

Einschlüsse mag schließlich bemerkt sein, daß sie meist Drusen oder drusenähnliche Aggregate sind, die bisweilen auch zu zwei bis drei in derselben Zelle eingeschlossen sind, selten einfache Krystallgebilde (sogenannte Einzelkrystalle). Die Krystallkörper treten besonders häufig im peripheren Gewebe der Kotyledonen, bei *A. africana* oft auch im Umkreis der Kotyledonar-Leitbündel auf.

Die Ergebnisse der vorstehenden Mitteilung lassen sich im folgenden kurz zusammenfassen:

1. Die Palisadenepidermis der Samenschale enthält bei bestimmten *Albizzia*-Arten (*Mimosaceae*), sowie bei *Afzelia africana* und *cuazensis* (*Caesalpinaceae*) Kieselkörper, dagegen nicht bei *Vicia Faba*, auch nicht bei *Tamarindus indica*.

2. Auch bei *Afzelia* findet sich auf der Oberfläche der Samenschale nur eine einzige Palisadenschicht, nicht eine doppelte.

3. Das kollenchymatische Speichergewebe der Kotyledonen besitzt bei *Afzelia* eine Amyloidmembran und enthält in seinen Zellen Aleuron, aber keine Stärke.

Botanisches Institut Erlangen, im Februar 1920.

Aus dem chemisch pharmazeutischen Laboratorium
der griechischen Nationaluniversität.

(Direktor: Prof. Dr. Damborgis.)

Pharmakochemische und drogognostische Untersuchung von *Plantago coronopus* L.

Von Dr. Em. Emmanuel und Dr. M. Papavasilion¹⁾.

Diese, griechisch „*arnoglosson*“ genannte Pflanze hat mit aller Wahrscheinlichkeit ihren Namen von dem arabischen Worte „*Lisan hanaf*“ (Lammzunge), da ihre Blätter der Lammzunge gleichen. Die Bezeichnung „*coronopus*“ (Krähenfuß) ist darauf zurückzuführen, daß die Pflanze eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Krähenfuße hat.

Als „*arnoglosson*“ (Lammzunge) wird die Pflanze bereits bei Theophrast, Dioskorides, Oribasius, Hesuchios, Aretaëus und anderen Autoren erwähnt und arzneilich empfohlen. *Plantago coronopus* ist beim Genuß an sich ganz unschädlich, ruft jedoch, wie ärztliche Versuche beweisen, eine reichliche Harnsekretion hervor. Die außerordentlich starke diuretische Wirkung der Pflanze, welche durch mehrere wissenschaftliche Beobachtungen privater Natur bestätigt wird, hat die empirischen Aerzte bewogen, diese Pflanze als das stärkste der diuretischen, chemischen und botanischen Mittel hinzustellen und uns veranlaßt, nach den drastischen Bestandteilen zu forschen, welche die Diurese hervorrufen.

¹⁾ Recherches scientifiques 1917—1918 du laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université d'Athènes.

Nach unserer Meinung ist diese diuretische Wirkung des *Plantago coronopus* dem hohen Schleimgehalt des Samens dieser Pflanze, welcher sich aus Gummi und Zucker zusammensetzt, sowie der in den anderen Teilen derselben aufgefundenen benzoeschen Verbindung zuzuschreiben, Stoffen, welche gemeinsam jene Heilwirkung in ausgezeichneter Weise ausüben.

Plantago coronopus findet sich in den dürrn Gegenden von Griechenland, Mazedonien, Thrazien, in den transkaukasischen Ländern, in Persien, Afghanistan, Beludschistan und Aegypten. Derselbe wächst in ganz Griechenland auf sandigen, trockenen Stellen. In großer Fülle kommt er auf der ganzen Küste von Tzitziphiaes—Alt-Phaleron in geringer Entfernung vom Meere vor. Zur Untersuchung diente *Plantago*, welcher an den sandigen Stellen von Alt-Phaleron wächst.

Morphologie.

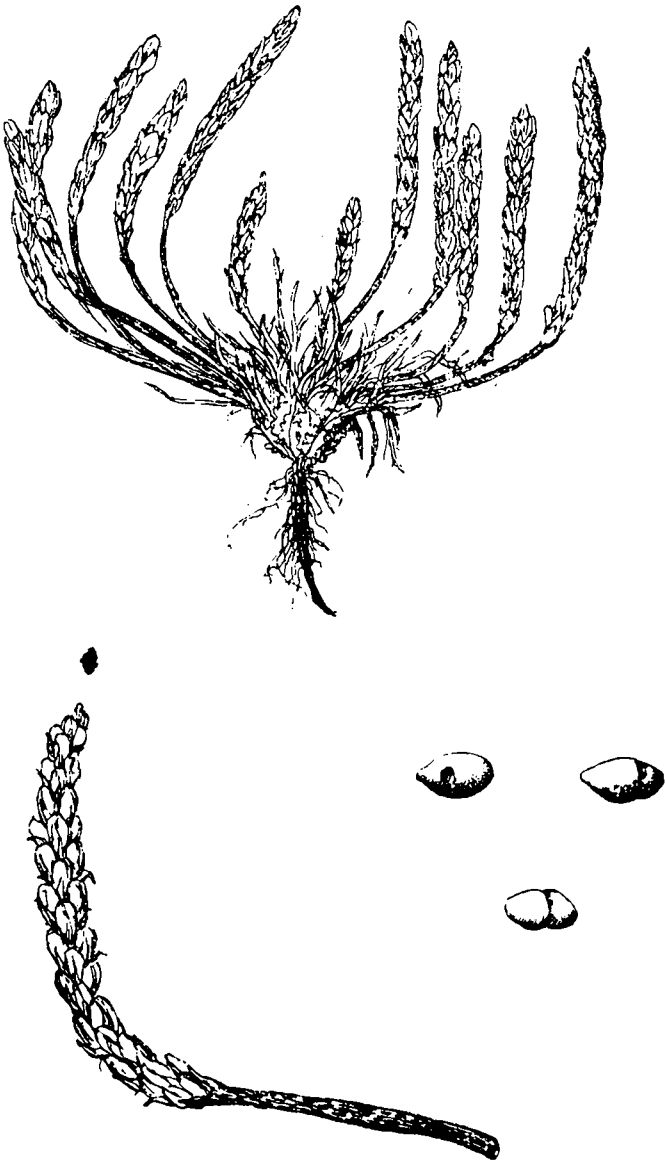
1. Der Pflanze. Einjährige oder zweijährige stammlose mehr oder weniger behaarte Pflanze, mit gezähnten, gefiederten oder doppeltgefiederten Wurzelblättern, Blumen in zylindrischen oder länglichen Ähren, Braktea behaart, Grübchen am Kelch, die vorderen Kelchblätter behaart mit Wimpern, die hinteren mit behaarter Rippe, membranös bewimpert, Kranzröhre behaart mit eilanzettförmigen scharfen Ansätzen, eiförmige doppelte rippenförmige Samenkapselchen, Kapsel für je einen Samen, Samen länglich eiförmig. (Tountas). Blütezeit: Februar—Oktober.

2. Des Samens Die Samenkörner sind eiförmig, dattelförmig, von brauner bis tief dunkelbrauner Farbe, umgeben von einer silberfarbenen Hülle, welche getrockneten Scheim darstellt; das eine Ende ist spitzer als das andere eirunde, die Längsseiten sind mehr scharf, die eine derselben ist gewölbt und glatt, sie hat ein wenig oberhalb des eirunden Endes eine tiefe Rinne, die von einem bis zum anderen Ende der gewölbten Längsseite läuft, die andere Längsseite ist mehr eben und trägt in geringer Entfernung von ihrer Mitte nach dem spitzen Ende des Samenkornes eine runde sichtbare Vertiefung. — Die spitzen Enden runden sich am Ende der Linie ganz wenig ab. Die Oberfläche der Samenkörner ist warzig. Unter der Lupe gleichen die Samenkörner denen des Leinsamens. Die Länge der Samenkörner schwankt von 0,00086—0,0011, die Breite von 0,00047—0,00072, die Dicke von 0,00045—0,00055 und das Gewicht von 0,00008—0,00021.

Mit Wasser gekocht oder einige Zeit im Wasser befindlich, schwellen sie bis zu ihrer überdoppelten Größe an, die Farbe wird hell durchsichtig und sie umgeben sich mit einer dicken farblosen sehr klebrigen Schleimschicht. Die Samen sind geruchlos und haben einen schleimigen Geschmack.

Anatomisch charakteristisches der Samenkörner in einer Carnoy-Lösung präpariert.

Die Samenschale ist von einer weißlichen schleimigen Masse umgeben wie von einem Ueberzug, der äußerste Teil des Samens, der unter der Cuticulaepidermis liegt, besteht aus rundlichen viel-



***Plantago coronopus* L.**

in natürlicher Größe und Samen in Vergrößerung.

gestaltigen Schleimzellen in Schichten angeordnet. Unterhalb dieser Schleimzellen befindet sich eine ungeordnete Reihe von Sklereiden. Unter der Schale des Samens befindet sich ein Endosperm mit sehr kleinem Embryo. Ein wenig oberhalb des mittleren Samens liegt der Nabel. Stärke fand sich nicht. In den Gefäßzellen der Cotyledonen sind Körner von Aleuron vorhanden.

Chemie.

Die Kenntnis der chemischen Bestandteile der verschiedenen *Plantago*arten war bisher eine sehr lückenhafte. Eine bemerkenswerte Arbeit liegt nur von Bourdier vor, welcher in *Plantago major*, *media* und *lanceolata* ein krystallinisches Glykosid auffand, das mit dem von Bourquelot und Herissey aus den Blättern von *Aucuba japonica* L. isolierten Aucubin identisch ist. Auch in *Plantago arenaria*, *P. cynops* und *P. psyllium* scheint Aucubin vorzukommen. In allen *Plantago*arten wurde ferner die Gegenwart von Invertin und Emulsin nachgewiesen¹⁾.

Untersuchung der Samen.

Schleim. Der in *Plantago coronopus* reichlich enthaltene Schleim ist ausschließlich in den Samenkörnern enthalten. Daher liefern die getrockneten Pflanzenteile (Wurzeln, Blätter und Stiele) beim Kochen mit Wasser ein vollständig klares Filtrat, in dem kein Schleim aufzufinden ist. Dagegen lieferten die trockenen Samenkörner, mit Wasser gekocht, eine klebrige Flüssigkeit von graugelber Farbe und einen klebrigen Rückstand. Die Schleimmenge betrug 44,2% der Samenkörner, entsprechend etwa 3% der ganzen Pflanze.

Gummi. Aus der fitrierten, etwa auf $\frac{2}{3}$ eingedampften Abkochung der Samen schied sich auf Zusatz von Alkohol ein kastanienbrauner, flockiger Niederschlag aus, welcher durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Die Menge desselben betrug 4,6%. Dieses Gummi, welches in Wasser löslich war, lieferte die Reaktionen der Pentosen und ergab bei der Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure.

Untersuchung der Pflanze.

2 kg der grob gepulverten Pflanze (ohne Samen) wurden im Soxhlet'schen Apparat mit Alkohol von 95% vollständig extrahiert und der hierbei erhaltene, tief grün gefärbte Auszug hierauf bis auf die Hälfte eingedampft. Nach mehrstündigem Stehen schied sich dann ein tief grün gefärbter, pulveriger Niederschlag, welcher aus Chlorophyll und einigen Chlornatriumkrystallen bestand, aus. Die hiervon getrennte Lösung wurde hierauf mit schwefelsäurehaltigem Wasser vermischt, wodurch sich ein flockiger Niederschlag (α) und ein Filtrat (β) ergab. Der grünschwarze Niederschlag (α) betrug nach dem Auswaschen und Trocknen 15,2 g, entsprechend 0,75% der Pflanze. Hiervon waren 5,8 g = 0,26% der Pflanze in Aether unlöslich. Letzteres Produkt, welches den Charakter einer Säure trug, besaß eine braungelbe Farbe. Ver-

¹⁾ Journ. de Pharm. et de chim. 26, 254 (1907).

suche, dasselbe in krystallisierte Form überzuführen, waren ohne Erfolg. In Alkohol löste es sich mit saurer Reaktion vollständig auf, ebenso in heißem Chloroform, in Aceton und in Pyridin. In Benzol, Toluol, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff war diese Verbindung nur zum Teil löslich, in Wasser und in Aether ganz unlöslich. Ammoniak und Aetzalkalien lösten dieselbe mit gelber Farbe. Schmelzpunkt 210°.

Konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure und die Cholesterinreagentien lieferten mit dieser Verbindung keine besonders charakteristischen Farbenreaktionen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Werte:

1.	0,3835	Substanz	lieferten	1,0015	CO ₂	und	0,255	H ₂ O.
2.	0,1705	„	„	0,4445	CO ₂	„	0,121	H ₂ O.
			Gefunden:				Berechnet für	
			1.	2.			C ₉ H ₁₂ O ₂ :	
		C	71,21	71,10			71,05	
		H	7,38	7,88			7,89	
		O	21,41	21,02			21,06	

Silbersalz. Das durch Fällung der alkoholischen, mit Kalilauge neutralisierten Lösung dieser Verbindung mit alkoholischer Silbernitratlösung erhaltene Silbersalz bildete einen flockigen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Die Analyse des bei 70—80° getrockneten Silbersalzes ergab folgende Werte:

1.	0,454	lieferten	0,2520	AgCl = 41,63% Ag.
2.	0,610	„	0,3372	AgCl = 41,59% Ag.
				Berechnet für C ₉ H ₁₁ AgO ₃ 41,69% Ag.

Die isolierte Verbindung C₉H₁₂O₂: *Plantaginsäure*, ist somit eine einbasische Säure.

Der in Aether lösliche Teil des Niederschlags (α) verblieb nach dem Verdunsten des Aethers als eine salbenartige, schwarzgrüne Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol und Chloroform war. Dieses Produkt trug den Charakter eines Harzes. Als Säurezahl ergab sich im Mittel 73,39, als Verseifungszahl 158,7. Wurde die ätherische Lösung dieses Produktes mit Natronlauge von 1% geschüttelt, so schied Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit einen grünlichweißen Niederschlag aus. Diese als *Coronopsäure* bezeichnete Harzsäure bildete nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein amorphes, bei 281 bis 282° schmelzendes Pulver, welches vollständig in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol, Pyridin und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Bei der weiteren Reinigung konnte die Coronopsäure nur als eine amorphe, weißliche Masse erhalten werden.

1.	0,2560	Substanz	ergaben	0,8432	CO ₂	und	0,2115	H ₂ O.
2.	0,1885	„	„	0,6005	CO ₂	„	0,1515	H ₂ O.
			Gefunden:				Berechnet für	
			1.	2.			C ₈ H ₁₀ O ₂ :	
		C	86,77	86,88			86,77	
		H	8,86	8,93			8,84	
		O	4,37	4,17			4,39	

Nach der Entfernung der Cronopsäure durch Natronlauge von 1% wurde der Aether verdunstet, das restierende Harz in Alkohol gelöst und diese Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde alsdann mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherlösung freiwillig verdunstet. Hierbei verblieben 2—3 Tropfen eines leicht beweglichen, gelblich gefärbten ätherischen Oeles von angenehmem aromatischem Geruch und kratzendem Geschmack. Die Refraktometerzahl desselben ergab sich bei 40° als 1,6893.

Resen. Der nach dem Abdestillieren des ätherischen Oeles verbleibende Rückstand schied Resen aus. Letzteres wurde gesammelt und in Aether gelöst. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der Rückstand dann in Alkohol gelöst und die Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt. Hierdurch schied sich ein brauner, flockiger Niederschlag aus, der durch Lösen in Alkohol, Entfärben der Lösung durch Tierkohle und erneutes Fällen dieser Lösung mit Salzsäure enthaltendem Wasser weiter gereinigt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Resen war löslich in Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und Pyridin, schwer löslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Dasselbe schmolz bei 128—130°. Die Phytosterinreaktionen lieferten bei dem Resen keine besonders charakteristischen Färbungen. Dagegen entwickelte dasselbe beim Erhitzen auf dem Platinblech einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Benzoe. Die hierbei abgespaltene Benzoesäure konnte als solche sowohl auf mikroskopischem, als auch auf mikrochemischem Wege (als Eisen- und Silberbenzoat) identifiziert werden. Zur Feststellung der Verbindungsform, in welcher die Benzoesäure in dem Resen enthalten ist, reichte jedoch das vorliegende Material nicht aus.

Das Filtrat (β), welches von dem Niederschlag (α) erhalten war (s. S. 145), diente zur Prüfung auf Bitterstoffe, jedoch führte dieselbe zu keinem positiven Resultat. Ebenso wenig gelang es aus *Plantago coronopus* ein Glykosid nach den Angaben von Bourdier zu isolieren. Dagegen konnte das Vorhandensein von Emulsin und Invertin nach den von Bourdier benutzten Methoden konstatiert werden.

Der Aschengehalt der Pflanze betrug 7%. In derselben wurde die Gegenwart von Al, Mg, K, Na, Cl, SiO₂, P₂O₅ und SO₃ nachgewiesen. Lithium, welches angeblich die diuretische Wirkung des *Plantago coronopus* verursachen soll, konnte spektroskopisch nicht in der Asche gefunden werden.
