѣшенномъ фильтрѣ, промылся водой, высушивался и взвѣшивался.

Примѣняя крѣпкую сѣрную кислоту для расщепленія ацетил-кверцетина, я получилъ тѣ же результаты со значительнымъ сокращеніемъ времени. Для этого ацетильное производное кверцетина смѣшивалось съ сѣрной кислотой, оранжево-желтый растворъ, нагрѣвался въ теченіи 1/4 часа на водяной банѣ и подъ конецъ смѣшивался съ 5 ч. воды. Выдѣляющійся вначалѣ оранжево-желтый осадокъ (повидимому соли кверцетина) отъ дальнѣйшаго добавленія воды превращался въ ярко-желтый осадокъ кверцетина.

Взято для расщепленія высушеннаго при 106⁰C. ацетил-кверцетина:

¹⁾ Ber. 17, 1682, (1884).

1) 0,2074 грм., получено высушен. при 106°C. кверцетина: 0,1218 грм.

2) 0,2127 грм., получено высушен. при 106°C. кверцетина: 0,1250 грм.

3) 0,2598 грм. ацетил-кверцетина, полученнаго изъ ягодъ извлеченныхъ водой, дали высушеннаго при 106°C. кверцетина: 0,1523 грм.

Найдено кверцетина:			Высчитано для	
1	2	3	въ среднемъ: $C_{15}H_5O_7(CO_3CH)_5$	
58,73 ⁰ / ₀	58,77 ⁰ / ₀	58,62 ⁰ / ₀	58,71 ⁰ / ₀	58,98 ⁰ / ₀

Данныя расщепленія согласуются съ теоретически высчитанными на пента-ацетил-кверцетинъ.

Кверцетинъ полученный при расщепленіи пента-ацетил-кверцетина, ничѣмъ не отличается отъ кверцетина изъ ягодъ. Темп. пл. его лежитъ выше 300°C.

1) 0,2610 грм. кверцетина при нагрѣваніи до 130°C. потеряли 0,0271 грм. воды, что отвѣчаетъ—10,38⁰/₀ H₂O.

Раньше найдено 10,49⁰/₀.

Анализъ его:

1) 0,1871 грм. высуш. при 130°C. дали: CO₂—0,4081 грм. и H₂O—0,0597 грм.

2) 0,2342 грм. кверцетина (полученнаго при расщепленіи ацетильнаго производнаго кверцетина, изъ ягодъ извлеченныхъ водой) дали: CO₂—0,5094 грм. и H₂O—0,0723 грм.

Найдено:		Найдено мною раньше	
1	2	въ среднемъ:	
C 59,50 ⁰ / ₀	59,32 ⁰ / ₀	59,54 ⁰ / ₀	
H 3,55 ⁰ / ₀	3,43 ⁰ / ₀	3,52 ⁰ / ₀	

Слѣдовательно кверцетинъ изъ крушины не претерпѣваетъ никакихъ измѣненій ни при ацетилированіи, ни при расщепленіи его ацетильнаго производнаго.

Расщепленіе кверцетина.

Кверцетинъ, какъ показали опыты Hlasiwetz'a и Herzig'a распадается подъ вліяніемъ ѣдкихъ щелочей на флороглюцинъ и и протокатеховую кислоту.

Повторяя эту реакцію, я воспользовался способомъ Herzig'a ¹⁾; для этого 1,0 кверцетина, раствореннаго въ алкогольномъ рас-

¹⁾ Wien. ak. Ber. 92, II, 1209, (1885).

творѣ ѣдкаго кали (2,0 грм. на 20 см.) кипятился въ колбочкѣ съ обратнымъ холодильникомъ до тѣхъ поръ, пока вынутая проба при нейтрализаціи соляной кислотой уже не давала осадка неизмѣненнаго кверцетина.

Окисленіе сопровождается сильнымъ побурѣніемъ жидкости, которая послѣ охлажденія подкислялась уксусной кислотой и смѣшивалась съ достаточнымъ количествомъ воднаго раствора свинцоваго сахара. Образовавшійся при этомъ бурый осадокъ, послѣ отстаиванія, былъ отдѣленъ отъ жидкости, промытъ водой и взболтанный съ ней разлагался сѣроводородомъ. Сѣрнистый свинецъ отфильтровывался, фильтратъ подогрѣвался для удаленія сѣроводорода и выпаривался до суха; сухой остатокъ растворенный въ водѣ давалъ съ хлорнымъ желѣзомъ реакцію на протокатеховую кислоту.

Фильтратъ же, послѣ удаленія осадка отъ свинцоваго сахара, былъ насыщенъ сѣроводородомъ, сѣрнистый свинецъ удаленъ фильтрованіемъ, фильтратъ выпаренъ до меньшаго объема, подкисленъ соляной кислотой и извлеченъ эфиромъ. Эфирное извлеченіе было оставлено въ чашкѣ для произвольнаго испаренія и оставшаяся бурая масса была вновь растворена въ водѣ и обработана для очистки свинцовымъ сахаромъ, и извлечена эфиромъ—какъ раньше.

При испареніи на стеклышкѣ части эфирнаго извлеченія получались кристаллики флороглюцина. Спиртный растворъ ихъ, подкисленный соляной кислотой, давалъ реакціи съ растворомъ ванилина и съ сосновой лучинкой на флороглюцинъ, окрашивая ихъ въ красный цвѣтъ.

Дальнѣйшее полученіе производныхъ кверцетина, для кверцетина изъ слабительной крушины не производилось, такъ какъ полное согласіе выше приведенныхъ опытовъ съ данными о производныхъ кверцетина изъ кверцитрина доказываетъ съ достаточной точностью ихъ тождественность.

Рамнетинъ

1,4',5'-три-окси-3-метокси-флавоноль.

Рамнетинъ представляет собою моно-метилловый эфиръ кверцетина и, въ противоположность послѣднему, встрѣчающемуся почти во всѣхъ частяхъ растений, принадлежащихъ къ различнымъ семействамъ, выдѣленъ только изъ растений нѣсколькихъ видовъ одного семейства Rhamnaceae и является, повидимому, характернымъ для нихъ веществомъ.

Рамнетинъ находится большею частью въ видѣ гликозида ксанторамнина, частью же въ свободномъ видѣ, въ ягодахъ *Rh. infectoriae* и *Rh. tinctoriae*, и въ различныхъ частяхъ растений: *Rh. oleoides*, *Rh. amygdalina* и *Rh. saxatilis*.

Въ другихъ растенияхъ, не принадлежащихъ къ семейству Rhamnaceae, рамнетина не найдено.

Рамнетинъ, подобно кверцетину, подвергался много разъ изслѣдованію, но его строеніе долго не могло быть установлено. Нѣкоторые изслѣдователи (Hlasiwetz) на основаніи большаго сходства въ свойствахъ и близости данныхъ анализовъ рамнетина и кверцетина отождествляли его съ послѣднимъ, другіе (Bolley) отрицали это предположеніе въ виду различія въ ихъ растворимости въ спиртѣ. Изслѣдуя этотъ вопросъ болѣе тщательно, Schützenberger и Bertéche установили для рамнетина, который они тогда называли хризорамниномъ, формулу $C_{12}H_{10}O_5$ и высказали предположеніе, что рамнетинъ является высшимъ гомологомъ кверцетина ¹⁾.

Въ 1879 году Liebermann и Hörmann ²⁾ подтвердили формулу Schützenberger'a Bertéche изученіемъ приготовленныхъ ими: ди-метил-рамнетина, ацетил-, пропионил и бензоил-рамнетина ди-бром-ацетил-рамнетина. Но, несмотря на тщательность работы, выяснитъ строеніе рамнетина имъ не удалось. Эта задача была рѣшена Herzig'омъ.

¹⁾ Стр. 11.

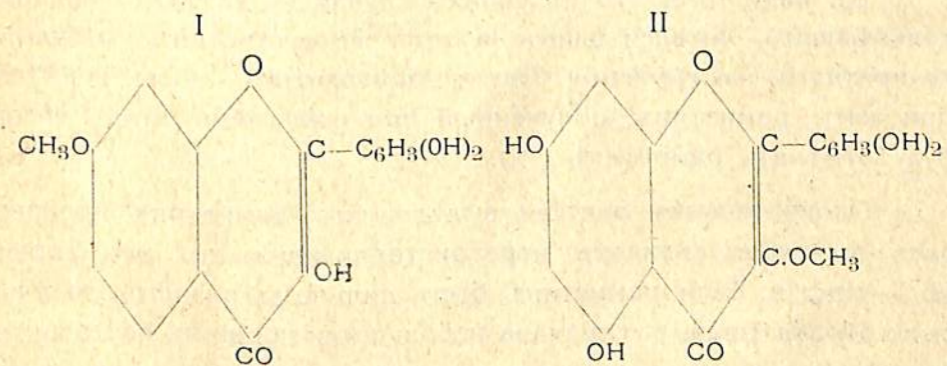
²⁾ Ann. 196, 318, (1879).

Herzig ¹⁾ сначала предполагалъ, что рамнетинъ является ангидридомъ кверцетина, но позже онъ нашель, что рамнетинъ при кипяченіи съ CH_3J и ѣдкимъ кали въ спиртномъ растворѣ даетъ метил-рамнетинъ, идентичный образуемому въ тѣхъ же условіяхъ метил-кверцетину, но полученные такимъ образомъ этил-рамнетинъ и этил-кверцетинъ были различны.

На основаніи этого наблюденія Herzig предположилъ, что рамнетинъ долженъ быть уже отчасти метилированнымъ кверцетиномъ. Кипяченіемъ съ іодисто-водородною кислотою по Zesell'ю Herzig'у удалось доказать, что при этомъ отщепляется CH_3J съ образованіемъ кверцетина, и что рамнетинъ дѣйствительно есть метил-кверцетинъ.

Благодаря этому открытію, позже, когда Herzig'омъ же ²⁾ была установлена формула кверцетина и выяснено его строеніе, само собою опредѣлилась и формула рамнетина: $C_{15}H_{10}O_7CH_3$, и его химическая природа. Открытымъ оставался только вопросъ о мѣстѣ въ частицѣ метоксильной группы.

При расщепленіи рамнетина щелочами Herzig нашель протокатеховую кислоту: $(OH)_2C_6H_3.CO_2H$, и аморфное производное флороглюцина. Предполагая на основаніи этого, что метоксильная группа не можетъ находится въ части частицы, дающей протокатеховую кислоту, а также и потому, что CH_3O не находится, какъ это было доказано раньше, въ орто-положеніи къ CO , считалъ для рамнетина возможными двѣ формулы:

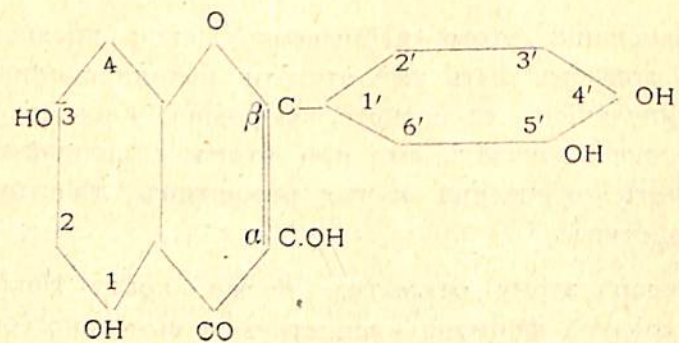


¹⁾ Wien. ak. Ber. 97, IIb, 520, (1888).

²⁾ Wien. ak. Ber. 100, IIb, 187, (1891); Monatsh. f. Chem. XV, 687, (1894).

Perkin и Allison ¹⁾ доказали, что CH_3 помещается въ фло-роглуциновомъ ядрѣ, слѣдовательно рамнетинъ имѣетъ формулу I.

Принимая во вниманіе синтезъ кверцетина Kostaneck'аго, Lampe и Tambor'a ²⁾, для рамнетина выводится формула 1,4',5'-три-окси-3-метокси-флавоноля:



Изслѣдованный мною рамнетинъ былъ полученъ при извлеченіи ягодъ слабительной крушины водою по А, затѣмъ при извлеченіи по В эфиромъ ягодъ, извлеченныхъ уже по первому способу водою, было получено еще большее количество рамнетина, что дало возможность повторить первое изслѣдованіе и дополнить его новыми данными. Болѣе обстоятельное изслѣдованіе рамнетина было, по моему мнѣнію, желательнѣе по тому, что вопросъ о присутствіи рамнетина въ ягодахъ слабительной крушины до сихъ поръ былъ спорнымъ.

Въ виду того, что въ обоихъ случаяхъ, какъ это видно изъ дальнѣйшаго, имѣлся одинъ и тотъ же рамнетинъ, результаты двукратнаго изслѣдованія будутъ приводиться мною совмѣстно, при чемъ рамнетинъ, полученный при извлеченіи ягодъ водою я буду отмѣчать рамнетинъ (А.).

Окончательная очистка выдѣленнаго рамнетина производилась во всѣхъ случаяхъ перекристаллизациею его изъ горячаго 95% спирта. Если рамнетинъ былъ сильно загрязненъ, то удобно было обрабатывать его сначала небольшими порціями растворителя. Спиртъ при этомъ извлекаетъ загрязнения, рамнетинъ же въ немъ трудно растворимъ.

¹⁾ Journ. chem. soc. 81, 471, (1902).

²⁾ L. c.

По внѣшнему виду и многимъ свойствамъ рамнетинъ очень сходенъ съ кверцетиномъ, рѣзко же различается растворимостью въ спиртѣ. Кверцетинъ легко растворяется и кристаллизуется изъ крѣпкаго спирта только при сильномъ сгущеніи или разбавленіи водою, рамнетинъ же растворяется очень трудно, но кристаллизуется изъ спиртныхъ растворовъ при охлажденіи и еще лучше при сгущеніи растворовъ.

Перекристаллизованный изъ спирта онъ имѣетъ видъ ярко-желтаго кристаллическаго порошка, состоящаго изъ мелкихъ иголокъ, запаха и вкуса не имѣетъ очень трудно растворяется на холоду во всѣхъ растворителяхъ; горячій спиртъ, уксусная и карболовая кислоты растворяютъ его легче, чѣмъ хлороформъ, эфиръ, бензолъ, уксусный эфиръ и др.; растворы ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей и крѣпкая сѣрная кислота растворяютъ его очень легко и изъ такихъ растворовъ онъ вновь выдѣляется при нейтрализаціи. Растворъ рамнетина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, окрашенный при сильномъ разведеніи въ желтый цвѣтъ, флуоресцируетъ зеленовато-голубымъ цвѣтомъ, флуоресценція остается замѣтной и въ очень слабыхъ растворахъ. Растворы въ щелочахъ окрашены желтымъ цвѣтомъ, при болѣе сильной концентраціи оранжево-желтымъ.

Спиртнй растворъ рамнетина даетъ осадки: съ уксусно-кислымъ свинцомъ—оранжевый, съ уксусно-кислою мѣдью—бурый, съ ѣдкимъ баритомъ—буроватый; съ хлорнымъ желѣзомъ осадка не образуетъ, но растворъ окрашивается черно-зеленымъ цвѣтомъ; Фелингову жидкость возстанавливаетъ при нагрѣваніи, азотнокислое серебро—медленно на холоду.

При высушиваніи до 130°C. вѣсъ его не измѣняется и рамнетинъ, въ отличіе отъ кверцетина, кристаллизаціонной воды не содержитъ. Темп. пл. его лежитъ выше 300°C.

Анализъ:

I. Взято высушеннаго при 130°C. рамнетина (А):

- 1) 0,2180 грм., получено: CO_2 —0,4840 грм. и H_2O —0,0711 грм.
- 2) 0,1246 " " " 0,2758 " " 0,0398 "
- 3) 0,1255 " " " 0,2793 " " 0,0442 "

Найдено:

	1	2	3	въ среднемъ:
C	60,55%	60,37%	60,69%	60,54%
H	3,62%	3,56%	3,91%	3,69%

II. Взято высушенного при 130°C. рамнетина, полученного изъ ягодъ, извлеченныхъ водою:

- 1) 0,2364 грм., получено: CO₂—0,5249 грм. и H₂O—0,0819 грм.
 2) 0,3411 " " " 0,7597 " " 0,1209 "
 3) 0,2619 " " " 0,5796 " " 0,0934 "

Найдено:

	1	2	3	въ среднемъ:
C	60,56 ⁰ / ₀	60,74 ⁰ / ₀	60,35 ⁰ / ₀	60,55 ⁰ / ₀
H	3,85 ⁰ / ₀	3,93 ⁰ / ₀	3,96 ⁰ / ₀	3,91 ⁰ / ₀

Найдено мною въ среднемъ:

Высчитано для

	I	II	C ₁₅ H ₉ O ₇ .CH ₃
C	60,54 ⁰ / ₀	60,55 ⁰ / ₀	60,74 ⁰ / ₀
H	3,69 ⁰ / ₀	3,91 ⁰ / ₀	3,83 ⁰ / ₀

Результаты элементарнаго анализа указываютъ на полное сходство рамнетина, полученнаго изъ ягодъ слабительной крушины по А, и рамнетина, выдѣленнаго изъ ягодъ, извлеченныхъ водою по В, а также они хорошо согласуются съ теоретически вычисленными цифрами для формулы: C₁₅H₉O₇.CH₃, выражающей составъ рамнетина.

Тетра-ацетил-рамнетинъ

Получается по Liebermann'у и Hörmann'у ¹⁾ кипяченіемъ въ теченіи часа 1 ч. рамнетина, 2 ч. безводнаго уксусно-кислаго натра и 5 ч. уксуснаго ангидрида. Кипяченіе производилось на асбестѣ въ колбочкѣ съ длинной стеклянной трубкой въ качествѣ обратнаго холодильника. Для предупрежденія толчковъ при кипѣніи жидкости въ нее бросались кусочки глиняной тарелки. По окончаніи реакціи и по охлажденіи жидкость застывала въ кристаллическую массу, которая обрабатывалась достаточнымъ количествомъ воды. Нерастворившійся въ водѣ ацетил-рамнетинъ, въ видѣ сѣровато-бѣлыхъ хлопьевъ, перекристаллизовывался для очистки изъ спирта съ небольшимъ количествомъ уксусной кислоты. Кристаллизация идетъ довольно гладко, но требуетъ многократнаго повторенія, такъ какъ ацетил-рамнетинъ трудно освобождается отъ посторонняго буроватаго вещества, образующагося, можетъ быть, при самомъ процессѣ ацетилированія.

Ацетил-рамнетинъ-безцвѣтное игольчато-кристаллическое тѣло, безъ вкуса и запаха, трудно растворимое въ холодномъ и

¹⁾ L. c.

легче въ горячемъ спиртѣ, легко растворяется въ уксусной кислотѣ и труднѣе въ другихъ растворителяхъ. Сѣрная кислота растворяетъ его желтымъ цвѣтомъ съ прекрасной зеленой флуоресценціей, растворъ отъ добавленія воды обезцвѣчивается и выпадаетъ осадокъ рамнетина съ неизмѣнившимся еще ацетил-рамнетиномъ. При нагрѣваніи ацетил-рамнетина съ сѣрной кислотой происходитъ полное расщепленіе съ выдѣленіемъ неизмѣненнаго рамнетина.

Въ виду того, что ацетил-рамнетинъ легче получается въ чистомъ видѣ, было найдено удобнымъ для очистки выдѣленнаго изъ ягодъ рамнетина переводить его въ ацетильное производное и послѣ кристаллизаціи расщеплять сѣрной кислотой.

Тетра-ацетил-рамнетинъ кристаллизаціонной воды не содержитъ и плавится при 183—4°C въ желтую жидкость.

(Liebermann 183—5°C.; Herzig 183—185°C).

Анализъ:

I. Взято высушеннаго при 120°C, ацетил-рамнетина изъ рамнетина (А):

- 1) 0,2712 грм., получено: CO₂—0,5922 грм. и H₂O—0,0985 грм.
 2) 0,2541 " " " 0,5526 " " 0,0981 "

Найдено:

	1	2	въ среднемъ:
C	59,55 ⁰ / ₀	59,31 ⁰ / ₀	59,43 ⁰ / ₀
H	4,03 ⁰ / ₀	4,29 ⁰ / ₀	4,16 ⁰ / ₀

II. Взято высушеннаго при 106°C. ацетил-рамнетина, приготовленнаго изъ рамнетина изъ ягодъ, извлеченныхъ водою:

- 1) 0,2781 грм., получено: CO₂—0,6074 грм. и H₂O—0,1085 грм.
 2) 0,2961 " " " 0,6484 " " 0,1122 "

Найдено:

	1	2	въ среднемъ:
C	59,57 ⁰ / ₀	59,72 ⁰ / ₀	59,64 ⁰ / ₀
H	4,33 ⁰ / ₀	4,21 ⁰ / ₀	4,27 ⁰ / ₀

Найдено мною въ среднемъ:

	I	II	Высчитано для:
			C ₁₅ H ₅ O ₇ (COCH ₃) ₄ CH ₃ :
C	59,43 ⁰ / ₀	59,64 ⁰ / ₀	59,50 ⁰ / ₀
H	4,16 ⁰ / ₀	4,27 ⁰ / ₀	4,13 ⁰ / ₀

Опредѣленіе ацетильныхъ группъ, вступившихъ въ частицу рамнетина, производилось по способу Liebermann'a. Для этого навѣска ацетил-рамнетина высушеннаго при 120°C., овлажненная для лучшаго смачиванія нѣсколькими каплями спирта, нагрѣва-

лась съ сѣрной кислотой (75 ч. сѣрной кислоты и 32 ч. воды) въ колбочкѣ на водяной банѣ въ теченіе часа, затѣмъ добавлялось 10 част. воды и смѣсь нагрѣвалась еще 4—5 часовъ. При такой обработкѣ происходитъ полное расщепленіе ацетил-рамнетина, если же время кипяченія уменьшить напр. 2-мя часами, то разложеніе будетъ частичное, и въ результатѣ вмѣстѣ съ рамнетиномъ будетъ неизмѣненный ацетил-рамнетинъ.

Выдѣлившійся рамнетинъ собирается на взвѣшенномъ фильтрѣ, промывается водой до полного удаленія сѣрной кислоты, и послѣ высушиванія при той же температурѣ, что и фильтръ (100°C), взвѣшивается.

I. Взято для расщепленія высушеннаго при 125°C. ацетил-рамнетина изъ рамнетина (А.):

0,5820 грм., получено рамнетина: 0,3801 грм.—65,30%.

II. Взято высушеннаго при 106°C ацетил-рамнетина изъ рамнетина, изъ ягодъ извлеченныхъ водой:

1,5779 грм. получено рамнетина. 1,0346 грм.—65,56%.

	Найдено мною:	Высчитано для
	I	II
		$C_{15}H_9O_7(COCH_3)_4 \cdot CH_3$:
Рамнетина:	65,30% / 65,56%	65,29%

Herzig при расщепленіи по этому способу получилъ изъ ацетил-рамнетина:

Рамнетина: 1) 65,22% 2) 65,16% 3) 65,47% 4) 64,97%.

Расщепленіе ацетил-рамнетина идетъ успѣшно также съ растворомъ ѣдкаго кали при слабомъ нагрѣваніи и заканчивается сполна въ теченіи 1/2 часа.

Числа полученныя при сожженіи ацетил-рамнетина и при его расщепленіи вполне отвѣчаютъ тетра-ацетил-рамнетину.

Рамнетинъ, полученный при расщепленіи ацетил-рамнетина и перекристаллизованный изъ спирта, по своимъ свойствамъ ничѣмъ не отличается отъ рамнетина изъ ягодъ. Чтобы убѣдиться въ томъ, что онъ при этомъ не измѣняется, мною былъ сдѣланъ анализъ его и приготовленъ опять ацетил-рамнетинъ, послѣдній имѣлъ тем. пл. 183—4°C и по виду былъ сходенъ съ ацетил-рамнетиномъ.

Анализъ:

0,1050 грм. высушеннаго при 120°C. рамнетина I дали:
CO₂—0,2327 грм. и H₂O—0,0364 грм.

Найдено:

C 60,44%

H 3,85%

1) Взято, 0,2167 грм. высушеннаго при 106°C. рамнетина II, получено:

CO₂—0,4795 грм. и H₂O—0,0764 грм.

2) " 0,3012 " 0,6683 " " 0,1055 "

Найдено:

	1	2
C	60,35%	60,51%
H	3,92%	3,89%

Найдено въ среднемъ для рамнетина изъ ацетил-рамнетина:

C—60,43%

H—3,89%

Высчитано для C₁₅H₉O₇(CH₃):

60,74%

3,83%

Согласіе данныхъ анализовъ рамнетина, полученнаго изъ ацетил-рамнетина, и не ацетиллированнаго, говоритъ съ достаточною убѣдительностью за чистоту изслѣдованнаго препарата.

Опредѣленіе метоксильной группы.

Опредѣленіе метоксильной группы въ рамнетинѣ производилось по способу Zeisel'я въ нѣсколько измѣненномъ приборѣ.

Приборъ для опредѣленія CH₃O состоялъ изъ: круглодонной колбочки, емкостью въ 150—200 ссм., закрытой пробкой, черезъ которую проходитъ трубочка, проводящая углекислоту, промытую въ растворѣ азотнокислаго серебра; конецъ трубочки не касается жидкости помѣщенной въ колбочкѣ, и не доходитъ до нея на 1,5—2 см. Надъ колбой помѣщается дефлегматоръ Norton и Otten'a съ 3 шариками; отводящая трубочка дефлегматора соединяется съ аппаратомъ Гейслера, наполненнымъ взмученнымъ въ водѣ краснымъ фосфоромъ, аппаратъ погружается въ ванну съ водой нагрѣтой до 40°C. и соединяется съ колбочками, наполненными водно-алкогольнымъ растворомъ азотно-кислаго серебра, приготовленнаго по Zeisel'ю (2ч. азотно-кислаго серебра 5ч. воды и 45ч. абсолютнаго алкоголя).

При опытѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ: около 16 ссм. іодистаго водорода уд. в. 1,37—1,70 вливаются въ колбу составленнаго прибора. Колбочка нагрѣвается на воздушной банѣ до 130°C. въ теченіи 10 минутъ, тотчасъ же пропускается медленная струя промытой углекислоты, которая, проходя черезъ аппаратъ, уноситъ могущія быть загрязненія іодистаго водорода.

Затѣмъ даютъ колбочкѣ остыть, опускаютъ въ нее 0,2—0,3 грм. вещества и присоединяютъ аппаратъ, а также и колбочки съ растворомъ азотно-серебряной соли.

Колбочка съ HJ нагрѣвается опять до 130°C. при одновременномъ пропусканіи углекислоты; термометръ на верху колонны показываетъ 20—25°C. Разложеніе происходитъ въ теченіи 45 минутъ, но возбѣжаніе потери, кипяченіе продолжалось въ теченіе 1½ часовъ.

По окончаніи реакціи содержимое колбочекъ съ азотно-кисломъ серебромъ разбавлялось 5 ч. воды, полученный при этомъ осадокъ іодистаго серебра опредѣлялся обычнымъ путемъ.

Такъ какъ реакція разложенія, по наблюденію Herzig'a ¹⁾, протекаетъ легче въ присутствіи уксусной кислоты или же съ ацетильными производными, то я, руководясь этимъ наблюденіемъ, для опредѣленія метоксила бралъ не рамнетинъ, а ацетил-рамнетинъ.

Взято рамнетина изъ рамнетина (A), высушеннаго при 100°C.:
0,2331 грм., получено—AgJ.—0,1085 грм.

Найдено:	Высчитано для
	$C_{15}H_5O_6(OCH_3)(COCH_3)_4$
CH ₃ 2,96 ^{0/0}	3,09 ^{0/0}
CH ₃ O 6,13 ^{0/0}	6,40 ^{0/0}

Было найдено Herzig'омъ ¹⁾ 6,29^{0/0}.

Найденное мной количество метоксила довольно хорошо согласуется съ теоретически вычисленными числами для рамнетина.

Послѣ расщепленія ацетил-рамнетина въ колбочкѣ остается кверцетинъ, въ видѣ оранжево-бураго вещества, которое тщательно промывается водой, содержащей небольшое количество гипосульфита, а затѣмъ кристаллизуется изъ слабого спирта.

Полученное такимъ образомъ вещество обладаетъ всѣми свойствами кверцетина, ацетилированное плавится при 190—1°C. и при расщепленіи сѣрной кислотой вновь даетъ кверцетинъ.

Описанные дальше производныя рамнетина были приготовлены только изъ рамнетина, полученнаго изъ ягодъ уже извлеченныхъ водой.

¹⁾ Wien. ak. Ber. 97 IIb, 531, (1888).

²⁾ L. c.

Три-метил-рамнетинъ.

Метилированіе рамнетина было произведено впервые Liebermann'омъ и Hörmann'омъ ¹⁾ при нагрѣваніи до 120°C. гликозида ксанторамнина съ метил-сѣрно-кислымъ кали и метиловымъ спиртомъ. При этомъ происходило расщепленіе гликозида и метилированіе его продукта расщепленія—рамнетина.

Затѣмъ метил-рамнетинъ былъ полученъ Herzig'омъ кипяченіемъ рамнетина съ іодистымъ метиломъ, ѣдкимъ кали и метиловымъ спиртомъ. Какъ было доказано имъ же тождественное соединеніе получается и при метилированіи, въ тѣхъ же условіяхъ, кверцетина, такъ какъ рамнетинъ, представляющій собою монометиловый эфиръ кверцетина $C_{15}H_9O_6(OCH_3)$, при метилированіи даетъ три-метил-рамнетинъ который въ свою очередь соотвѣтствуетъ тетра-метил-кверцетину $C_{15}H_5O_3(OCH_3)_4$.

Мною для метилированія рамнетина былъ примѣненъ ди-метил-сульфатъ $(CH_3)_2SO_4$ предложенный Ulmann'омъ Wenner'омъ ²⁾ въ качествѣ превосходнаго метилирующаго средства, и испытанный по отношенію къ кверцетину Н. Валяшко ³⁾.

1,5 грм. рамнетина взбалтывались со 100 ссм. метиловаго спирта и, не смотря на неполное раствореніе, къ этой смѣси былъ добавленъ насыщенный спиртный растворъ ѣдкаго кали. Полученный бурый прозрачный растворъ былъ смѣшанъ съ 3 грм. ди-метил-сульфата, смѣсь оставлялась въ теченіи часа въ покоѣ, при чемъ сильно окрашенный растворъ значительно просвѣтлѣлъ, къ нему вновь добавлялась такая же порція ди-метил-сульфата и смѣсь оставлялась на болѣе продолжительное время.

По истеченіи сутокъ на днѣ колбы появился кристаллическій тяжелый осадокъ состоящій изъ двухъ веществъ—одного легко растворимаго въ водѣ—метил-сѣрно-калиевой соли и другаго не растворимаго въ ней. Кристаллическій осадокъ былъ собранъ на пластинкѣ Витта, промытъ водой до полного удаленія сѣрной кислоты и нерастворившійся метилированный продуктъ нѣсколько разъ перекристаллизовывался изъ метиловаго спирта.

Три-метил-рамнетинъ кристаллизуется изъ спирта въ видѣ свѣтло-желтыхъ шелковистыхъ иголочекъ, собранныхъ иногда въ

¹⁾ Ann. 196, 317, (1876).

²⁾ Berl. Ber. 33, II, 2476, (1900).

³⁾ Дисс. стр. 50.

пучки, трудно растворимыхъ въ спиртѣ, въ крѣпкой сѣрной кислотѣ растворяется окрашивая ее въ ярко-желтый цвѣтъ.

Тем. пл. 156—157°C. (Herzig 154—5°C. Lieb. и Hörm. 156—157°C). Кристаллизационной воды не содержитъ.

Анализъ:

1) 0,1813 грм. высушеннаго при 100°C. метилъ-рамнетина дали:
CO₂—0,4228 грм. и H₂O—0,0843 грм.

2) 0,1926 грм. высушеннаго при 100°C. метилъ-рамнетина дали:
CO₂—0,4483 „ „ H₂O—0,0865 „ „

	Найдено:	2.	Высчитано для (C ₁₅ H ₆ O ₇ CH ₃ (CH ₃) ₃).
C	63,60%	63,48%	63,65%
H	5,17%	4,99%	5,07%

Данныя анализа отвѣчаютъ формулѣ три-метил-рамнетина C₁₅H₆O₆(OCH₃)(CH₃)₃ или тетра-метил-кверцетина C₁₅H₆O₇(CH₃)₄.

Моно-ацетил-три-метил-рамнетинъ.

Подвергая ацетилированію по способу Lieb. и Hörm. мною было получено изъ три-метил-рамнетина ацетильное производное. Для этого 0,7 грм. три-метил-рамнетина нагрѣвались въ колблочкѣ съ обратнымъ холодильникомъ съ 0,8 грм. уксусно-кислаго натра и 5 грм. уксуснаго ангидрида, кипяченіе продолжалось въ теченіе двухъ часовъ. Остывшая масса, для разложенія избытка ангидрида обрабатывалась водой, нерастворимый остатокъ нѣсколько разъ перекристаллизовывался изъ спирта.

Ацетил-три-метил-рамнетинъ представляетъ собою порошокъ снѣжно бѣлаго цвѣта, состоящій изъ мелкихъ иголокъ, собранныхъ въ сферы, трудно растворяется въ спиртѣ и изъ него кристаллизуется, спиртные растворы имѣютъ ясно выраженную голубую флуоресценцію; плавится при 171—172°C (Herzig 169°). Воды не содержитъ.

Анализъ:

Взято высушеннаго при 110°C ацетил-три-метил-рамнетина:
0,2517 грм. получено CO₂—0,5806 грм. и H₂O—0,1159 грм.

Найдено:	Высчитано для C ₁₅ H ₅ O ₆ (OCH ₃)(COCH ₃)(CH ₃) ₃ :
C—62,91%	62,97%
H— 5,11%	5,05%

Количество ацетильныхъ группъ опредѣлялось по способу Liebermann'a нагрѣваніемъ ацетильнаго производнаго съ сѣрною

кислотою. Нагрѣваніе не должно быть продолжительно, такъ какъ легко происходитъ отщепленіе и метиловыхъ группъ.

Полученный продуктъ расщепленія былъ промытъ на фильтрѣ водою, высушенъ и взвѣшенъ.

Взято высушеннаго при 106°C ацетил-три-метил-рамнетина:
0,2511 грм., получено продукта расщепленія 0,2236 грм.

Найдено: Три-метил-рамнетина—89,05%
Высчитано для C₁₅H₅O₇(CH₃)₄(CO₂CH)
89,5%

Найдено было Herzig'омъ—89,25%

Полученный при этомъ расщепленіи три-метил-рамнетинъ ничѣмъ не отличается отъ три-метил-рамнетина, взятаго для ацетилированія. Тем. пл. его 171—°C.

Ацетил-бром-рамнетинъ.

Если къ насыщенному раствору тетра-ацетил-рамнетина прибавлять по каплямъ бромъ, при охлажденіи жидкости, то послѣ 12 час. стоянія изъ нея выдѣляется буровато-окрашенная масса бром-тетра-ацетил-рамнетина, изъ маточныхъ щелоковъ при разбавленіи ихъ водою получается еще небольшое количество его же.

Прекристаллизованный изъ спирта бром-тетра-ацетил-рамнетинъ—безцвѣтное кристаллическое вещество, очень трудно растворимое въ водѣ, плавится при 220—1°C; дибром-ацетил-рамнетинъ Liebermann'a плавится при 212°C.

Ксанторамнинъ.

Полученный по выше-описанному способу ¹⁾ изъ ягодъ слабительной крушины ксанторамнинъ для окончательной очистки перекристаллизовывался изъ 95%о, а еще лучше изъ безводнаго спирта, въ которомъ примѣси, загрязняющія гликозидъ, труднѣе растворяются и при охлажденіи выдѣляются вначалѣ. Получающіеся кристаллы, послѣ отсасыванія на пластинкѣ Витта, промывались бензоломъ и высушивались на воздухѣ.

Почти безцвѣтные кристаллы, выдѣляющіеся при медленной кристаллизациі въ видѣ агрегатовъ, состоящихъ изъ иголъ, легко растворяются въ водѣ, горячемъ спиртѣ, не растворимы въ эфирѣ, хлороформѣ, бензолѣ. Кристаллизуются изъ крѣпкаго и слабого спирта, изъ воды же не выкристаллизовываются, а обра-

¹⁾ Стр. 37.

зуютъ липкую массу. Съ растворомъ ѣдкаго кали ксанторамнинъ даетъ желтое окрашиваніе и повидимому не измѣняется, такъ какъ послѣ нейтрализаціи раствора не образуется осадка—продукта расщепленія гликозида, но будучи прокипяченъ съ ѣдкимъ кали и нейтрализованъ кислотой даетъ желтый осадокъ рамнетина; тоже самое происходитъ при нагрѣваніи ксанторамнина съ кислотами. Водный растворъ гликозида съ хлорнымъ желѣзомъ даетъ буроватое окрашиваніе и не даетъ осадковъ ни съ уксусно-кислымъ свинцомъ, ни съ уксусно-кислою мѣдью.

Красящею способностью не обладаетъ, между тѣмъ какъ она сильно выражена у продукта его расщепленія, образующагося при кипяченіи ксанторамнина съ кислотами. Редуцируетъ Фелингову жидкость при нагрѣваніи, на холоду же возстановленія не происходитъ.

Опредѣленіе воды и элементарный анализъ.

Кристаллы ксанторамнина, свѣже-выкристаллизованные теряютъ въ вѣсѣ при высушиваніи ихъ въ эксикаторѣ 6 частицъ кристаллизаціонной воды, седьмая же частица удерживается и потеря ее можетъ быть вызвана нагрѣваніемъ при 106°C; дальнѣйшее повышение температуры не измѣняетъ вѣса высушиваемаго вещества.

Чтобы убѣдиться, что при высушиваніи ксанторамнинъ теряетъ именно воду, а не спиртъ, небольшое количество гликозида, помѣщенное въ трубочку съ вытянутымъ концомъ, осторожно нагрѣвалось въ воздушномъ шкафу и съ конденсировавшимися капельками на холодной части трубочки была произведена іодоформенная реакція, результаты были получены отрицательные.

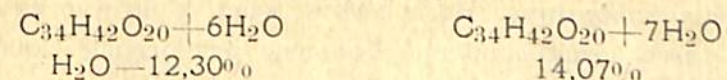
Опредѣленіе воды:

- 1) 1,1728 грм. ксанторамнина потеряли при высушиваніи въ эксикаторѣ—0,1435 грм. H₂O, при дальнѣйшемъ высушиваніи при 106°C. еще 0,0209 грм. Общая потеря—0,1644 грм. H₂O.
- 2) 1,0553 грм. " въ эксикаторѣ—0,1287 грм. H₂O. при 106°C—0,195. Общая потеря—0,1482 грм.

Найдено:

при высушиваніи въ эксикаторѣ: при 106°C.
H₂O—1) 12,23% 2) 12,19% 1) 14,02% 2) 14,04%

высчитано для:



Эти данныя противорѣчатъ результатамъ изслѣдованія Liebermann'a и Hörmann'a, ¹⁾ нашедшимъ, что ксанторамнинъ, перекристаллизованный изъ спирта, теряетъ при высушиваніи при 120-30° до 7.7% въ вѣсѣ. Нагрѣваніемъ 10 грм. ксанторамнина они получили нѣсколько капель горячей жидкости, которая давала іодоформенную реакцію. Въ виду этого они считали, что ихъ ксанторамнинъ содержалъ кристаллизаціонный алкоголь, но допускали существованіе и ксанторамнина съ кристаллизаціонною водою въ виду того, что Gellatly еще ранѣ Liebermann'a и Hörmann'a, изслѣдуя полученный изъ ягодъ Rh. tinctoriae ксанторамнинъ, нашель, что при высушиваніи онъ теряетъ воду въ количествѣ 14,37%.

Анализъ:

Взято высушеннаго при 106°C ксанторамнина:

- 1) 0,2361 грм. получено: CO₂—0,4559 грм. и H₂O—0,1192 грм.
2) 0,1845 " " " 0,3575 " " 0,0936 "
3) 0,1569 " " " 0,3036 " " 0,0801 "

Найдено:

	1	2	3	въ среднемъ:
C	52,66%	52,84%	52,77%	52,76%
H	5,61%	5,64%	5,68%	5,64%

Высчитано для C₃₄H₄₂O₂₀:

C 52,96%
H 5,51%

Данныя анализа согласуются съ вычисленными для формулы: C₃₄H₄₂O₂₀, принятой для ксанторамнина послѣ изслѣдованія Ch. и G. Tanret ²⁾.

Расщепленіе ксанторамнина.

Благодаря работѣ Gellatly, указавшей на гликозидный характеръ ксанторамнина и на способность расщепляться подъ влияніемъ кислотъ—точное опредѣленіе количества продуктовъ распада занимало многихъ изслѣдователей и оно совершенно понятно, такъ какъ эгимъ путемъ можно было близъ подойти къ истинной

¹⁾ Ann. 196, 311, (1879).

²⁾ Стр. 21.

формуль ксанторамнина. Но и здѣсь, какъ и во многихъ другихъ случаяхъ, замѣчается довольно большое разногласіе: каждый изъ изслѣдователей, получая цифры отличныя отъ таковыхъ предыдущихъ авторовъ, склоненъ допустить и допускаетъ, что разница въ результатахъ зависитъ отъ нечистоты продуктовъ и даетъ своему веществу иную формулу, выставляя ее какъ наиболѣе вѣрную. Отсюда для одного и того же вещества получается нѣсколько формуль, не смотря на видимую идентичность ихъ между собою не только по физическимъ свойствамъ, но и по результатамъ изслѣдованія.

Придавая большое значеніе методу расщепленія гликозида я старался провести его при возможно низкой температурѣ и при кратковременномъ дѣйствіи кислоты. Для этого къ горячему 10% водному раствору гликозида прибавлялась сѣрная кислота въ такомъ количествѣ, чтобы крѣпость ея во всей жидкости равнялась бы 10%. Сейчасъ же по прибавленіи кислоты жидкость начинаетъ мутиться и черезъ нѣсколько времени выпадаетъ осадокъ, но полного расщепленія еще не произошло, такъ какъ жидкость надъ осадкомъ остается окрашенной; реакція оканчивается и жидкость обезцвѣчивается послѣ 4-хъ часового нагрѣванія на водяной банѣ. Получившійся осадокъ былъ чисто-желтаго цвѣта и представлялъ собою рамнетинъ, а фильтратъ отъ него—безцвѣтная жидкость—содержалъ сахаръ.

Продуктъ расщепленія собирался на взвѣшенномъ фильтрѣ, промывался водой, высушивался и взвѣшивался.

Взято высушеннаго при 106°C. ксанторамнина:

- 1) 0,8638 грм., получено высуш. при 106°C. рамнетина 0,3535 грм.
2) 0,9563 " " " " " " " 0,3909 "

Найдено:		Высчитано для
1	2	$C_{34}H_{42}O_{20}$
Рамнетина: 40,92%	40,88%	41,03%

Продуктъ распада гликозида, желтое игольчато-кристаллическое вещество по всѣмъ своимъ свойствамъ отвѣчаетъ рамнетину, что подтверждается его анализомъ и свойствами, полученнаго изъ него ацетильнаго-производнаго и темп. пл. его.

Перекристаллизованный изъ спирта и высушенный при 106°C онъ далъ при сожженіи слѣдующіе результаты:

Изъ 0,2417 грм. рамнетина получено: CO_2 —0,5397 грм.
и H_2O —0,0846 грм.

Найдено:	Высчитано для $C_{16}H_{12}O_7$
C 60,89%	60,74%
H 3,88%	3,83%

Приготовленный изъ него ацетил-рамнетинъ, кристаллизуется изъ спирта въ видѣ безцвѣтныхъ иголочекъ, плавящихся при 183—4°C., и всѣ остальные свойства его не отличаются отъ свойствъ ацетил-рамнетина, уже описаннаго мной.

Опредѣленіе рамнозы.

Такъ какъ изслѣдованіями Ch. и G. Tanret и Votocek'a и Fric'a ¹⁾ было установлено, что ксанторамнинъ содержитъ двѣ частицы рамнозы и одну галактозы, то, установленія тождества полученнаго мною ксанторамнина съ изслѣдованнымъ ранѣе, мною было произведено количественное опредѣленіе рамнозы.

Метил-пентозы, а также и вещества, ихъ содержащія, при кипяченіи съ соляной кислотой даютъ въ дестиллятѣ метил-фурфуролъ, подобно тому какъ пентозы—фурфуролъ. Метил-фурфуролъ даетъ съ флороглюциномъ бурый осадокъ, который можетъ быть взвѣшенъ. На этомъ основанъ способъ количественнаго опредѣленія метил-пентозъ, предложенный Votocek'омъ. Для опредѣленія рамнозы я пользовался методомъ выработаннымъ при изслѣдованіи рутина Н. Валяшко ²⁾. Навѣска ксанторамнина кипятилось съ 12% соляной кислотой, дестиллятъ собирался въ градуированномъ цилиндрѣ; послѣ отгонки 30—40 ссм. въ колбу, каждый разъ, добавлялось такое же количество 12% соляной кислоты и перегонка продолжалась въ теченіи 4—5 часовъ. Собранный дестиллятъ смѣшивался съ растворомъ флороглюцина въ 12% соляной кислотѣ, и оставлялся въ покоѣ въ темномъ мѣстѣ на сутки. Красно-бурый осадокъ флороглюцида, собиравался на взвѣшенномъ фильтрѣ, промывался водой, высушивался и взвѣшивался.

Вычисленіе количества рамнозы $C_6H_{14}O_6$, въ % производилось по формуль:

$$\text{Рамноза } \% = \frac{100 \cdot Ph \cdot 1.93}{S}$$

Въ которой:

Ph.—означаетъ вѣсъ флороглюцида,

1.93—факторъ, полученный описаннымъ путемъ и показы-

¹⁾ Стр. 22.

²⁾ Дисс. 57—58.

вающій отношеніе количества рамнозы къ получающемуся изъ нея количеству флороглюцида $\left(\frac{\text{Рамноза}}{\text{флороглюцидъ}} = 1.93. \right)$

S—навѣска изслѣдуемаго вещества.

Взято высушеннаго при 106°C. ксанторамнина:

1) 0,7537 грм. получено высуш. при 97°C. флороглюцида—
0,1629 грм.

2) 0,6584 грм. получено высуш. при 97°C. флороглюцида—
0,1439 грм.

Найдено:		Высчитано для	
Рамнозы:	1	2	C ₃₄ H ₄₂ O ₂₀
C ₆ H ₁₄ O ₆ :	41,71 ^{0/0}	42,18 ^{0/0}	42,60 ^{0/0}

Эти данныя вполне соответствують содержанію рамнозы въ ксанторамнинѣ. Несогласіе до 1^{0/0} между найденнымъ количествомъ и вычисленнымъ не препятствуетъ этому заключенію, такъ какъ при изслѣдованіи гликозидовъ вопросъ идетъ не объ абсолютномъ количествѣ рамнозы, а о числѣ частицъ въ молекулѣ гликозида. Самъ способъ опредѣленія рамнозы не представляетъ собою точнаго способа, а только приближенный. Значительныя отклоненія получаютъ даже при работѣ съ выдѣленными пентозами и метил-ментозами, при гликозидахъ же, кромѣ вліянія на выходъ фурфурола, быстроты дестилляціи и др. условій, сказывается также вліяніе вещества, связаннаго съ сахаромъ. Способъ опредѣленія метил-пентозъ, въ частности рамнозы, былъ разработанъ полѣе Widtsoe и Tollens'омъ ¹⁾ и Ellett и Tollens'омъ ²⁾. Они также указываютъ на неточность способа.

Въ виду того, что на точность опредѣленія сильно вліяютъ различныя, трудно уловимыя условія опыта, мною опредѣленіе рамнозы велось въ тѣхъ условіяхъ, въ какихъ производилось опредѣленіе ея въ нашей лабораторіи Н. Валяшко и для высчитыванія я пользовался имъ установленнымъ факторомъ.

Для качественного опредѣленія рамнозы, фильтратъ отъ рамнетина, полученнаго расщепленіемъ ксанторамнина, насыщался при нагрѣваніи углекислымъ баріемъ, осадокъ отфильтровывался отъ жидкости, а фильтратъ выпаривался до суха съ небольшимъ количествомъ углекислаго барія. Сухой остатокъ извлекался крѣпкимъ (95^{0/0}) спиртомъ, и послѣ отгонки его въ полученный сиропъ былъ вброшенъ кристалликъ рамнозы; при стояніи сиропъ

¹⁾ Berl. Ber. 33, I, 143, (1900).

²⁾ Berl. Ber. 38, 492, (1905).

началъ закристаллизовываться. Кристаллы выдѣлившейся рамнозы отдѣлялись отсасываніемъ, промывались спиртомъ и высушивались между бумагой. Сиропъ затѣмъ сгущался на водяной банѣ и оставлялся для кристаллизаціи съ кристалликомъ свѣже-выдѣленной рамнозы, при этомъ получилось небольшое количество ея и дальше сиропъ не кристаллизовался.

Рамноза кристаллизуется въ безцвѣтныхъ кристаллахъ, слабосладкаго вкуса, растворима въ водѣ и горячемъ спиртѣ, плавится при 93—94°C.

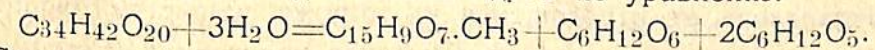
(R. Rayman, Schunck, Marschlewsky при 90—92°C, Hlasiwetz и Pfaundler 105—110°C, Berend и Will: нашли, что при быстромъ нагрѣваніи въ капиллярѣ пл. при 105°C, а при медленномъ—94°C) ¹⁾.

Фенил-осазонъ рамнозы, приготовленный съ уксусно-кислымъ фенил-гидразиномъ, плавится при 182°C; (по Fischer'у при 180°C).

Находящаяся въ ксанторамнинѣ галактоза не была выдѣлена мною, но некристаллизующійся сиропъ, послѣ выдѣленія рамнозы, при окисленіи его азотною кислотою далъ слизевую кислоту, плавящуюся при 116⁰ ²⁾. Полученіе же слизиевой кислоты въ этихъ условіяхъ служитъ по Tollens'у ³⁾ характерною реакціей на галактозу.

Результаты элементарнаго анализа ксанторамнина изъ ягодъ слабительной крушины приводятъ къ формулѣ C₃₄H₄₂O₂₀, установленной работою Gh. и G. Tanret.; изслѣдованіе же продуктовъ расщепленія качественное и количественное показало, что при его расщепленіи получается рамнетинъ, галактоза и двѣ частицы рамнозы.

Расщепленіе слѣдовательно идетъ по уравненію:



Совершенно аналогично тому, какъ это установлено для ксанторамнина изъ ягодъ Rh. infectoriae Gh. и G. Tanret. Также и во всѣхъ свойствахъ наблюдается полное сходство ксанторамнина изъ ягодъ Rh. catharticae съ ксанторамниномъ изъ ягодъ Rh. infectoriae, а потому оба ксанторамнина должны быть признаны идентичными.

¹⁾ E. Lippmann, Die Chemie der. Zuckerarten. 1904 г. стр. 169.

²⁾ Kent и Tollens, Ann. 227, 230, (1885).

³⁾ Handb. der. Kohlenhydrate Bd. I, 101.

Существуетъ только одно различіе: ксанторамнинъ описывается въ видѣ золотисто-желтыхъ кристалловъ, ксанторамнинъ же изъ ягодъ *Rh. catharticae* полученъ мною въ видѣ едва желтоватыхъ кристалловъ. Но это различіе обуславливается только способомъ полученія его, такъ какъ кристаллы ксанторамнина непромытые бензоломъ, слѣдовательно смоченные спиртнымъ же растворомъ ксанторамнина, при высыханіи дѣлаются желтыми.

Эмодинъ.

Три-окси-метил-антрахинонъ.

Литература.

Въ 1857 году Warren de la Rue и Н. Müller ¹⁾, изслѣдуя корень ревеня, выдѣлили вмѣстѣ съ хризофановой кислотой новое вещество въ видѣ оранжево-желтыхъ иголъ, съ темп. пл. 250°, которое они назвали эмодиномъ. Почему они дали это названіе неизвѣстно. По Flückiger'у, отъ имени Rheum Emodi Walich. ²⁾, хотя они извлекали эмодинъ изъ другихъ видовъ ревеня ³⁾.

Эмодинъ встрѣчается во многихъ растеніяхъ, принадлежащихъ къ различнымъ семействамъ, находясь въ нихъ въ свободномъ видѣ и въ видѣ гликозидовъ. По Tschirch'у для три-окси-метил-антрахинона возможны пятнадцать изомеровъ ⁴⁾. Въ настоящее время болѣе полно изучены два изомера (Oesterle) ⁴⁾—алоэ-эмодинъ, получающійся изъ различныхъ видовъ алоэ и листьевъ сенны (Tschirch и Hippe) ⁵⁾ съ темп. пл. 222—223°C и франгула-эмодинъ съ темп. пл. 250°C., встрѣчающійся въ большинствѣ другихъ растеній: въ различныхъ видахъ ревеня (*Rheum*) сем. Polyganaceae, въ относящемся къ тому же семейству *Polygonum cuspidatum* находится въ видѣ гликозида полигонина (Perkin), ⁶⁾ въ корѣ *Rh. frangulae* въ видѣ гликозида франгулина (Casselmann) ⁷⁾. Франгулинъ былъ полученъ раньше Binswanger'омъ изъ коры

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 73, 443, (1857).

²⁾ Flückiger Pharmacognosie, 3 Aufl. 1891, стр. 404.

³⁾ Ber. Pharm. Ges. 8, 176, (1898).

⁴⁾ Arch. Pharm. 237, 699, (1899).

⁵⁾ Arch. Pharm. 238, 427, (1900).

⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 1085, (1895).

⁷⁾ Ann. 104, 77, (1857).

и Buchner'омъ ¹⁾ изъ корня *Rh. frangulae* а также изъ зрѣлыхъ сѣмянъ *Rh. catharticae* и описанъ подъ именемъ рамноксантина. Свободный эмодинъ кромѣ того содержится въ корѣ *Rh. frangulae* и *Rh. Purshinae* (Jowett) ²⁾ и нѣкоторыхъ другихъ растеніяхъ.

Главныя изслѣдованія эmodина относятся къ эmodину изъ ревеня. Въ ревенѣ эмодинъ находится вмѣстѣ съ хризофановой кислотой, съ которой онъ очень сходенъ и трудно отъ нея отдѣляется. Изслѣдованія этихъ двухъ веществъ шли параллельно. Принадлежность хризофановой кислоты къ группѣ производныхъ ализарина была установлена Graebe и Liebermann'омъ ³⁾, когда они подвергли ее возстановленію цинковой пылью и получили при этомъ антраценъ. Принимая во вниманіе предыдущія работы, установившія для хризофановой кислоты два гидроксила, Graebe и Lieb. разсматривали ее какъ ди-окси-антрахинонъ $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, изомеръ ализарина.

Rochleder ⁴⁾ подвергъ критикѣ выводы Graebe и Liebermann'a; онъ указывалъ, что хризофановая кислота трудно отдѣляется отъ эmodина, а потому и выведенная ими формула относится къ неопредѣленной смѣси этихъ двухъ веществъ. Rochleder выработалъ способъ очистки хризофановой кислоты отъ эmodина, основанный на нерастворимости ея въ растворѣ соды, въ которомъ эмодинъ легко растворяется. Анализами очищенной хризофановой к. онъ установилъ формулу предложенную раньше Gerhardt'омъ $C_{14}H_{10}O_4$.

Liebermann и Fischer ⁵⁾ предприняли вновь изслѣдованіе хризофановой кислоты и эmodина. Они обратили вниманіе на то, что всегда анализы хризофановой кислоты даютъ на $\frac{2}{3}$ больше Н, чѣмъ требуется по формулѣ Lieb. и Graebe, и поставили цѣлью изслѣдовать ближе получающійся при возстановленіи антраценъ, переводомъ его въ антрахинонъ и ализаринъ. Наблюдавшіяся при этомъ отличія антрацена изъ хризофановой кислоты и изъ ализарина удалось имъ выяснитъ только при изслѣдованіи эmodина. Эмодинъ по всѣмъ своимъ свойствамъ и реакціямъ представляетъ большое сходство съ хризофановой кислотой. Въ виду этого Lieberm., разсматривая хризофановую кислоту, какъ ди-окси-антрахиномъ, считалъ эмодинъ три-окси-антрахиномъ. Но и

¹⁾ Ann. 87, 218, (1853).

²⁾ Chem. Centralbl. 76, 388, (1905).

³⁾ Berl. Ber. 1, 104, (1868).

⁴⁾ Journ. f. pr. Chem. 107, 374, (1869).

⁵⁾ Ann. 183, 158, (1876).

здѣсь данныя анализовъ показывали всегда больше углерода и водорода, почти на 1⁰/₀, чѣмъ требовалось формулою. По даннымъ анализа можно было вывести двѣ формулы C₁₄H₈O₅ и C₁₅H₁₀O₅.

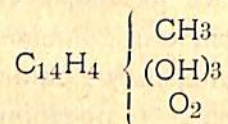
При ацетилированіи они получили моно- и три-ацетил-эмодинъ, что доказывало въ частицѣ три гидроксила.

Возстановленіе цинковой пылью дало углеводородъ, отличающійся по реакціямъ окисленія и темп. пл. его самого и продуктовъ его окисленія отъ антрацена. Оказалось, что при окисленіи хромовой кислотой получается не антрахинонъ C₁₄H₈O₂, а антрахинон-карбоновая кислота C₁₄H₇O₂COOH. Эти данныя привели Liebermann'a и Fischer'a къ заключенію, что эмодинъ является производнымъ не антрацена, а метил-антрацена C₁₄H₉CH₃; и что при окисленіи метиловая группа переходитъ въ карбоксиль.

Дѣйствительно къ тому времени Weiler'омъ и Fischer'омъ и Fischer'омъ ¹⁾ былъ приготовленъ синтетическимъ путемъ метил-антраценъ и изучены его свойства.

Полученные Liebermann'омъ и Fischer'омъ метил-антраценъ и антрахинон-карбоновая кислота оказались тождественными съ соединеніями полученными Weil. и Fisch.

На основаніи своихъ изслѣдованій Lieb. и Fisch. установили, что эмодинъ представляетъ собою три-окси-метил-антрахинонъ:



Аналогичныя данныя были получены ими и при изслѣдованіи хризофановой кислоты. Они установили, что послѣдняя является метил-ди-окси-антрахинономъ: C₁₄H₉O₂(CH₃)(OH)₂.

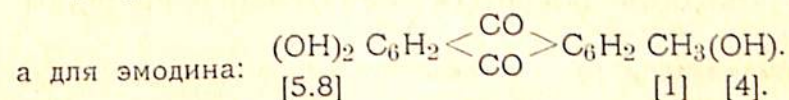
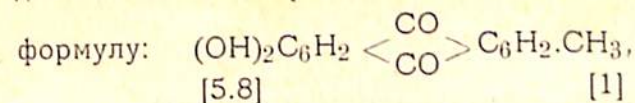
Что касается положенія метила и гидроксиль въ частицѣ эмодина и хризофановой кислоты, то этотъ вопросъ остается еще до сихъ поръ не выясненнымъ. Благодаря близости свойствъ 1 и 2 метил-антраценовъ и получающихся изъ нихъ антрацен- и антрахинонъ-карбоновыхъ кислотъ, трудно опредѣлить, какой изъ метил-антраценовъ получается при возстановленіи цинковою пылью эмодина и хризофаной кислоты.

На основаніи работы Liebermann'a и Fischer'a считали вѣроятнымъ, что въ эмодинѣ и хризофановой кислотѣ группа CH₃ помѣщается въ положеніи—2, Но Perkin и Hummel ²⁾ высказали предположеніе, что эмодинъ есть производное 1 метил-антрацена.

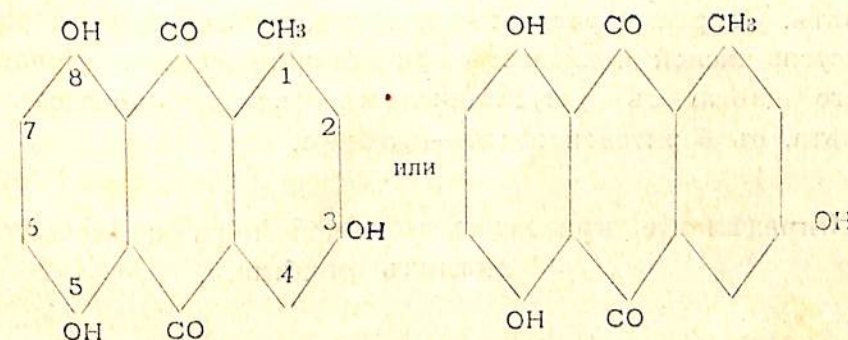
¹⁾ Berl. Ber. 7, 1186, 1196, 187, 8, 675, [1875].

²⁾ Journ. chem. soc. 65, 925, [1894].

Къ тому же заключенію пришли Hesse и Jowett и Potter. Кромѣ того Hesse ¹⁾, находя, что гидроксиль въ хризофановой кислотѣ должны быть въ р-положеніи другъ къ другу, установилъ, для нея формулу:



Jowett и Potter ²⁾ подтвердили формулу хризофановой кислоты, установленную Hesse, но его формулу для эмодина признали неправильной. По ихъ мнѣнію эмодинъ долженъ содержать комплексъ атомовъ хризофаной кислоты и отличается отъ нея однимъ только гидроксилью. Но положеніе третьяго гидроксила въ формулѣ Hesse, Jowett и Potter считаютъ несогласнымъ со свойствами эмодина. Хризофановая кислота не метилируется при нагрѣваніи съ NaOH и CH₃ въ метиловомъ спиртѣ, слѣдовательно содержитъ оба гидроксиль въ орто-положеніи къ CO [5.8], эмодинъ же въ этихъ условіяхъ даетъ моно-метиловый эфиръ, а потому долженъ имѣть гидроксиль не въ орто-положеніи [4], какъ принялъ Hesse, а въ мета-положеніи къ CO. Вслѣдствіе отсутствія красящей способности у эмодина, третій гидроксиль не можетъ находиться также и на 6 или 7 мѣстѣ, смѣжно съ гидроксилью хризофановой кислоты. На основаніи этихъ соображеній Jowett и Potter считаютъ возможными для эмодина только двѣ формулы:



¹⁾ Ann. 309, 73, (1899).

²⁾ Journ. chem. soc. 83, 1327, (1903).

Попытки Jowett'a и Potter'a получить синтетически хризофановую кислоту были неудачны и положеніе метила и гидроксиль въ частицѣ эмодина, остается до сихъ поръ не подтвержденнымъ экспериментальнымъ путемъ.

Эмодинъ изъ ягодъ слабительной крушины.

Для подробнаго изслѣдованія служилъ мнѣ эмодинъ, выдѣленный изъ ягодъ слабительной крушины при извлеченіи ихъ по А. Отдѣленный отъ кверцетина, въ смѣси съ которымъ онъ при этомъ получается, извлеченіемъ бензоломъ-эмодинъ для окончательной очистки перекристаллизовывался изъ спирта, изъ котораго онъ выдѣляется въ видѣ красно-оранжевыхъ блестящихъ иголочекъ, собирающихся часто въ видѣ розетокъ, легко растворимыхъ въ спиртѣ, уксусномъ эфирѣ.

Блестящіе кристаллы становятся матовыми при высушиваніи и плавятся при 254—255°C. Форма кристалловъ и цвѣтъ ихъ зависятъ отъ условій кристаллизаціи: иногда при медленномъ выдѣленіи получаютъ небольшіе, плотные сростки игольчатыхъ кристалловъ, даже табличекъ темно-краснаго цвѣта; при быстромъ охлажденіи раствора выдѣляются крупныя иглы красно-оранжеваго цвѣта. Эту особенность эмодина еще въ 1876 году замѣтилъ Faust ¹⁾.

Растворъ соды, амміака и ѣдкихъ щелочей растворяютъ эмодинъ вишнево-краснымъ цвѣтомъ, при нейтрализаціи такихъ растворовъ выпадаютъ желтыя хлопья; крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ его легко, окрашиваясь также въ вишнево-красный цвѣтъ. Спиртнйй растворъ эмодина, смѣшанный съ растворомъ уксусно-кислой мѣди, даетъ при стояніи осадокъ фіолетово-розоваго цвѣта, съ уксусно-кислымъ свинцомъ—осадокъ желтаго цвѣта, съ баритовой водой—краснаго.

Опредѣленіе кристаллизаціонной воды и элементарный анализъ эмодина.

0,6552 грм. эмодина, высуш. при 97°C потеряли 0,0406 грм. H₂O

Найдено:	Высчитано для C ₁₅ H ₁₀ O ₅ + H ₂ O
H ₂ O 6,19%	6,25%

¹⁾ Jahreb. Pharm. 1876, 434.

При дальнѣйшемъ нагрѣваніи до 106°C потери въ вѣсѣ не наблюдалось, но при болѣе высокой температурѣ вѣсъ вещества, хотя и медленно но, уменьшался, при чемъ въ верхнихъ частяхъ трубочки для взвѣшиванія появлялся слабый налетъ взогнавшагося эмодина.

Анализъ:

Взято высушеннаго при 106°C эмодина:

- 1) 0,2175 грм. получено: CO₂—0,5328 грм. и H₂O—0,0709 грм.
2) 0,2611 " " " 0,6387 " " 0,0844 "

Найдено:

	1	2	въ среднемъ:
C	66,81%	66,71%	66,76%
H	3,62%	3,59%	3,60%

Высчитано для C₁₅H₁₀O₅

C 66,64%
H 3,73%

Эти данныя анализа вполне отвѣчаютъ формулѣ эмодина.

Ацетил-эмодинъ

Получается кипяченіемъ эмодина съ уксусно-натріевой солью и уксуснымъ ангидридомъ въ теченіи 10—15 минутъ, при этомъ смѣсь, вначалѣ желтаго цвѣта, переходитъ въ зеленый. Для удаленія избытка уксуснаго ангидрида и уксусно-кислаго натра остывшая кристаллическая масса нагрѣвается съ водой и перекристаллизовывается изъ спирта. Если ацетилированіе происходитъ болѣе продолжительное время, напрм.—въ теченіи часа, то получается студенистая масса трудно поддающаяся очисткѣ.

Перекристаллизованный изъ спирта ацетил-эмодинъ представляетъ собою длинныя иглы или пластинки свѣтло-желтаго цвѣта; растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, уксусной кислотѣ, толуолѣ. Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ его яркимъ вишнево-краснымъ цвѣтомъ, растворы щелочей на холоду не растворяютъ его, при нагрѣваніи же, вслѣдствіе отщепленія ацетильныхъ группъ, происходитъ раствореніе съ вишнево-краснымъ окрашиваніемъ, какъ и эмодинъ. Плавится при 196—7°C (Lieberm. ¹⁾ 190°C, Fischer и Lieberm. ²⁾ 190°C, Tschirch и Heuberg ³⁾ 193°C, Schwabe ⁴⁾ 191—193°C.).

¹⁾ Berl. Ber. 8, 971, (1875).

²⁾ Ann. 183, 163, (1876).

³⁾ Arch. Pharm. 240, 609, (1902).

⁴⁾ Arch. Pharm. 226, 582, (1888).

Ацетил-эмодинъ кристаллизационной воды не содержитъ, для анализа высушивался при 106°C.

Анализъ:

- 1) Взято 0,2013 грм., получено: CO₂—0,4673 грм. и H₂O—0,0771 грм.
 2) „ 0,1902 „ „ 0,4429 „ „ 0,0714 „

	Найдено:		Высчитано:
	1	2	C ₁₅ H ₇ O ₅ (COCH ₃) ₃ .
C	63,31 ^{0/0}	63,50 ^{0/0}	63,61 ^{0/0} .
H	4,25 ^{0/0}	4,17 ^{0/0}	4,08 ^{0/0} .

Количество ацетильныхъ группъ опредѣлялось расщепленіемъ ацетил-эмодина сѣрной кислотой той же крѣпости и въ сходныхъ условіяхъ, какъ и при расщепленіи ацетил-кверцетина по способу Liebermann'a. Примѣненіе ѣдкаго кали было не вполне удачно, такъ какъ, повидимому, происходитъ образованіе побочныхъ продуктовъ.

Для этого навѣска, высушеннаго при 106°C ацетил-эмодина нагрѣвалась съ сѣрною кислотой на водяной банѣ въ теченіе 30 минутъ, вишнево-красная жидкость разбавлялась водой и вновь нагрѣвалась въ теченіи часа. Въ кислой же жидкости, по разбавленіи ея водой, образовался осадокъ эмодина, который собирался на высушенномъ и взвѣшенномъ фильтрѣ и послѣ соответствующаго промыванія и высушиванія, взвѣшивался.

Взято ацетил-эмодина:

- 1) „ 0,2150 грм. получено эмодина 0,1467 грм.
 2) „ 0,2375 „ „ „ 0,1612 „
- | | | |
|---------|---|---|
| | Найдено | Высчитано для C ₁₅ H ₇ O ₅ (CO ₃ CH ₃) ₃ |
| эмодина | 1) 68,24 ^{0/0} 2) 68,13 ^{0/0} | 68,18 ^{0/0} |

При расщепленіи сѣрной кислотой, полученные числа близко стоятъ къ высчитаннымъ.

Продуктъ расщепленія ацетил-эмодина имѣлъ всѣ свойства эмодина и плавился при 254°C.

Анализъ высушеннаго при 106°C. эмодина изъ ацетил-эмодина 10,1442 грм. его дали: CO₂—0,3534 грм. и H₂O—0,0469 грм.

	Найдено	Высчитано для C ₁₅ H ₁₀ O ₅
C	—66,84	C—66,64 ^{0/0} .
H	— 3,62	H— 3,73 ^{0/0} .

Бензоил-эмодинъ

Полученъ по способу Schothen Baumann'a, для этого 0,5 грм. эмодина, растворенные въ 20 ссм. воднаго раствора ѣдкаго кали, взбалтывались съ хлористымъ бензоиломъ до тѣхъ поръ, пока первоначальный вишнево-красный цвѣтъ раствора не перешелъ въ желтый. При стояніи смѣси выдѣлился обильный осадокъ, который промывался слабымъ спиртомъ и, для удаленія образовавшагося бензойно-кислаго кали, нѣсколько разъ обрабатывался горячей водой и затѣмъ, растворенный въ хлороформѣ, осаждался спиртомъ.

Бензоил-эмодинъ темно-желтые иглы трудно растворимы въ горячемъ спиртѣ, легче въ хлороформѣ, уксусной кислотѣ, уксусномъ эфирѣ, бензолѣ. Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ его на холоду, ѣдкое кали, въ водномъ растворѣ, лишь при кипяченіи. Темп. пл. его 223—4°C. Oesterle ¹⁾ 225.

Кристаллизационной воды не содержитъ.

Анализъ:

Взято высушеннаго при 106°C бензоил-эмодина 0,1975 грм., получено: CO₂—0,5261 грм. и H₂O—0,0684 грм.

	найдено:	высчитано для C ₁₅ H ₈ O ₅ (C ₆ H ₅ CO) ₂ .
C	72,65 ^{0/0}	72,77 ^{0/0}
H	3,85 ^{0/0}	3,78 ^{0/0}

Элементарный составъ отвѣчаетъ ди-бензоил-эмодину.

Возстановленіе эмодина въ метил-антраценъ.

Послѣ того какъ Ficscher и Liebermann ²⁾ показали, что при возстановленіи цинковой пылью эмодинъ даетъ метил-антраценъ, эта реакція считается характерной для эмодина, хризофановой кислоты и ихъ производныхъ. Поэтому реакція возстановленія была примѣнена и мною къ эмодину изъ ягодъ. Для чего эмодинъ, смѣшанный съ цинковой пылью, нагрѣвался въ струѣ водорода. Продуктъ возстановленія, получающійся при этомъ въ видѣ возгона на холодной части трубки, былъ собранъ и для очистки кристаллизовался изъ спирта. Это безцвѣтные листочки съ преобладающей голубовато-зеленой флюоресценціей растворяются легко въ горячемъ спиртѣ, бензолѣ, сѣро-углеродѣ и трудно въ хлоро-

¹⁾ Asch. Pharm. 237, 703, (1899).

²⁾ Ann. 183, 163, (1876).

формѣ, эфирѣ, уксусной кислотѣ; съ пикриновой кислотой даютъ кристаллическое соединеніе оранжево-краснаго цвѣта; плавятся при 204—5°C и по всѣмъ свойствамъ сходны съ метил-антраценомъ, полученнымъ Liebermann'омъ и Fischer'омъ ¹⁾, плавящимся при 200—205°C.

При окисленіи метил-антрацена азотной кислотой по Fischer'y ²⁾ полученъ былъ метил-антрахинонъ, который послѣ очистки имѣлъ темп. пл. 163°C. Fischer 162—3°C. Метил-антрахинонъ затѣмъ окислялся хромовой кислотой въ уксусной кислотѣ, изъ этого раствора продуктъ окисленія выдѣлялся водой и обрабатывался слабымъ растворомъ ѣдкаго кали для отдѣленія неокислившагося еще антрахинона отъ образовавшейся антрахинон-карбоновой кислоты, дающей легко растворимую соль съ ѣдкимъ кали. Водная щелочная жидкость подкислялась соляной кислотой и выдѣлившаяся антрахинон-карбоновая кислота перекристаллизовывалась изъ спирта. Получились безцвѣтные кристаллы, растворимые въ спиртѣ, не растворимые въ водѣ, эфирѣ и бензолѣ, съ температурой плавленія 278—279°C (Lieberm. и Fischer и Lieberm. Seidler—280 ³⁾).

Молекулярный вѣсъ эмодина.

Былъ опредѣленъ въ аппаратѣ Landsberger'a по повышенію температуры кипѣнія спирта.

0,5960 грм. эмодина, высушеннаго при 106°C, въ 24,1 грм. растворителя дали повышение температуры кипѣнія на 0,1°.

Найденъ молекулярный вѣсъ эмодина 284,3

Высчитанъ для C₁₅H₁₀O₅. 270,1

Полученныя данныя съ несомнѣнностью доказываютъ, что эмодинъ изъ слабительной крушины является также, какъ и другіе эмодины, производнымъ метил-антрахинона. По температурѣ же плавленія метил-антрацена и его производныхъ: метил-антрахинона и антрахинон-карбоновой кислоты, можно предполагать въ немъ β-метил-антраценъ.

Сопоставленіе свойствъ эмодина и полученныхъ изъ него производныхъ съ таковыми для франула-эмодина и алое-эмодина:

¹⁾ I. c.

²⁾ Berl. Ber. 8, 675, (1875).

³⁾ Ann. 183, 167, (1876); 212, 35, (1882).

Алое-эмодинъ:	Франула-эмодинъ:	Эмодинъ изъ ягодъ Rh. catharticae:
Темп. пл. 222—3° ¹⁾	250° ¹⁾	254—5°
Ацетил- . . . 177—8° ¹⁾	191—3° ²⁾	196—7°
Бензоил- . . . 235° ¹⁾	225° ¹⁾	223—4°

приводить къ тому же заключенію, къ какому пришли Tschirch и Polacco, что эмодинъ изъ слабительной крушины тождественъ съ франгула-эмодиномъ.

Рамноксантинъ.

Рамноксантинъ былъ полученъ при извлеченіи ягодъ водою и водной вытяжки эфиромъ по (А). Послѣ отгонки эфира, остающаяся масса освобождалась отъ жирнаго масла обработкой петрольнымъ эфиромъ и перекристаллизовывалась изъ крѣпкаго спирта. При охлажденіи спиртнаго раствора выдѣляется въ первыхъ порціяхъ кристалловъ рамноксантинъ, въ видѣ характерныхъ, золотисто-желтыхъ блестящихъ иголочекъ. Дальнѣйшая очистка производилась перекристаллизацией изъ крѣпкаго спирта или уксуснаго эфира. Въ ягодахъ его содержится около 0.05⁰/₀.

Рамноксантинъ почти нерастворимъ въ водѣ, очень трудно растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ, уксуснымъ эфирѣ, бензолѣ, толуолѣ, метиловомъ спиртѣ, нѣсколько легче въ уксусной кислотѣ и легко въ растворѣ ѣдкихъ щелочей и въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, окрашивая ихъ вишнево-краснымъ цвѣтомъ.

Спиртнй растворъ рамноксантина со спиртнымъ же растворомъ уксусно-кислой мѣди образуетъ вначалѣ малиново-красную жидкость, изъ которой потомъ выпадаетъ аморфный осадокъ краснаго цвѣта. Тотъ же растворъ съ уксусно-кислымъ свинцомъ даетъ желтый осадокъ; съ баритовой водой появляется вишнево-красное окрашиваніе жидкости, а затѣмъ выпадаетъ осадокъ того же цвѣта; отъ хлорнаго желѣза окрашивается въ темно-бурый цвѣтъ. Фелингову жидкость и растворъ азотно-кислаго серебра редуцируетъ при нагрѣваніи. Темп. пл. его 243°C.

Опредѣленіе кристаллизаціонной воды и элементарный анализъ рамноксантина.

При опредѣленіи воды высушиваніемъ рамноксантина и при его анализахъ я встрѣтилъ своеобразныя затрудненія, которыя удалось преодолѣть только съ большою затратою времени и труда.

¹⁾ Oesterle, Arch. Pharm. 237, 699, 81, (1899).

²⁾ Schwabe. Arch. Pharm. 226, 582 (1888).

Первые опредѣленія кристаллизационной воды и данныя анализовъ сильно отличались другъ отъ друга. Полагая причину этого въ недостаточной очисткѣ вещества, рамноксантинъ много разъ перекристаллизовывался мною изъ спирта. Но при этомъ сначала однородное по виду вещество, золотисто-желтаго цвѣта, при повторной перекристаллизаци изъ этиловаго или метиловаго спирта становилось оранжевымъ и затѣмъ краснымъ. Мелкіе игольчатые кристаллы превращались въ болѣе крупныя пластинки, съ тою же темп. пл. 243°С. Подъ микроскопомъ вещество оказывалось неоднороднымъ, можно было различать между мелкими желтыми кристаллами, другой формы кристаллы краснаго цвѣта; они располагаются отдѣльно другъ отъ друга или иногда красныя покрываютъ собою желтыя кристаллы рамноксантина. Оба вещества красное и желтое можно раздѣлить, смывая покраснѣвшій рамноксантинъ небольшимъ количествомъ холоднаго метиловаго спирта. При этомъ красное вещество переходило въ растворъ, желтое же не растворялось. При испареніи спирта остается красное вещество со всѣми свойствами желтаго и, будучи перекристаллизовано изъ бензола или уксуснаго эфира, снова превращается въ желтое

Тщательно изучая переходъ одного видоизмѣненія въ другое, удалось подмѣтить условія, при соблюденіи которыхъ можно, по желанію, превращать желтый рамноксантинъ въ красный и на оборотъ. Изъ насыщеннаго на холоду раствора въ метиловомъ спиртѣ рамноксантинъ выдѣляется въ видѣ темнокрасныхъ иголь; эти кристаллы, будучи растворены въ толуолѣ или бензолѣ, выпадаютъ при охлажденіи въ видѣ желтыхъ иголочекъ, которыя, растворенныя въ спиртѣ, опять кристаллизуются въ красныхъ кристаллахъ, при чемъ и здѣсь темп. пл. остается безъ измѣненія.

Рамноксантинъ измѣняется только въ спиртныхъ растворахъ растворенный же въ бензолѣ и уксусномъ эфирѣ долгое время остается безъ измѣненія. Но и въ спиртныхъ растворахъ можно предупредить переходъ рамноксантина въ красное видоизмѣненіе, прибавивъ къ раствору нѣсколько капель уксусной кислоты или наполнивъ свободное пространство колбы угольнымъ ангидридомъ.

При раствореніи краснаго рамноксантина въ растворѣ ѣдкой щелочи и по прибавленіи къ раствору кислоты, онъ осаждается въ видѣ желтыхъ хлопьевъ; растворенный въ спиртѣ, кристаллизуется изъ него въ красномъ видоизмѣненіи съ темп. пл. 243°С. Но если щелочной растворъ краснаго рамноксантина оставить стоять сутки, и затѣмъ осадить и осадокъ перекристаллизовать изъ

спирта, то кристаллизуется желтое видоизмѣненіе съ тою же темп. плавленія.

Оба рамноксантина—красный и желтый не представляютъ собою различныхъ веществъ, а только два видоизмѣненія одного и того же вещества. Это подтверждается и данными ихъ элементарнаго анализа, которыя я не привожу, потому что они принадлежатъ къ первымъ анализамъ, когда не былъ еще выработанъ способъ высушиванія вещества и потому, согласуясь между собою, отличаются отъ слѣдующихъ анализовъ.

Рамноксантинъ относится весьма непостоянно къ высушиванію, теряя при этомъ отъ 1.16—4.6% въ вѣсѣ; иногда при низкой темп. теряетъ больше, чѣмъ при высокой. При нагрѣваніи до 120°С онъ не измѣняется по виду, при болѣе же высокой темп. краснѣетъ, даже въ атмосферѣ угольной кислоты, и при 250°С отчасти возгоняется. Отсюда и данныя анализовъ различались въ содержаніи углерода на 2%, при чемъ содержаніе водорода оставалось почти постояннымъ. Только послѣ нѣсколькихъ неудачныхъ анализовъ возможно было добиться болѣе согласныхъ результатовъ.

Опредѣленіе воды производилось во всѣхъ приведенныхъ случаяхъ въ золотисто-желтомъ рамноксантинѣ:

I	0,1839	грм., перекристал. изъ спирта, при 140°С въ атмосферѣ	CO ₂ потеряли въ вѣсѣ 0,0085	грм.—въ %—4,62%
II	0,1047	" " " " " " "	0,0045	" " " 4,29%
III	0,4281	" " " " " " "	0,0182	" " " 4,25%
III	0,2096	" уксуснаго эфира	0,0092	" " " 4,39%
				въ среднемъ: 4,39%

Найдено въ среднемъ: Высчитано для C₂₁H₂₀O₉+H₂O
H₂O—4,39% 4,15%

Анализы:

I	0,1754	грм. рамноксантина высушеннаго при 140°С дали CO ₂ —	0,3906	грм. и H ₂ O—0,0801	грм.
II	0,0999	" " " " " " "	0,2229	" " "	0,0467
III	0,2004	" " " " " " "	0,4463	" " "	0,0955
IV	0,1982	" " " " " " "	0,4415	" " "	0,0928
V	0,2176	" " " " " " "	0,4836	" " "	0,0982

Найдено:

	I	II	III	IV	V
C	60,73%	60,85%	60,74%	60,75%	60,61%
H	5,08%	5,19%	5,29%	5,20%	5,01%

III, IV и V анализы произведены съ рамноксантиномъ, перекристаллизованномъ изъ уксуснаго эфира.

Найдено въ среднемъ:	Высчитано для $C_{21}H_{20}O_9$
C 60.74 ⁰ / ₀	60.55 ⁰ / ₀
H 5.15 ⁰ / ₀	4.84 ⁰ / ₀

Рамноксантинъ, при возстановленіи цинковой пылью въ атмосферѣ водорода, даетъ возгонъ, состоящій изъ табличекъ метил-антрацена, съ прекрасной зеленоватой флуоресценціей, и изъ бурыхъ продуктовъ, отъ которыхъ метил-антраценъ былъ отдѣленъ путемъ обработки сѣроуглеродомъ. Плавится онъ при 203—5°С. и даетъ при окисленіи метил-антрахинонъ и антрахинон-карбоновую кислоту.

Позже было замѣчено, что рамноксантинъ легко превращается въ эмодинъ. Уже при очень продолжительной кристаллизации изъ спирта получаютъ оранжево-окрашенные кристаллы эмодина съ темп. пл. 255°С.

Въ этомъ отношеніи рамноксантинъ сходенъ съ алоинномъ, который, какъ замѣтилъ Tschirch ¹⁾, также даетъ эмодинъ при стояніи его алкогольныхъ растворовъ.

Это же наблюденіе было подтверждено и другими изслѣдователями. Превращеніе въ эмодинъ легко происходитъ также, если къ горячему раствору рамноксантина въ крѣпкой уксусной кислотѣ прибавить нѣсколько капель крѣпкой сѣрной кислоты. Черезъ нѣкоторое время выдѣляются довольно крупные сростки игольчатыхъ кристалловъ эмодина, темп. пл. 254—5°С., ацетилированный—желтоватая игла съ темп. пл. 196—7°С.

При возгонкѣ рамноксантина въ трубочкѣ получаютъ опять оранжево-красные кристаллы эмодина, темп. пл. 250°С и почти такого же цвѣта аморфный налетъ, изъ котораго кристаллизацией изъ спирта было получено ничтожное количество безцвѣтныхъ кристалловъ съ темп. пл. 80—81°С., не растворимыхъ въ водѣ, крѣпкой сѣрной кислотѣ и растворѣ ѣдкаго кали, трудно растворяющихся въ спиртѣ и уксусномъ эфирѣ и легко въ хлороформѣ. Ближе не изслѣдовано. Возгонка велась при 215°С., подъ конецъ при 350°С., при послѣдней температурѣ большая часть рамноксантина обугливается.

Метоксильныхъ группъ, CN_3O , рамноксантинъ не содержитъ, что было обнаружено кипяченіемъ его съ HJ по Zeisel'ю. Послѣ

¹⁾ Ber. Pharm. Ges. 8, 190, (1898).

отгонки іодистаго водорода, въ остаткѣ былъ найденъ опять эмодинъ съ темп. пл. 254—5°С.

Ацетилированіе рамноксантина.

Также и при ацетилированіи рамноксантина уксуснымъ ангидридомъ и уксусно-натріевою солью, вначалѣ изслѣдованія, все время получался ацетил-эмодинъ и только позже удалось цѣлымъ рядомъ опытовъ выработать условія ацетилированія ксанторамнина, безъ перехода его въ эмодинъ. Такъ при часовомъ кипяченіи съ уксуснымъ ангидридомъ и уксусно-натріевой солью и послѣ промыванія продукта реакціи водой и кристаллизациі его изъ спирта, всегда получались желтоватые кристаллы ацетил-эмодина съ темп. пл. 196°С.

Анализъ:

0,2102 грм., высушеннаго при 106°С. вещества, дали CO_2 —	0,4411 грм. и H_2O —0,0786 грм.
Найдено:	Высчитано для $C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$
C—63,72 ⁰ / ₀	63,61 ⁰ / ₀
H—4,15 ⁰ / ₀	4,08 ⁰ / ₀

При расщепленіи полученнаго три-ацетил-эмодина сѣрною кислотой изъ: 1) 0,3058 грм. его получено эмодинъ—0,2078 грм.
2) 0,1573 " " " " " " 0,1070 "

Найдено:	Высчитано для	
1	2	$C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$
эмодинъ 67,93 ⁰ / ₀	68,02 ⁰ / ₀	68,18 ⁰ / ₀

Позже выяснилось, что ацетилированіе рамноксантина заканчивается въ 10—15 минутъ, при этомъ жидкость, сначала желтая, начинаетъ окрашиваться въ зеленый цвѣтъ. Если остановить при этомъ кипяченіе, осадить продуктъ реакціи водой и перекристаллизовать, то получается ацетил-рамноксантинъ. При кристаллизациі изъ спирта, онъ получается въ видѣ студенистой массы, болѣе удобно поэтому кристаллизовать его изъ уксусной кислоты, изъ которой только и удалось получить ацетил-рамноксантинъ въ кристаллическомъ видѣ.

Ацетил-рамноксантинъ кристаллизуется въ микроскопическихъ иголочкахъ блѣдно-желтаго цвѣта, легко растворимыхъ въ обычныхъ растворителяхъ, но не растворимыхъ въ водѣ и водныхъ растворахъ щелочей. При нагрѣваніи растворяется въ пос-

лѣднихъ и въ крѣпкой сѣрной кислотѣ малиново-краснымъ цвѣтомъ. Плавится при 146—9°C.

Анализъ:

0,2149 грм. высушеннаго при 106°C ацетил-рамноксантина, дали:

CO₂—0,5288 грм. и H₂O—0,1047 грм.

Найдено:	Высчитано для C ₂₁ H ₁₆ O ₉ (COCH ₃) ₄
C—59,79 ⁰ / ₀	59,56 ⁰ / ₀
H— 5,41 ⁰ / ₀	4,84 ⁰ / ₀

Данныя анализа не даютъ возможности судить о числѣ вступившихъ ацетильныхъ группъ, такъ какъ на каждую вступившую ацетильную группу содержаніе Н не измѣняется, а содержаніе С измѣняется всего на 0,2⁰/₀. Въ виду того, что реакція ацетилированія идетъ довольно гладко, она была проведена количественно.

0,2108 грм., высушеннаго при 106°C рамноксантина, дали: 0,3033 гр. ацетил-рамноксантина, который послѣ осажденія водою собирался на фильтрѣ, промывался, просушивался и взвѣшивался.

Найдено:	Высчитано для C ₂₁ H ₁₆ O ₉ (COCH ₃) ₄
Ацетил-рамноксантина—143,88 ⁰ / ₀	140,38 ⁰ / ₀

Этотъ опытъ позволяетъ уже рѣшить вопросъ о числѣ ацетильныхъ группъ въ пользу тетра-ацетил-рамноксантина, съ нѣкоторой долею вѣроятности, такъ какъ вступленіе каждой ацетильной группы повышаетъ выходъ на 10⁰/₀.

Прямое опредѣленіе количества ацетильныхъ группъ, расщепленіемъ воднымъ растворомъ ѣдкаго кали было неудачно. При нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкихъ щелочей идетъ не только отщепленіе ацетильныхъ группъ, но происходитъ расщепленіе самаго рамноксантина, съ образованіемъ эмолина, темп. пл. 254°C.

Анализъ:

0,2340 грм. эмолина, изъ ацетил-рамноксантина, перекристаллизованнаго изъ спирта и высушеннаго при 106°C, дали:

CO₂—0,5724 грм. и H₂O—0,0738 грм.

Найдено:	Высчитано для C ₁₅ H ₁₀ O ₅
C 66,71 ⁰ / ₀	66,64 ⁰ / ₀
H 3,50 ⁰ / ₀	3,73 ⁰ / ₀

Воспользовавшись легкою растворимостью ацетил-рамноксантина, была сдѣлана попытка опредѣлить его молекулярный вѣсъ по повышенію темп. кипѣнія раствора въ спиртѣ, въ аппаратѣ Лансбергера. Но при этомъ получились слишкомъ низкія данныя.

Найденъ молекулярный вѣсъ 392.

Высчитанъ для тетраацетил-рамноксантина 584,2.

Здѣсь можно предполагать, полимеризацію молекулъ, что находитъ себѣ подтвержденіе въ томъ, что ацетил-рамноксантинъ выдѣляется изъ алкогольныхъ растворовъ въ видѣ студенистой аморфной массы.

Сопоставляя всѣ эти данныя изслѣдованія рамноксантина, долго не удавалось выяснитъ не только его строеніе, но даже и составъ. Попытки уловить другое вещество, образующееся при превращеніи рамноксантина въ эмодинъ напр. при ацетилированіи, не дали никакихъ положительныхъ результатовъ.

Большее содержаніе водорода и кислорода сравнительно съ эмодиномъ наталкивало на мысль, что рамноксантинъ можетъ быть только гликозидомъ.

Въ виду небольшого уже запаса вещества опытъ былъ поставленъ такъ, чтобы одновременно опредѣлить присутствіе въ рамноксантинѣ и пентозъ, и глюкозъ. Для этого найдено было удобнымъ воспользоваться отношеніемъ ихъ къ кипяченію съ соляной кислотою: пентозы и метил-пентозы даютъ фуроль и метил-фуроль, а гексозы левулиновую кислоту. Опытъ былъ проведенъ количественно:

0,3553 грм., высушеннаго при 106°C., рамноксантина, кипятились съ 12⁰/₀ соляной кислотой въ условіяхъ, указанныхъ при ксанторамнинѣ, при опредѣленіи количества рамнозы. При этомъ получился дестиллятъ, содержавшій метил-фурфуроль и давшій, при прибавленіи флороглюцина, характерный красно-бурый осадокъ флороглюцида въ количествѣ 0,0763 грм.

Отсюда высчитано въ рамноксантинѣ:

гидрата-метил-пентозы 41,45⁰/₀.

Высчитано для C₂₁H₂₀O₉

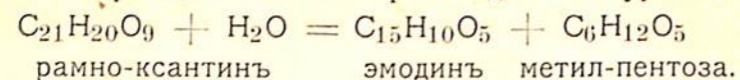
на одну молек. C₆H₁₂O₅ + H₂O . . 43,76⁰/₀.

Жидкость съ осадкомъ, оставшаяся въ дестилляціонной колбѣ, также подвергалась изслѣдованію. Осадокъ собранный на фильтрѣ, промытый и высушенный, взвѣшивался—получено 0,2344 грм., онъ оказался эмодиномъ.

Найдено:	Высчитано для C ₂₁ H ₂₀ O ₉ на одну мол. C ₁₅ H ₁₀ O ₅
эмолина 65,97 ⁰ / ₀	64,89 ⁰ / ₀

Фильтратъ же отъ осадка, послѣ испаренія до небольшого объема, извлекался эфиромъ, эфиръ отгонялся, колбочка смывалась водой и водный растворъ испытывался прибавленіемъ іода въ іодистомъ кали, на образованіе іодоформа, что указало бы на присутствіе левулиновой кислоты. Но іодоформа не получалось.

Слѣдовательно въ рамноксантинѣ находится, кромѣ эмодина, только метил-пентоза и расщепленіе его происходитъ по уравненію:



Метил-пентоза и даетъ метил-фурфуромъ при кипяченіи съ соляною кислотою.

Несогласіе найденныхъ количествъ метил-пентозы и эмодина въ рамноксантинѣ съ вычисленными, объясняется тѣмъ, что способъ опредѣленія пентозъ и метил-пентозъ не даетъ вообще точныхъ результатовъ, а только приблизительные, дающіе возможность, однако, установить число ихъ частицъ въ частицѣ изслѣдуемаго гликозида. Эмодинъ же и должно было получиться больше, вслѣдствіе образованія изъ углеводовъ, при кипяченіи съ HCl гуминовыхъ веществъ, вмѣстѣ съ которыми эмодинъ и былъ взвѣшенъ.

Этотъ опытъ доказалъ, что рамноксантинъ представляетъ собою гликозидъ эмодина и метил-пентозы. Расщепленіе этого гликозида кислотами идетъ очень трудно, что обуславливается, вѣроятно, нерастворимостью его въ водѣ и трудною растворимостью въ спиртѣ.

Въ виду малой его растворимости, около 0,2 грм. рамноксантина, растирались въ мелкій порошокъ и кипятились со слабымъ спиртомъ (50%) и сѣрною кислотою, при постоянномъ увеличеніи ея количества. Расщепленіе рамноксантина было достигнуто только при 20% ея содержаніи. При чемъ мутная желтая жидкость становилась прозрачною и темнѣе цвѣтомъ вслѣдствіе того, что образующійся эмодинъ легче растворимъ въ спиртѣ и переходитъ въ растворъ. Эмодинъ изъ раствора осаждался водою, водная жидкость, послѣ удаленія сѣрной кислоты углекислымъ баріемъ, выпаривалась до густоты сиропа и многократно извлекалась безводнымъ спиртомъ. Очищенный такимъ образомъ сиропъ, послѣ удаленія спирта, закристаллизовывался черезъ нѣсколько минутъ послѣ вбрасыванія кристаллика рамнозы. Полученные кристаллы плавилась при 89—90°C.; приготовленный изъ нихъ осазонъ плавился при 180°C.

По составу, химическимъ и физическимъ свойствамъ рамноксантинъ очень сходенъ съ гликозидомъ франгулиномъ изъ коры Rh. frangulae. При расщепленіи оба гликозида даютъ одни и тѣ же продукты: эмодинъ и рамнозу. Признать же ихъ идентичными не позволяетъ то, что франгулинъ, въ отличіе отъ рамноксан-

тина плавится ниже: 228—30°C. Schwalbe ¹⁾ и 225°C. Thorpe и Robinson ²⁾; рамноксантинъ же 243—4°C. Кромѣ того, по Thorpe и Miller'y ³⁾, франгулинъ содержалъ $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, тогда какъ рамноксантинъ одну частицу— $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$.

Вопросъ объ ихъ идентичности можетъ быть рѣшенъ только непосредственнымъ сравненіемъ. Въ какомъ направленіи мною уже поставлены опыты.

Вещества, выдѣленные изъ эфирнаго извлеченія ягодъ.

Всѣ эти вещества были получены въ небольшомъ количествѣ, благодаря ихъ трудности выдѣленія и легкой измѣняемости, поэтому они не могли быть такъ полно изслѣдованы, какъ это было желательно въ виду ихъ большаго значенія, какъ носителей слабительнаго дѣйствія ягодъ. Ниже приводимыми данными устанавливается только вѣроятный ихъ составъ и химическій характеръ, а также связь и аналогія съ извѣстными уже соединеніями.

1. Жѣстеринъ.

Жѣстеринъ отличается трудною растворимостью въ горячемъ спиртѣ (около 1:400), въ уксусномъ эфирѣ (около 1:750), поэтому онъ можетъ быть отдѣленъ раствореніемъ въ уксусномъ эфирѣ трудно растворимой, въ метиловомъ спиртѣ, части эфирнаго извлеченія ягодъ. Также при кристаллизаціи ея изъ уксуснаго эфира, жѣстеринъ выдѣляется иногда изъ смѣси другихъ веществъ, при быстромъ охлажденіи раствора, въ видѣ ярко-оранжеваго студня. Выдѣленный въ томъ и другомъ случаѣ и перекристаллизованный изъ спирта или уксуснаго эфира, жѣстеринъ имѣетъ видъ длинныхъ нитевидныхъ кристалловъ, свѣтло-желтаго цвѣта, съ шелковистымъ блескомъ. Въ щелочахъ растворяется желтымъ цвѣтомъ, быстро переходящимъ въ вишнево-красный, сѣрная крѣпкая кислота растворяетъ его окрашиваясь вишнево-краснымъ цвѣтомъ. Температура плавленія выражена не рѣзко. При нагрѣваніи въ капиллярѣ начинаетъ спекаться при 205—17°C, темнѣетъ и плавится въ темно-бурую жидкость при 229—234°C.

¹⁾ Arch. Pharm. 226, 586, (1888).

²⁾ Journ. chem. soc. 57, 44, (1890).

³⁾ Journ. chem. soc. 61, 1, (1822).

Жёстеринъ отличается очень легкою измѣняемостью. Выдѣленное вначалѣ небольшое количество его, при попыткѣ очистить кристаллизацией изъ спирта, отчасти превратилось въ вещество, сходное по свойствамъ съ нигриномъ—буро-черный аморфный, съ фіолетовымъ оттѣнкомъ порошекъ, нерастворимый въ обычныхъ растворителяхъ. Въ виду ничтожнаго выхода жёстерина изъ ягодъ, необходимо было воспользоваться и этимъ, измѣнившимся веществомъ, чтобы опредѣлить основное ядро, образующее жёстеринъ. Для этого измѣнившійся жёстеринъ, послѣ отгонки спирта, и выдѣлившееся нигрино-подобное вещество подвергались возстановленію цинковой пылью въ струѣ водорода, въ тѣхъ же условіяхъ, какъ это дѣлалось при эмодинѣ и рамноксантинѣ. Изъ продуктовъ возстановленія былъ полученъ метил-антраценъ, съ темп. пл. 204°C , тождественный съ метил-антраценомъ изъ эмодина.

Въ виду этого былъ поставленъ опытъ превращенія жестерина въ эмодинъ дѣйствіемъ раствора ѣдкой щелочи ¹⁾. Небольшое количество жестерина растворялось въ растворѣ ѣдкаго кали, черезъ 12 часовъ красно-бурая жидкость подкислялась и выдѣлившійся бурый осадокъ перекристаллизовывался изъ спирта и уксуснаго эфира, но изъ растворовъ все время выдѣлялся только буровато-черный осадокъ нигрина, другихъ же веществъ выдѣлено не было.

Перекристаллизованный изъ уксуснаго эфира, жестеринъ высушивался при 106°C .

0,2725 грм. его потеряли въ вѣсъ 0,0052 грм. . $1,90\% \text{H}_2\text{O}$

Анализъ:

0,0990 грм. дали CO_2 —0,2209 грм. и H_2O —0,0506 грм.

Найдено:

C $60,85\%$

H $5,68\%$

Жёстеринъ можетъ быть ацетируемъ. При кипяченіи въ теченіи часа съ уксуснымъ ангидридомъ и уксусно-натріевой солью и кристаллизацией, продукта ацетилированія изъ спирта получается ацетил-жёстеринъ въ видѣ мелкихъ таблитчатыхъ кристалловъ, слегка желтоватаго цвѣта, плавящихся при 146°C . Слабый спиртный растворъ ихъ флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ, подобно ацетил-эмодин-антранолу. Растворяется легко въ спиртѣ, нерастворяется въ растворахъ щелочей, при кипяченіи съ ними переходитъ въ растворъ, принимающій при этомъ вишнево-красный

цвѣтъ. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ растворяется желтымъ цвѣтомъ. Количество имѣвшагося вещества не позволило повести изслѣдованіе дальше.

При кипяченіи съ 12% соляной кислотой, въ условіяхъ указанныхъ при рамноксантинѣ, даетъ въ дестиллятѣ фурфуроль, образующій съ флороглюциномъ черный осадокъ флороглюцида, характерный для пентозъ. Въ спиртѣ онъ не растворяется, что доказываетъ отсутствіе въ немъ флороглюцида метил-фурфуrolа ¹⁾, образующагося изъ метил-пентозъ. Осадокъ и кислая жидкость въ дестилляціонной колбѣ также изслѣдовались, при чемъ свѣтло-коричневый осадокъ, послѣ перекристаллизаціи оказался антранолемъ-эмодина, плавился около 280°C , ацетилированный плавился при 197°C , послѣдній трудно растворяется въ спиртѣ и спиртные растворы его имѣютъ голубую флуоресценцію ²⁾.

Кислая жидкость, по удаленіи антраноля эмодина, была извлечена эфиромъ, сухой остатокъ послѣ отгонки эфира, растворенный въ водѣ, давалъ іодоформенную реакцію, что указывало на присутствіе леулиновой кислоты, образующейся въ данномъ случаѣ изъ гексозъ.

Эти опредѣленія были произведены съ очень небольшимъ количествомъ жестерина (0,09 грм.) и поэтому не могли быть проведены количественно. Но изъ полученныхъ данныхъ можно заключить, что жестеринъ есть производное того же метил-антрацена и представляетъ собою гликозидъ антраноля эмодина; изъ сахаровъ содержитъ пентозу и возможно гексозу, которыя не могли быть изучены за недостаткомъ вещества. Недостаткомъ же вещества объясняется производство одного только элементарнаго анализа, который не даетъ возможности установить формулу для жестерина.

Рамнокатартинь

Полученъ былъ также при фракціонированной кристаллизаціи, трудно растворимой въ метиловомъ спиртѣ, части эфирнаго извлеченія ягодъ. Если ее растворить въ горячемъ уксусномъ эфирѣ и уксусный эфиръ отогнать, то, при извѣстной степени концентрации, изъ горячей жидкости выпадаетъ бѣловатый аморф-

¹⁾ Ellet и Tollens. Berl. Ber. 38, 493, (1905).

²⁾ Стр. 93.

ный осадокъ—антраноля эмолина. Остановивъ на этомъ отгонку уксуснаго эфира и отфильтровавъ быстро горячую жидкость, получаютъ, при ея охлажденіи, кристаллы рамнокатартина. Повторяя подобную обработку и перекристаллизуя рамнокатартинъ изъ уксуснаго эфира, можно получить его въ чистомъ видѣ.

Такая обработка связана съ тратою вещества, такъ какъ при извѣстномъ количественномъ соотношеніи антраноля эмолина и рамнокатартина, смѣсь ихъ очень трудно поддается раздѣленію, требуя многократнаго повторенія кристаллизаціи. При этомъ вещество измѣняется и переходитъ въ легко растворимое въ метиловомъ спиртѣ видоизмѣненіе, изъ послѣдняго же выдѣлится что либо годное къ изслѣдованію не удавалось.

Въ одномъ случаѣ извлеченіе было проведено количественно. При этомъ изъ 4 кило ягодъ, при извлеченіи ихъ эфиромъ, получилось 69 грм. вещества; изъ всего этого количества удалось выдѣлить только 3,2 грм. рамнокатартина и 2 грм. антраноля эмолина.

Рамнокатартинъ кристаллизуется изъ уксуснаго эфира въ видѣ блестящихъ пластинокъ, подъ микроскопомъ похожихъ на холестеринъ, образующихъ кристаллическіе сростки, желтоватаго цвѣта. Изъ спирта выдѣляется въ видѣ шариковъ, состоящихъ изъ иголь, легко въ немъ измѣняется и дѣлается темнѣе цвѣтомъ. Въ растворахъ ѣдкихъ щелочей растворяется желтымъ цвѣтомъ, быстро переходящимъ въ вишнево-красный, въ крѣпкой сѣрной кислотѣ даетъ желтый растворъ. Плавится при 236°C.

Анализъ:

1) 0,1784 грм. рамнокатартина потеряли при высушиваніи при 106°C. —0,0024 гр. H₂O.

2) 1,2739 грм. " при 120°C—0,0227 " "

3) 0,8757 грм. " при 120°C—0,0158 " "

Найдено: Высчитано для C₂₇H₃₀O₁₄ + 1/2 H₂O

	1	2	3	
H ₂ O—	1,80 ^{0/0}	1,78 ^{0/0}	1,80 ^{0/0}	1,60 ^{0/0}

Для анализа бралось вещество высушенное при 106°C.

1) 0,1760 грм. дали: CO₂—0,3629 грм. и H₂O—0,0826 грм.

2) 0,2011 " " —0,4131 " " —0,0934 "

Найдено: Высчитано для

	1	2	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄
C	56,24 ^{0/0}	56,02 ^{0/0}	56,03 ^{0/0}
H	5,21 ^{0/0}	5,16 ^{0/0}	5,23 ^{0/0}

При высушиваніи рамнокатартина и его элементарномъ анализѣ наблюдались такія же колебанія въ данныхъ, какъ и при рамноксантинѣ, и трудно было получить согласныя цифры. Послѣ нѣсколькихъ опытовъ оказалось болѣе удобнымъ вести высушиваніе при 106°C.

Расщепленіе рамнокатартина.

Рамнокатартинъ давалъ реакцію Bornträger'a, но не сразу, а при стояніи, изъ чего можно было заключить, что рамнокатартинъ представляетъ собою вещество, образующее при этихъ условіяхъ эмодинъ.

Данныя анализа, въ виду низкаго содержанія углерода, при сравненіи ихъ съ элементарнымъ составомъ эмолина, приводили къ заключенію, что рамнокатартинъ можетъ быть только гликозидомъ эмолина. Поэтому прежде всего были сдѣланы попытки расщепить предполагаемый гликозидъ ѣдкою щелочью, такъ какъ было замѣчено, что при раствореніи рамнокатартина въ растворахъ ѣдкихъ щелочей происходитъ измѣненіе вещества, сопровождающееся переходомъ первоначальнаго желтаго цвѣта въ вишнево-красный.

Для этого рамнокатартинъ растворялся въ растворѣ ѣдкаго кали (1:2) и, при частомъ помѣшиваніи, оставлялся на 1 1/2 часа. За это время желто-бурый растворъ превратился въ черно-смоудиновый. При разбавленіи его водою и подкисленіи соляною кислотою выдѣлялся трудно-отсасывающийся желто-бурый осадокъ, который собирался на фильтрѣ и высушенный извлекался уксуснымъ эфиромъ.

Изъ сгущеннаго уксусно-эфирнаго раствора при охлажденіи выдѣлялись характерные, золотисто-желтые кристаллы рамноксантина, плавящейся при 243—244°C.

Маточный щелокъ выпаривался до суха, сухой остатокъ извлекался горячимъ бензоломъ, при чемъ осталось небольшое количество бураго аморфнаго вещества, въ растворъ же перешель рамноксантинъ, который, послѣ отгонки бензола, перекристаллизовывался изъ уксуснаго эфира.

Водная жидкость, послѣ отдѣленія отъ нея рамноксантина, нейтрализовалась уксусной кислотой и выпаривалась на водяной банѣ почти до суха, при этомъ былъ слышенъ явственный запахъ карамели.

Къ части, полученнаго при выпариваніи, остатка, раствореннаго въ водѣ, прибавлялся растворъ уксусно-кислаго фенилгидразина. При нагреваніи жидкость окрасилась въ желтый цвѣтъ, но кристаллическаго осадка не получалось. Эфиръ извлечъ изъ жидкости только бурое вещество.

Изъ другой части того же остатка, была сдѣлана попытка выдѣлить сахаръ извлеченіемъ безводнымъ спиртомъ. Но полученная при этомъ капля сиропа не закристаллизовывалась, разведенная же водою редуцировала Фелингову жидкость.

Чтобы рѣшить наконецъ, образуется ли при расщепленіи щелочами рамнокатартина, наряду съ рамноксантиномъ также и сахаръ, какъ нужно было ожидать по элементарному анализу, былъ поставленъ опытъ количественнаго опредѣленія выхода рамноксантина.

Для этого рамнокатартинъ, высушенный при 106°C, расщеплялся КОН въ вышеприведенныхъ условіяхъ. Выдѣлившійся, послѣ подкисленія щелочной жидкости соляною кислотою, рамноксантинъ собирался на фильтрѣ и взвѣшивался, послѣ высушиванія при 106°C.

0,4921 грм. рамнокатартинъ дали 0,3714 грм. рамноксантина.

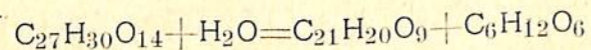
Найдено: Высчитано для $C_{27}H_{30}O_{14}$

Рамноксантина 75,47% 71,97%.

Различіе въ 4% съ лишнимъ понятно, такъ какъ реакція не идетъ чисто, но образуются побочные продукты окисленія рамноксантина. Все же эти данныя позволяютъ вывести заключеніе, что въ предполагаемой частицѣ рамнокатартинъ содержится не болѣе одной молекулы рамноксантина.

Сравнивая формулу рамнокатартинъ $C_{27}H_{30}O_{14}$ съ формулою рамноксантина $C_{21}H_{20}O_9$, образующагося изъ него при присоединеніи H_2O , находимъ разность: $C_6H_{12}O_6$.

Слѣдовательно рамнокатартинъ расщепляется щелочами по уравненію:



на рамноксантинъ и неизвѣстную гексозу.

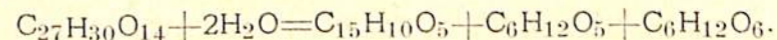
Подтвержденіемъ этому можетъ служить то, что въ кислой жидкости, послѣ отдѣленія образовавшагося рамноксантина въ вышеприведенномъ количественномъ опытѣ, при кипяченіи ея съ 12% соляною кислотою—образовалась леулиновая кислота. Она была извлечена изъ жидкости эфиромъ и доказа по образованію іодоформа съ іодомъ въ растворѣ іодистаго калия. Образование же

леулиновой кислоты при кипяченіи съ кислотами является характерною реакціей на гексозы ¹⁾.

Полученный при кипяченіи дестиллятъ не содержалъ фурфуrolа или метил-фурфуrolа.

При кипяченіи же рамнокатартинъ съ 12% соляною кислотою расщепленіе его идетъ дальше, чѣмъ щелочью, при чемъ рамноксантина не получается, а онъ также расщепляется на эмодинъ и рамнозу. Послѣдняя при продолжительномъ кипяченіи съ кислотою даетъ метил-фурфуrolъ, переходящій въ дестиллятъ и осаждающійся флороглюциномъ, въ видѣ красно-бурого флороглюцида.

Расщепленіе кислотою можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ:



Такимъ образомъ рамнокатартинъ долженъ быть признанъ гликозидомъ эмодина, съ двумя частицами сахара. Изъ нихъ, частица гексозы связана такимъ образомъ съ эмодиномъ, что легко отщепляется щелочами, частица же рамнозы щелочами трудно отщепляется, кислотами же легко.

Въ виду небольшого количества имѣвшагося у меня рамнокатартинъ опыты по необходимости производились съ 0,3—0,5 грм. его, выясненіе же этихъ интересныхъ отношеній возможно будетъ только при повтореніи опытовъ со болѣшимъ запасомъ вещества.

Антраноль-эмодина.

метил-три-окси-антраноль.

Примѣненіе спирта для очистки антраноля, выдѣлившагося изъ уксуснаго эфира, оказалось неудобнымъ вслѣдствіе его быстрого измѣненія въ спиртныхъ растворахъ. Поэтому окончательная очистка производилась кристаллизацией только изъ уксуснаго эфира.

Антраноль эмодина почти безцвѣтные кристаллы, со слабой желтой окраской, трудно растворимы въ спиртѣ, эфирѣ, уксусномъ эфирѣ, нерастворимы въ водѣ; въ растворахъ щелочей растворяются легко, окрашивая ихъ въ желтый цвѣтъ со слабою зеленою флуоресценціею, переходящій быстро въ вишнево-красный; крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ его, окрашиваясь въ жел-

¹⁾ Wehmer и Tollens. Ann. 243, 315, (1888).

тый цвѣтъ, измѣняющійся, при продолжительномъ стояніи, въ зеленый. Темп. пл. 280°C.

Воды не содержитъ; при высушиваніи до 127—130°C. потери въ вѣсѣ не замѣчается.

Анализъ:

Взято, высушеннаго при 106°C, антраноляэмодинна:

- 1) 0,1620 грм. получено CO₂—0,4157 грм. и H₂O—0,0721 грм.
2) 0,0763 " " " —0,1957 " " —0,0331 "

Найдено:		Высчитано для
1	2	C ₁₅ H ₁₂ O ₄ :
C 69,98 ^{0/0}	69,95 ^{0/0}	70,28 ^{0/0}
H 4,94 ^{0/0}	4,82 ^{0/0}	4,73 ^{0/0}

Тетра-ацетил-эмодин-антраноля

Получается обычнымъ путемъ—кипяченіемъ антранол-эмодинна съ укусно-кислымъ натріемъ и укуснымъ ангидридомъ въ теченіи 1/2 часа.

Для опредѣленія выхода продукта ацетилированія, избытокъ укуснаго ангидрида и укусно-натріевой соли удалялся водой при слабомъ нагрѣваніи, а ацетильное производное собиралось на фильтрѣ, высушивалось и взвѣшивалось.

Взято, высушеннаго при 120°C., антраноля:

- 1) 0,2517 грм., получено, высушеннаго при 120°C, ацетил-антраноля —0,0497 грм.
2) 0,2486 " " " " " —0,4032 "

Найдено:		Высчитано для:
1	2	C ₁₅ H ₉ O ₄ (CO.CH ₃) ₃ C ₁₅ H ₈ O ₄ (CO.CH ₃) ₄
Ац.-эм.-антр. 162,77 ^{0/0}	162,43 ^{0/0}	149,21 ^{0/0} 165,52 ^{0/0}

Выходъ ацетил-эмодин-антраноля довольно близокъ къ высчитанному для образованія тетра-ацетил-эмодин-антраноля.

Сырой ацетил-эмодин-антраноль промывался небольшимъ количествомъ спирта, для удаленія бурыхъ продуктовъ, легко растворяющихся въ немъ, а свѣтло-желтый нерастворившійся остатокъ перекристаллизовывался изъ спирта. Свѣтло-желтыя таблички тетра-ацетил-эмодин-антраноля, кристаллизационной воды не содержатъ, трудно растворяются въ горячемъ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ и въ водномъ растворѣ ѣдкаго кали, окрашивая послѣдній въ желтый цвѣтъ, медленно переходящій въ вишнево-красный, въ спиртномъ же растворѣ щелочи раствореніе его идетъ быстрѣе.

Спиртнйй растворъ ацетил-эмодин-антраноля, въ особенности сильно разбавленный, чудно флуоресцируетъ голубымъ цвѣтомъ, что вообще характерно для замѣщенныхъ антранолой, между тѣмъ какъ самъ антраноль эмодина этимъ свойствомъ не обладаетъ.

0,1715 грм. ацетил-эмодин-антраноля, высушеннаго при 106°C, дали: —CO₂—0,4095 грм. и H₂O—0,0750 грм.

Найдено:	Высчитано для:	
	C ₁₅ H ₉ O ₄ (CO.CH ₃) ₃	C ₁₅ H ₈ O ₄ (CO.CH ₃) ₄
C 65,12 ^{0/0}	65,94 ^{0/0}	65,06 ^{0/0}
H 4,86 ^{0/0}	4,75 ^{0/0}	4,76 ^{0/0}

По даннымъ анализа ацетильное производное можетъ быть только тетра-ацетил-эмодин-антраноль.

Прямое опредѣленіе количества ацетильныхъ группъ расщепленіемъ ѣдкою щелочью и сѣрною кислотою было неудачно.

Окисленіе эмодин-антраноля.

Окисленіе производилось въ щелочной средѣ кислородомъ воздуха, при чемъ продуктомъ окисленія полученъ эмодинъ.

0,1658 грм., высушеннаго при 106°C., антраноля-эмодинна были растворены въ водномъ растворѣ ѣдкаго кали, растворъ помѣщался въ плоской фарфоровой чашкѣ и часто помѣшивался стеклянной палочкой. При этомъ желто-оранжевый растворъ началъ переходить въ вишнево-красный, сначала по краямъ жидкости, а затѣмъ и вся жидкость измѣнила свой цвѣтъ, на что потребовалось около 1 1/2 часа. Щелочной растворъ нейтрализовался соляной кислотой, полученный буровато-желтый осадокъ, собирался на взвѣшенномъ фильтрѣ, промывался водой, высушивался при 106°C. и взвѣшивался. Получено было 0,1684 грм. эмодинна.

Найдено:	Высчитано для C ₁₅ H ₁₂ O ₄
эмодинна 101,57 ^{0/0}	105,46 ^{0/0}

Полученный эмодинъ извлекался горячимъ бензоломъ, при чемъ осталось не растворившимся незначительное количество вещества, похожего на нигринъ. Изъ бензольнаго же раствора выкристаллизовался эмодинъ, съ темп. пл. 254—5°C.

Маточные щелоки, послѣ выдѣленія эмодинна, не содержали другихъ веществъ и ацетильное производное сухаго остатка, послѣ отгонки бензола, обладало свойствами ацетил-эмодинна—желтень-

кія иглы темп. пл. 194°C.; послѣ расщепленія ихъ сѣрной кислотою вновь получался эмодинъ, въ видѣ оранжево-красныхъ иголь и съ той же темп. плавленія.

Анализъ эмодина изъ эмодин-антраноля:

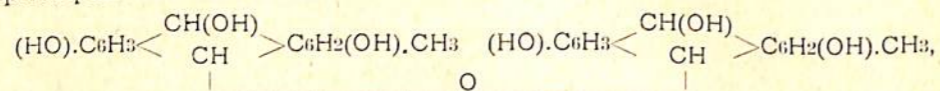
Взято высушеннаго при 106°C. эмодина:

0,1095 грм., получено: CO₂—0,2687 грм. и H₂O—0,0378 грм.

Найдено:	Вычитано для эмодина C ₁₅ H ₁₀ O ₅ :
C 66,92%	66,66%
H 3,84%	3,73%

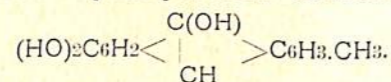
Антранольэмодина находится въ томъ же отношеніи къ эмодину, какъ хризаробинъ къ хризофановой кислотѣ.

Хризаробинъ, получаемый изъ ствола дерева Andira Araroba, считался Liebermann'омъ и Seidler'омъ ¹⁾ антраноль-гидратомъ хризофановой кислоты:

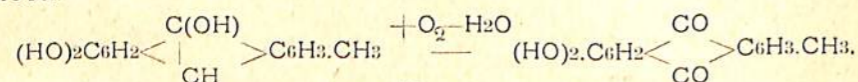


въ которомъ двѣ частицы антраноля связаны одною молекулою воды.

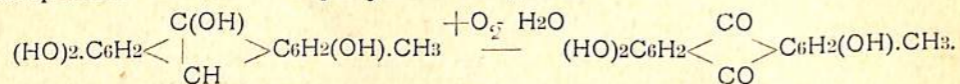
По Hesse ²⁾ и Jowett'у и Potter'у ³⁾ хризаробинъ представляетъ собою антраноль хризофановой кислоты:



При окисленіи антраноля хризофановой кислоты кислородомъ воздуха, въ щелочномъ растворѣ, получается хризофановая кислота:



Аналогично этому при окисленіи, въ тѣхъ же условіяхъ, антраноля эмодина образуется эмодинъ:



Обратно, изъ хризофановой кислоты можно получить антраноль возстановленіемъ ея, по Liebermann'у ⁴⁾, оловомъ и соляною кислотою. При этомъ получается продуктъ возстановленія,

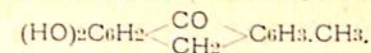
¹⁾ Ann. 212, 41, (1882).

²⁾ Ann. 309, 73, (1899).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 1877, (1902).

⁴⁾ Berl. Ber. 21, 436, (1888).

который, по Lieb., могъ имѣть формулу антраноля хризофановой кислоты, приведенную выше, или хризофан-гидрантрона:



Hesse считалъ этотъ продуктъ возстановленія хризофан-гидрантрономъ, способнымъ при ацелированіи переходить въ ацетильное производное антраноля. Но Jowett и Potter доказываютъ, что продуктъ возстановленія хризофановой кислоты представляетъ собою антраноль, идентичный съ хризаробиномъ.

Хотя Hesse и указываетъ, что эмодинъ не даетъ, аналогичнаго хризофановой кислотѣ, продукта возстановленія, однако мною была сдѣлана попытка возстановить его въ антраноль эмодина. Первый опытъ возстановленія, по способу Liebermann'a и Memlock'a ¹⁾ бензолнымъ растворомъ HJ, былъ неудаченъ—получился неизмѣненный эмодинъ. Болѣе удачно было возстановленіе эмодина по Liebermann'у ²⁾, оловомъ и соляною кислотою.

Для этого 1 ч. эмодина, 30 ч. уксусной кислоты (100%) и 5 ч. мелко-зерненаго олова нагрѣвались въ колбочкѣ, съ обратнымъ холодильникомъ, до кипѣнія и къ этой смѣси добавлялась дымящаяся соляная кислота, небольшими порціями, въ количествѣ 5 ч. и кипяченіе производилось до появленія слабой желтой окраски жидкости. Горячая жидкость отфильтровывалась, при охлажденіи ея выдѣлились желтоватыя таблички, трудно растворимыя въ спиртѣ, уксусномъ эфирѣ, въ уксусной кислотѣ.

Полученное, возстановленіемъ эмодина, вещество различалось отъ антраноля эмодина изъ ягодъ Rh. catharticae только внѣшнимъ видомъ, во всѣхъ же остальныхъ свойствахъ представляло большое съ нимъ сходство. Въ растворѣ КОН оба антраноля растворяются желтымъ цвѣтомъ, со слабой зеленой флуоресценціей, растворы быстро краснѣютъ и дѣлаются вишнево-красными, сѣрная кислота также растворяетъ желтымъ цвѣтомъ, который, при продолжительномъ стояніи, переходитъ въ зеленый. Темп. пл. ихъ одинакова, при одновременномъ нагрѣваніи въ двухъ капиллярахъ плавятся при 280°C.

При ацелированіи антраноля изъ эмодина получается соединеніе вполне идентичное тетра-ацетильному производному эмодин-антраноля изъ ягодъ. Оно было получено нагрѣваніемъ антраноля изъ эмодина съ уксуснымъ ангидридомъ и уксусно-натри-

¹⁾ Berl. Ber. 38, 1784, (1905),

²⁾ Berl. Ber. 21, 436, (1888).

евой солью и очищено перекристаллизацией изъ уксуснаго эфира и спирта. Изъ послѣдняго ацетильное производное кристаллизуется въ видѣ желтоватыхъ табличекъ съ т. п. 197—8°C., спиртные растворы его, въ особенности очень разбавленные, сильно флуоресцируютъ голубымъ цвѣтомъ. При высушиваніи потери въ вѣсѣ не наблюдается.

Анализъ:

Взято, высушеннаго при 106°C, тетра-ацетил-эмодин-антраноля 0,1605 грм., получено: CO₂—0,3835 грм. и H₂O—0,0685 грм.

Найдено:	Высчитано для C ₁₅ H ₈ O ₄ (COCH ₃) ₄
C 65,17%	65,06%
H 4,74%	4,67%

Возможно, что при восстановленіи, согласно мнѣнію Hesse, сначала образуется эмодин-гидрантронъ, перегруппировывающійся при ацелированіи въ болѣе устойчивый антраноль эмодина, съ образованіемъ тетра-ацетил-эмодин-антраноля.

Подтвержденіемъ тому, что полученное мною изъ ягодъ соединеніе, есть дѣйствительно антраноль эмодина, кромѣ приведенныхъ выше данныхъ, можетъ служить еще и параллелизмъ въ измѣненіи темп. пл. хризофановой кислоты и ея антраноля—хризаробина, съ одной стороны и эмодина и эмодин-антраноля, съ другой.

Хризофановая кислота плавится при 160°C, хризаробинъ при 204°C, эмодинъ при 254°C, эмодин-антраноль при 280°C.

Хризофановая кислота желтаго цвѣта, хризаробинъ блѣдно-желтаго, эмодинъ красно-оранжеваго цвѣта, антраноль его едва желтоватаго. Спиртные растворы ацелированныхъ хризаробина и антраноля эмодина имѣютъ одинаковую голубую флуоресценцію, характерную, по Liebermann'у, для замѣщенныхъ антранолей.

Согласіе всѣхъ данныхъ со свойствами антранолей подтверждаютъ принятую мною формулу антраноля эмодина или метил-три-окси-антраноля. Нѣсколько плохое согласованіе данныхъ анализа антраноля эмодина изъ ягодъ съ вычисленными можетъ быть объяснено недостаточною очисткою вещества. Болѣе совершенная очистка антраноля эмодина могла быть произведена только съ болѣшимъ количествомъ вещества, въ виду трудности отдѣленія отъ него рамнокатартина, ему сопутствующаго и понижающаго процентное содержаніе углерода.

Повидимому очистка отъ рамнокатартина удается легче послѣ ацелированія, такъ какъ данныя анализа тетра-ацетил-эмодин-

антраноля хорошо отвѣчаютъ вычисленнымъ. Къ сожаленію недостатокъ вещества не позволилъ сдѣлать опыта очищенія антраноля путемъ переведенія его въ ацетильное производное и послѣдующаго отщепленія ацетильныхъ группъ.

Рамно-нигрины.

При сгущеніи спиртнаго, эфирнаго и уксусно-эфирнаго извлеченія ягодъ колючей крушины, а также при кристаллизаци изъ спирта рамноксантина, рамнокатартина и жѣстерина—выдѣлялся черный съ фіолетовымъ оттѣнкомъ порошокъ. Онъ почти неразстворимъ въ спиртѣ, трудно растворимъ въ щелочахъ и крѣпкой сѣрной кислотѣ и даетъ съ ними желто-буры растворъ, изъ котораго при нейтрализаци вновь выпадаетъ. При нагрѣваніи обугливается и возгона не даетъ; съ цинковой пылью въ струѣ водорода даетъ метил-антраценъ, темп. пл. 204—5°C. Азотная кислота растворяетъ его, окрашиваясь въ красный цвѣтъ; изъ этого раствора, обработкой по способу Tschirch'a и Pedersen'a ¹⁾, получилось аморфное вещество, растворимое въ водѣ и спиртѣ, хризаминовой же кислоты получено не было.

Такое же вещество было получено Tschirch'омъ и Polacco ²⁾ изъ алкогольнаго извлеченія ягодъ и амміачнаго извлеченія остатковъ ягодъ, обработанныхъ уже водою, и названо рамнонигриномъ. Они получили его беззольнымъ, но всегда содержащимъ N, а потому не установили его формулы. Данныя же двухъ анализовъ слѣд.: C 56,22—56,25 и H 5,30 и 5,39.

Ихъ рамнонигринъ давалъ при кипяченіи съ NO₃H хризаминовую кислоту, со спиртнымъ растворомъ ѣдкой щелочи—эмодинъ. Т. е. онъ относится также какъ и другіе нигрины: алое-нигринъ C₂₂H₁₈O₈(C64,65,H4,61), полученный изъ алоина Tschirch'омъ и Pedersen'омъ, даетъ при кипяченіи со спиртною ѣдкою щелочью—эмодинъ; сенна-нигринъ (C 60,35—60,58;H 4,97—5,03), полученный изъ листьевъ сенны Tschirch'омъ и Hierpe ³⁾ со спиртною щелочью даетъ сенна-эмодинъ и хризофановую кислоту.

По Tschirch'у нигрины не находятся въ растеніяхъ уже готовыми, а образуются при обработкѣ растеній растворителями, въ особенности, подъ вліяніемъ щелочей. Они являются вообще про-

¹⁾ Arch. Pharm. 236, 209, (1898).

²⁾ Arch. Pharm. 238, 477—6, (1900). Диссерт. Polacco 36—37.

³⁾ Arch. Pharm. 238, 441, (1900).

дуктами превращенія гликозидовъ окси-метил-антрахиноновъ, въ частности рамно-нигринъ есть продуктъ превращенія гликозидовъ эмолина.

Мною выдѣлены изъ ягодъ два гликозида эмолина: рамноксантинъ, рамнокатартинъ и гликозидъ эмодин-антраноля—жѣстеринъ, всѣ они, при перекристаллизаціи изъ спирта, даютъ нигрины; кромѣ того въ части эфирнаго извлеченія, легко растворимой въ метиловомъ спиртѣ и недостаточно мною изслѣдованной, могли находиться и другія гликозиды окси-метил-антрахиноновъ. Въ виду этого необходимо допустить, что рамнонигринъ долженъ представлять собою смѣсь нѣсколькихъ нигриновъ, сходныхъ по свойствамъ, но различнаго элементарнаго состава. За неимѣніемъ способовъ ихъ раздѣленія и очистки, я не считалъ возможнымъ подвергнуть, полученные мною нигрины, подробному изслѣдованію и ограничиваюсь только вышеприведеннымъ описаніемъ.

Сахары изъ ягодъ колючей крушины.

Изслѣдованіе на сахара производилось въ спиртномъ извлеченіи ягодъ, послѣ извлеченія изъ него гликозидовъ изобутиловымъ спиртомъ, въ водномъ извлеченіи, послѣ кипяченія его съ соляной кислотой, и въ жидкости, оставшейся послѣ высаливанія гликозидовъ сѣрнокислымъ цинкомъ.

Спиртная вытяжка ягодъ, послѣ отгонки спирта и извлеченія изъ разведеннаго водою остатка гликозидовъ изобутиловымъ спиртомъ, разбавлялась еще водой и кипятилась съ разведенною сѣрною кислотой для разложенія не извлеченныхъ еще гликозидовъ. Выдѣлившійся темно-бурый осадокъ былъ отфильтрованъ, фильтратъ нейтрализованъ при нагрѣваніи углекислымъ баріемъ, для удаленія сѣрной кислоты. Послѣ отдѣленія отъ сѣрнокислаго и углекислаго барія, жидкость, остающаяся еще красно-бурой, освѣтлялась кипяченіемъ съ животнымъ углемъ и обработкой изобутиловымъ спиртомъ, извлекающимъ часть загрязненій. Для дальнѣйшей очистки, сгущенная до сиропа жидкость, подвергалась многократной обработкѣ горячимъ спиртомъ, осаждалась изъ спиртнаго раствора эфиромъ, снова просвѣтлялась животнымъ углемъ и т. д.

Для опредѣленія сахара, нѣсколько капель почти безцвѣтнаго сиропа были помѣщены на стеклышкѣ съ соотвѣтствующей помѣткой. Въ каплю сиропа „а“ былъ внесенъ кристалликъ глю-

козы, „b“ кристалликъ маннозы, „с“ галактозы, „d“ левулозы и одна капля оставлена безъ добавленія кристалловъ кого-либо сахара. Стеклышки эти оставались при обыкновенныхъ условіяхъ закрытыми кристаллизаціонной чашкой, съ приподнятымъ краемъ для доступа воздуха.

Было замѣчено при этомъ, что тѣ капли сиропа, къ которымъ была добавлена глюкоза и галактоза, закристаллизовались въ видѣ иглъ съ глюкозой и въ видѣ табличекъ съ галактозой. Остальныя же капли сиропа остались безъ видимаго измѣненія.

Присутствіе галактозы въ сиропѣ кромѣ того было обнаружено по продуктамъ окисленія. Для этого 5 грм. сиропа были окислены азотной кислотой по Rischbiet'у и Tollens'у ¹⁾ и полученная слизевая кислота, въ видѣ безцвѣтныхъ призматическихъ мелкихъ кристалловъ имѣла темп. плав. 216°C.

Опредѣливъ въ сиропѣ наличность галактозы косвеннымъ путемъ, была сдѣлана попытка мною выдѣлить ее въ чистомъ видѣ.

Съ этою цѣлью въ освѣтленный сиропъ было внесено нѣсколько кристалликовъ галактозы, и сиропъ оставленъ для кристаллизаціи. Спустя долгое время, на днѣ кристаллизаціонной чашки, начали выдѣляться мелкіе кристаллы галактозы, они были собраны на пластинкѣ Витта отсасываніемъ, разбавленнаго слабымъ спиртомъ сиропа, и промыты спиртомъ. Это безцвѣтная, мелкія иглы, слабо-сладкаго вкуса, плавятся при 163—5°C (Fischer 162°C и другіе изслѣдователи 161—170°C) ²⁾.

Желаніе выдѣлить галактозу въ достаточномъ для изслѣдованія количествѣ было тщетно, такъ какъ, повидимому, присутствіе ея въ сиропѣ было ничтожно. Но приведенныя мною данныя доказываютъ съ достаточною убѣдительностью, что галактоза въ сиропѣ находится.

Сиропъ, оставшійся послѣ выдѣленія галактозы, былъ раздѣленъ на двѣ части, въ одной присутствіе глюкозы опредѣлялось косвеннымъ путемъ—окисленіемъ азотной кислотой по Gans'у и Tollens'у, ³⁾ въ другой глюкоза была выдѣлена въ чистомъ видѣ.

Для полученія сахарной кислоты—5 грм. сиропа смѣшивались съ 25 ссм. азотной кислоты, уд. в. 1,15 и на водяной банѣ выпаривались до меньшаго объема. Жидкость оставлялась на

¹⁾ Ann. 232, 185.

²⁾ E. Lippmann, Die Chemie d. Zucherarten 1904, стр. 701.

³⁾ Ann. 249, 218.

12 час. въ покоѣ и разбавлялась затѣмъ водой; до разбавленія водой и послѣ, изъ жидкости не выдѣлялись кристаллы слизиной кислоты, характерной для галактозы. Разбавленная водою жидкость насыщалась углекислымъ кали, слегка подкислялась уксусной кислотой и выпаривалась на водяной банѣ до густоты сиропа, сиропъ подкисленный уксусной кислотой оставлялся для кристаллизаціи. Выдѣлившіеся кристаллы сахарно-кислаго кали отдѣлялись отъ щавелово-кислаго кали промываніемъ водой и, собранные на пластинкѣ высушивались. Для очистки сахарно-кислый кали перекристаллизовывался изъ воды; при этомъ получились слегка желтоватые сростки въ видѣ бородавокъ, состоящіе изъ мелкихъ игольчатыхъ кристалловъ.

Путемъ осажденія амміачнаго раствора сахарно-кислаго кали избыткомъ азотно-серебряной соли былъ полученъ осадокъ сахарно-кислаго серебра. Количество серебра въ этой соли было опредѣлено прокаливаніемъ навѣски соли въ фарфоровомъ тиглѣ: 0,3531 грм. соли дали 0,1792 грм. Ag.

Найдено	Высчитано для $C_6H_8O_8Ag_2$
Ag.—50,75%	50,92%

Образованіе сахарной кислоты, при окисленіи сиропа доказываетъ присутствіе глюкозы.

Другая часть сиропа при долгомъ стояніи дала обильное количество кристалловъ, состоящихъ исключительно изъ глюкозы. Выдѣлившіеся кристаллы для очистки кристаллизовались изъ воды и слабаго этиловаго спирта, изъ которыхъ глюкоза выдѣляется въ видѣ безцвѣтныхъ табличекъ, сладкаго вкуса, растворимыхъ въ водѣ и слабомъ спиртѣ, въ крѣпкомъ растворяется съ трудомъ, теп. плав. ихъ 84—86°C¹⁾. Изъ метиловаго спирта кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ иглъ ангидридъ глюкозы, темп. пл. 149°C. Lippmann (146—70°C.)

При смѣшиваніи воднаго раствора глюкозы съ уксусно-кислымъ фенил-гидразиномъ осадка на холоду не выдѣлялось, но при нагрѣваніи выпадалъ желтый хлопьевидный осадокъ фенил-осазона глюкозы, перекристаллизованный изъ спирта, онъ плавился при 205°C (Fischer 206°).

Для опредѣленія присутствія пентозъ, часть сиропа, разбавленная водой, подвергалась дестилляціи съ 12% соляною кислотю. Перегонъ, смѣшенный съ флороглюциномъ, вначалѣ далъ красновато-бурое окрашиваніе и помутнѣніе, какъ при рамнозѣ, а

¹⁾ E. Lippman стр. 263.

затѣмъ, при стояніи—черный осадокъ флороглюцида, характерный для пентозъ.

Этотъ опытъ показалъ, что въ сиропѣ находится неизвѣстная пентоза, и далъ поводъ предполагать рамнозу, которая и по другимъ даннымъ должна была бы быть въ сиропѣ. И дѣйствительно ее удалось доказать, выдѣливъ въ видѣ осазона. Для этого оставшійся сиропъ былъ разбавленъ водой и смѣшанъ съ уксусно-кислымъ фенил-гидразиномъ. На холоду изъ этой жидкости осадка осазона не появлялось, что указало на отсутствіе маннозы, дающей при этихъ условіяхъ гидразонъ, между тѣмъ какъ при нагрѣваніи на водяной банѣ получился осадокъ, состоящій изъ смѣси осазоновъ глюкозы и рамнозы.

Для отдѣленія ихъ другъ отъ друга, я воспользовался способомъ Will'я¹⁾; способъ этотъ заключается въ томъ, что смѣсь осазоновъ обрабатывается горячимъ ацетономъ, въ которомъ осазонъ рамнозы легко растворяется, а глюко-сазонъ трудно.

Нерастворимый въ ацетонѣ осазонъ глюкозы вторично обрабатывается небольшимъ количествомъ ацетона и, для очистки, кристаллизовался изъ спирта. Свойства полученнаго осазона сходны съ осазономъ описаннымъ выше, т. п. его 205°C.

Въ полученномъ осазонѣ глюкозы опредѣлялось процентное содержаніе азота, сожженіемъ въ открытой трубкѣ въ струѣ углекислоты, выдѣляющійся азотъ собирался и объемъ его измѣрялся въ приборѣ Schiff-Gattermann'a.

Взято высушеннаго при 100°C., осазона: 0,1688 грм., получено азота—23,5 ссм. при t° воды 22,3°C, окружающей среды 21°C и 749,9 мм.

Найдено:	Высчитано для $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$.
N—15,46%	15,66%

Растворъ осазона въ ацетонѣ былъ выпаренъ и остатокъ нѣсколько разъ перекристаллизовывался изъ спирта. Полученные желтые кристаллы плавилась при 180°C, какъ и фенил-осазонъ рамнозы²⁾.

Такимъ образомъ изъ сиропа, полученнаго вышеприведенной обработкой изъ спиртнаго извлеченія ягодъ, удалось выдѣлить глюкозу и небольшія количества галактозы и получить указанія на присутствіе въ немъ неизвѣстной пентозы и рамнозы.

¹⁾ Berl. Ber. 20, 1186, (1887).

²⁾ E. Lippman. стр. 184.

Сиропъ давалъ также реакцію Селиванова на левулозу (красное окрашиваніе при нагрѣваніи съ соляною кислотою и резорциномъ), но она сама не была найдена. Это можетъ быть объяснено тѣмъ, что реакцію Селиванова повторяютъ и сиропы, полученные изъ нѣкоторыхъ гликозидовъ (рутина, кверцитрина, робинина) завѣдомо не содержащихъ левулозы ¹⁾.

Отсутствіе маннозы доказывается отношеніемъ сиропа къ фенил-гидразину.

Совершенно тѣже результаты получались при изслѣдованіи и воднаго извлеченія ягодъ. Для этого оно подкислялось соляною кислотою и нагрѣвалось на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока вновь не образовывалось осадка. Черный осадокъ, выдѣлившійся при этихъ условіяхъ, удалялся, а фильтратъ извлекался эфиромъ; въ эфирномъ извлеченіи была опредѣлена янтарная кислота и ея кислая кальціевая соль, а въ водной жидкости найдены: глюкоза, галактоза и рамноза, какъ и въ спиртномъ извлеченіи ягодъ.

Нѣсколько иныя данныя были получены при изслѣдованіи на сахаръ жидкости, остающейся послѣ высаливанія гликозидовъ сѣрно-кислымъ цинкомъ. Для этого изъ нея удалялся сначала цинкъ осажденіемъ сѣроводородомъ, а затѣмъ сѣрная кислота нейтрализаціей ея углекислымъ баріемъ. Полученная такимъ образомъ жидкость, не содержащая ни цинка, ни сѣрной кислоты, освѣтлялась нагрѣваніемъ съ животнымъ углемъ и выпаривалась до густоты сиропа. Сиропъ закристаллизовался сполна, при стоянii въ теченіи нѣсколькихъ мѣсяцевъ.

Вся масса кристалловъ состояла изъ глюкозы, которая послѣ очистки плавилась при 86°C, ангидридъ ея при 149°C и фенил-осазонъ при 205°C.

Галактозы же, рамнозы и пентозы въ этомъ сиропѣ не было найдено.

Эти данныя позволяютъ вывести такое заключеніе, что въ ягодахъ глюкоза находится въ свободномъ видѣ, галактоза же, рамноза и пентоза только въ видѣ гликозидовъ. Гликозиды эти были выдѣлены въ дѣйствительности и описаны раньше: въ составъ ксанторамнина входитъ галактоза и рамноза, а въ составъ жѣстера—пентоза.

¹⁾ Н. Валяшко. Дис. стр. 64

Янтарная кислота.

При встряхиваніи съ эфиромъ воднаго извлеченія ягодъ, прокипяченнаго съ соляною кислотою и при отгонкѣ слитаго съ водной жидкости эфира—мною былъ полученъ въ колбѣ небольшой остатокъ, закристаллизовавшийся при охлажденіи въ видѣ длинныхъ иголь. Изслѣдованіе этихъ кристалловъ показало, что они состоятъ изъ двухъ веществъ: янтарной кислоты и ея кислой кальціевой соли. Раздѣленіе ихъ было достигнуто обработкой водою и спиртомъ, въ которыхъ янтарная кислота растворяется легче, чѣмъ ея кислая кальціевая соль.

Перекристаллизованная изъ спирта, янтарная кислота плавилась при 183°C.; при нагрѣваніи въ трубчкѣ, выше температуры кипѣнія, дала возгонъ кристалловъ ангидрида, съ темп. плавленія 119°C.

Баріевая соль янтарной кислоты получалась прибавленіемъ къ раствору янтарной кислоты амміака и хлористаго барія. Высушенная она сжигалась и прокаливалась въ тиглѣ или обработкой сѣрной кислотой переводилась въ сѣрно-кислый барій.

1) 0,2512 грм. ея дали 0,1356 грм. BaO.

2) 0,1701 „ „ 0,1560 „ BaSO₄:

Найдено: Высчитано для C₄H₄O₄Ba

1 2

Ba . 53,98⁰/₀ 53,96⁰/₀ 54,21⁰/₀

Кислая кальціевая соль янтарной кислоты очень трудно растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, легко растворяется въ углекислыхъ щелочахъ, съ выдѣленіемъ углекислоты. При сжиганіи давала остатокъ окиси кальція, растворъ которой съ щавелово-кислымъ аммоніемъ даетъ характерные кристаллы щавелово-кислаго кальція, не растворимые въ уксусной кислотѣ.

При извлеченіи эфиромъ раствора кислой янтарно-кальціевой соли, подкисленнаго сѣрной кислотой, и испареніемъ эфира была получена свободная янтарная кислота съ тѣми же свойствами, какъ и выше описанная.

Заключеніе.

По способу Tschirch'a и Polacco и методами, выработанными нами, изъ ягодъ колючей крушины были выдѣлены:

Жирное масло,
Кверцетинъ, свободный и въ видѣ гликозида,
Рамнетинъ,
Ксанторамнинъ—гликозидъ рамнетина,
Эмодинъ,
Рамноксантинъ—гликозидъ эмодина,
Рамнокатартинъ—гликозидъ рамноксантина,
Эмодин-антраноль,
Жѣстеринъ—гликозидъ эмодин-антраноля,
Янтарная кислота и ея кальціевая соль,
Сахаръ (глюкоза, рамноза и галактоза)
Рамнонигрины и
Смолоподобная масса.

Изслѣдованія кверцетина и рамнетина изъ ягодъ Rh. catharticae показало, что они тождественны съ кверцетиномъ и рамнетинномъ изъ ягодъ Rhamnus infectoriaе и что рамнетинъ въ ягодахъ колючей крушины (Rh. cathartica) находится такъ же, какъ и въ первыхъ въ видѣ гликозида ксанторамнина.

Эмодинъ оказался сходнымъ съ франгула-эмодиномъ и полученъ въ свободномъ видѣ только изъ сѣмянъ, въ мякоти же ягодъ онъ находится въ видѣ гликозидовъ, изъ которыхъ выдѣленъ и изслѣдованъ рамнокатартинъ, дающій при расщепленіи щелочью новый гликозидъ рамноксантинъ. Возможно что рамноксантинъ образуется изъ рамнокатартина также подъ вліяніемъ ферментовъ при извлеченіи ягодъ водою (А).

Рамноксантинъ представляетъ собою гликозидъ эмодина, который и получается изъ него при расщепленіи кислотами. Эмодинъ, весьма вѣроятно, образуется кромѣ того при расщепленіи дѣйствіемъ ферментовъ и другихъ гликозидовъ, содержащихся въ ягодахъ, но какихъ именно, осталось не выясненнымъ. Въ сво-

бодномъ видѣ и въ видѣ гликозида рамноксантина эмодинъ и былъ полученъ изъ воднаго извлеченія ягодъ.

Жѣстеринъ найденъ гликозидомъ пентозы, и эмодин-антраноля.

Эмодин-антраноль легко переходитъ въ эмодинъ при окисленіи.

Такимъ образомъ рамноксантинъ, рамнокатартинъ, жѣстеринъ, и эмодин-антраноль представляютъ собою вещества, или содержащія эмодинъ, или легко его образующія. Кромѣ того, и мало изслѣдованная, смолоподобная масса, какъ можно было судить по реакціи Bornträger'a, содержитъ вещества, изъ которыхъ можетъ образовываться эмодинъ или близкія къ нему соединенія окси-метил-антрахинона.

Какъ доказано было Tschirch'омъ ¹⁾ слабительное дѣйствіе многихъ растительныхъ средствъ: ревеня, сенны, алое, коры ломкой и американской крушины и др.—тѣсно связано съ присутствіемъ въ нихъ производныхъ окси-метил-антрахиноновъ: хризофановой кислоты, эмодина и ихъ гликозидовъ. При этомъ по Tschirch'у ²⁾, главная роль въ слабительномъ дѣйствіи, этихъ средствъ принадлежитъ гликозидамъ, такъ какъ они медленно расщепляясь въ щелочной средѣ кишечника, даютъ продукты расщепленія въ особенности эмодинъ, которые и производятъ нѣжное раздраженіе стѣнокъ кишечнаго канала.

Tschirch и Polacco въ своей работѣ установили, что слабительное дѣйствіе ягодъ колючей крушины зависитъ отъ содержащагося въ нихъ эмодина. Но, какъ указывалось раньше, ими было выдѣлено изъ 3 кило ягодъ около 0,12 грм. эмодина. Другихъ эмодиновыхъ веществъ имъ не удалось выдѣлить. Незначительный выходъ эмодина Т. и Р. пытаются объяснить несовершенствомъ своего способа, при которомъ большая часть эмодина или его гликозидовъ переходитъ въ нигринъ. Слабительное же дѣйствіе эмодина, по Tschirch'у, обнаруживается при приемѣ около 0,1 грм.

Полученіемъ мною гликозидовъ эмодина и изслѣдованіемъ смолоподобной массы—доказывается, что въ ягодахъ колючей крушины содержатся эмодиновыя вещества въ значительно большемъ количествѣ. Согласно теоріи Tschirch'a слабительное дѣй-

¹⁾ Ber. Pharm. ges. 8, 174, (1898)

²⁾ Arch. Pharm. 237, 635, (1899).

ствіе ягодъ колючей крушины и должно быть приписано эмодиновымъ веществамъ.

Антраноль эмодина и его гликозидъ жѣстеринъ въ фармакологическомъ отношеніи еще не изслѣдованы, а потому о нихъ можно говорить, только сравнивая ихъ съ антранолемъ хризофановой кислоты хризаробиномъ. Хризофановая кислота дѣйствуетъ подобно эмодину какъ мягкое слабительное, но въ дозахъ большихъ эмодина ¹⁾. Ея же антраноль-хризаробинъ примѣняется только наружно при кожныхъ болѣзняхъ, при приемѣ же внутрь дѣйствуетъ мѣстно-раздражающе и вызываетъ рвоту и поносъ. (R. Kobert. Lehrb. d. Intoxikationen. II Aufl., 1906 Bd. II, 556). По аналогіи съ хризаробиномъ антраноль эмодина скорѣе всего долженъ быть признанъ вредною составною частью ягодъ.

Объ остромъ дѣйствіи ягодъ колючей крушины нами небыло найдено никакихъ указаній, но существуетъ много наблюденій о такомъ дѣйствіи свѣже собранной коры *Rh. frangula* ¹⁾. Возможно что оно обуславливается присутствіемъ также и въ корѣ антраноля эмодина. При болѣе или менѣе продолжительномъ лежаніи, кора теряетъ свое острое дѣйствіе и становится нѣжнымъ слабительнымъ. Это легко объяснимо тѣмъ, что антраноль эмодина окисляется кислородомъ воздуха въ эмодинъ, не обладающій раздражающими свойствами.

Что же касается выдѣленныхъ мною желтыхъ красящихъ веществъ: кверцетина и рамнетина и его гликозида-ксанторамнина, то эти вещества Т. и Р. вовсе не получены. Наоборотъ описанныхъ ими желтыхъ красящихъ веществъ: рамноцитрина, рамнолютина, β -рамноцитрина и рамнохризина, мною въ ягодахъ обнаружено не было, не смотря на то, что изслѣдованіе велось сначала по Т. и Р. и было направлено къ ихъ выдѣленію.

Въ условіяхъ полученія Т. и Р. рамноцитрина, мною былъ полученъ рамноксантинъ. Послѣдній по внѣшнему виду вполне сходенъ съ рамноцитриномъ Т. и Р., но по реакціямъ и по элементарному составу совершенно отличается отъ него. Рамноксантинъ, какъ гликозидъ эмодина, даетъ всѣ реакціи сходныя съ эмодиномъ. Рамноцитринъ же Т. и Р. по реакціямъ болѣе сходенъ съ кверцетиномъ или рамнетиномъ, но данныя ихъ анализовъ не согласуются ни съ тѣмъ, ни съ другимъ.

¹⁾ Tschirch. Arch. d. Ph. 237, 634, (1899).

²⁾ См. стр. 3.

Рамнолютинъ Т. и Р. по реакціямъ также вполне сходенъ съ рамнетиномъ, но темп. пл. 260° и данныя анализа не отвѣчаютъ таковымъ рамнетиномъ. Наоборотъ темп. пл. ацетил-рамнолютина такая же, какъ и ацетил-рамнетина—183°С. Мною въ условіяхъ полученія рамнолютина былъ выдѣленъ рамнетинъ. Tschirch же и Polacco въ своей работѣ отрицаютъ присутствіе рамнетина въ ягодахъ колючей крушины.

Нахожденіе Т. и Р. въ ягодахъ желтыхъ красящихъ веществъ, отличающихся отъ кверцетина и рамнетина, противорѣчитъ ботаническому родству растений *Rhamnus cathartica* съ *Rhamnus infectoria* и др. Эти растения принадлежатъ не только къ одному роду и подроду, но и къ одному и тому же виду *Cervisripinae*. Кромѣ того, ягоды обоихъ примѣняются одинаково съ красильными цѣлями. Въ ягодахъ же *Rh. infectoriae* найдены красящія вещества кверцетинъ и рамнетинъ, а также и гликозидъ послѣдняго ксанторамнинъ. Всѣ эти вещества выдѣлены мной изъ ягодъ *Rh. catharticae*, не найденъ же мной только рамназинъ, содержащійся въ ягодахъ *Rh. infectoriae*, въ небольшомъ количествѣ.

Кверцетинъ, рамнетинъ и ксанторамнинъ получены были въ достаточномъ количествѣ и изучены настолько подробно, что представляется полная возможность установить ихъ идентичность съ одноименными веществами изъ ягодъ *Rh. infectoriae*.

Гликозиды же эмодина, къ сожалѣнію, получаютъ, вслѣдствіе трудности ихъ выдѣленія, только въ небольшомъ количествѣ и поэтому не могли быть достаточно полно изслѣдованы. Изученіе ихъ весьма желательно, такъ какъ возможно, что такимъ путемъ можно будетъ разобратъся и въ дѣйствующихъ началахъ другихъ растительныхъ, слабительныхъ средствъ. Въ послѣднихъ тоже предполагаютъ гликозиды эмодина, но, за исключеніемъ франгулина, они еще не могли быть выдѣлены въ такомъ чистомъ видѣ, какъ это удалось при изслѣдованіи ягодъ слабительной крушины.

Оканчивая настоящій свой трудъ я вспоминаю тѣ благопріятныя для меня условія, при которыхъ приходилось работать въ фармацевтической лабораторіи Харьковскаго Университета. За созданіе этихъ условій, а также за сердечное участіе въ работѣ и нравственную поддержку въ трудныя минуты, приношу искреннюю благодарность своему глубокоуважаемому учителю профессору Андрею Дмитриевичу Чирикову.

За предложенную тему и за руководство при выполненіи этой работы, а также за постоянную помощь словомъ и дѣломъ и за добрыя ко мнѣ отношенія, я считаю своимъ долгомъ благодарить товарища приватъ-доцента Н. А. Валяшко.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

16939