Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Über das Scutellarin, einen neuen Körper bei Scutellaria und anderen Labiaten

von

Hans Molisch, und **Guido Goldschmiedt,**

c. M. k. Akad. w. M. k. Akad.

Aus dem pflanzenphysiologischen Institute und aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

I. Phytochemische Beobachtungen über das Scutellarin, von Hans Molisch.

Kocht man die Blätter von *Scutellaria altissima* L. in einprocentiger Salzsäure etwa 10 Minuten, so bemerkt man nachher namentlich an der Unterseite der Blätter zahlreiche weiße, mit freiem Auge deutlich wahrnehmbare Flecke von oft sternartiger Form, die sich unterm Mikroskope als dendritisch verzweigte, gewöhnlich aus Nadeln zusammengesetzte Krystallaggregate entpuppen. Die Krystalle entstehen in solcher Menge, dass die Blattunterseite oft weißgrau erscheint.

Beim Eintauchen eines beblätterten Sprosses in ein- bis fünfprocentige kalte Salzsäure bilden sich nach $^1/_2$ bis 2 Tagen gelbe, sphärokrystallinische Bildungen, gewöhnlich in Gestalt von Klümpchen, Knollen oder Warzen, die entweder einzeln oder zu kleineren Häufchen angeordnet in den Epidermiszellen liegen.

Kocht man die frisch gepflückten Blätter mit der zehnfachen Menge Wasser etwa $^1/_4$ Stunde aus, so scheiden sich nach Zusatz von circa 1 bis 2 % Salzsäure zu dem filtrierten Extract reichlich Krystalle in Form von büschel- oder kugelartigen Drusen ab. Bei heißer Fällung treten zumeist stern-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

büschel- oder besenartige Krystallaggregate von hellgelber Farbe auf, bei kalter Fällung hingegen gewöhnlich Sphärite von goldgelber Farbe.

Das Scutellarin[1] — so sei der Körper der Kürze wegen genannt — ist ausgezeichnet durch seine leichte Löslichkeit in Ammoniak, Soda und Kalilauge, ferner durch die Gelbfärbung mit Spuren von alkalischen Substanzen (Ammoniak, Kalilauge, Natronlauge, Kalkwasser, Soda, Äthylamin und Trimethylamin). Aus der gelben, ammoniakalischen Lösung lässt sich durch Zusatz von Salzsäure der Körper wieder in Krystallform abscheiden. Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von etwas Eisenchlorid eine grüne Färbung an.

Die trockenen oder nur mit wenig Wasser befeuchteten Krystalle werden mit etwas Barytwasser momentan rostroth und kurze Zeit darauf an der Luft dunkelgrün. Durch Brom-, Chlor- oder Jodwasser entsteht die grüne Farbe nach vorhergehender Behandlung mit Barytwasser sofort.

Mikrochemischer Nachweis des Scutellarins.

a) Man bringt frische Blätter für eine Stunde oder mehr in Salzsäuredampf, den man dadurch erzeugt, dass man in einer gut verschließbaren Glasdose concentrierte rauchende Salzsäure verdampfen lässt. Nach ein- bis mehreren Stunden

---

[1] In dem Kataloge von Th. Schuchardt (Görlitz) findet sich auch ein Präparat Scutellarin angeführt. Dieses »Scutellarin« hat das Aussehen eines bräunlichen Pulvers von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche. Unterm Mikroskop bietet dasselbe beim Präparieren in Wasser den Anblick eines amorphen Niederschlages, der sich der Hauptmasse nach aus mehr minder großen Ballen, Trümmern oder Flocken von gelber bis tiefbrauner Farbe zusammensetzt, die sich in verdünnten Alkalien lösen und dann in dem Rückstande die Anwesenheit von Stärkekörnchen, Pilzmycelien und Pilzsporen erkennen lassen. Mit HCl lässt sich unser Körper daraus nicht abscheiden. Es ist mithin sicher, dass das Scutellarin aus der chemischen Fabrik Schuchardt ein höchst unreiner, aus mehreren Substanzen bestehender Körper ist, von dem es zur Zeit noch fraglich ist, ob er aus Scutellaria bereitet wird und unseren Körper enthält.

Auf meine Anfrage in der Fabrik, was das Scutellarin sei und wie es gewonnen wird, erhielt ich die Auskunft: »In der Literatur konnten wir über diesen Körper nichts auffinden«.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

nimmt man die inzwischen infolge der Zerstörung des Chlorophylls braun gewordenen Blätter heraus und legt kleine Theile derselben für ein bis mehrere Stunden behufs Aufhellung des Gewebes in Chloralhydratlösung (5 Theile Chloralhydrat und 2 Theile Wasser).

Die also behandelten Blattstücke enthalten in der Oberhaut zahlreiche, oft concentrisch geschichtete und radiär gestreifte Sphärite unseres Körpers. Die Sphärite liegen theils einzeln, theils in Gruppen. Größe derselben im Maximum etwa 0·1 *mm*.

Für die Anfertigung von Dauerpräparaten empfiehlt es sich, die in der geschilderten Weise behandelten Fragmente im Wasser rasch abzuspülen, in ein Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Glycerin auf $^1/_2$ Stunde zu übertragen und dann in reinem Glycerin einzubetten.

b) Man legt Schnitte oder Fragmente der zu untersuchenden Organe in etwa 10% Salzsäure, worauf schon nach wenigen Minuten oder nach längerer Zeit in der Epidermis Sphärite oder büschel-, beziehungsweise sternartig gruppierte Nadeln auskrystallisieren. Die Sphärite sowohl, als auch die Nadeln zeigen all die früher angeführten Eigenschaften des Scutellarins. Besonderes Gewicht ist auf die Reaction mit Barytwasser und nachheriger Einwirkung der Halogene zu legen. Ich erzielte die besten Resultate, wenn ich die Schnitte, welche nach Behandlung mit Salzsäure auskrystallisiertes Scutellarin enthielten, zumeist mit Wasser rasch abspülte, mit einem Tröpfchen Barytwasser betupfte und dann in eine Lösung von Jod in Chloralhydrat legte. Nach Behandlung mit Barytwasser färben sie sich augenblicklich rostroth und in Jodchloralhydrat bei gleichzeitiger Aufhellung des Gewebes sodann wunderschön malachitgrün. Diese Reaction ist für das Scutellarin sehr charakteristisch.

Die Vertheilung des Scutellarins in der Pflanze.

Scutellaria altissima L. Die Wurzel enthält, wie die mikrochemische Untersuchung ergab, Scutellarin, jedoch nicht viel.

Der Stengel. In der Oberhaut und im Rindenparenchym wenig Scutellarin.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Das Laubblatt stellt den Hauptsitz des genannten Körpers dar. Es erscheint in der Oberhaut, zumal in der Blattunterseite, localisiert und ist hier oft in sehr bedeutender Menge vorhanden. Die größten Sphärite erreichen einen Durchmesser von 0·1 *mm*. Der Blattstiel enthält sehr wenig.

Die Blüte führt besonders im Kelch, der Krone und dem Gynäceum viel Scutellarin.

Es wurden ferner folgende *Scutellaria*-Arten mit positivem Erfolge auf Scutellarin geprüft:

Scutellaria hastaefolia L.
» *alpina* L.
» *laterifolia*.
» *galericulata* L.
» *viscida* Spreng.
» *japonica* Morr. et Decaisn.

Es zeigte sich somit, dass das Scutellarin, oder vorsichtiger ausgedrückt, ein Körper von den beschriebenen Reactionen in allen untersuchten Scutellaria-Arten vorkommt, dass derselbe in der Wurzel, dem Stengel, dem Blatte und der Blüte auftritt, in der Oberhaut der Laubblätter aber am meisten angehäuft ist.

Von Interesse ist, dass das Scutellarin nicht bloß auf die Gattung *Scutellaria* beschränkt ist, sondern bei einer stichprobenartigen Umschau im Bereiche der Labiaten auch bei zwei anderen Gattungen, nämlich bei *Galeopsis Tetrahit* L. und *Teucrium Chamaedrys* L. im Laube aufgefunden wurde.

Hingegen erhielt ich negative Resultate bei

Lamium album L.
» *maculatum* L.
Glechoma hederacea L.
Thymus Serpyllum.
Ballota nigra L.
Brunella grandiflora L.
Teucrium Botrys L.
Leonurus villosus Desf.
» *tataricus* L.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Mentha silvestris.
Nepeta nuda L.
» *nepetoides* L.

Mir ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei einer systematischen Untersuchung der Familien der Labiaten noch andere Gattungen, beziehungsweise Arten mit Scutellarin gefunden werden dürften, und dass demnach dem genannten Körper eine weitere Verbreitung zukommen dürfte, als es nach den derzeitigen Untersuchungen den Anschein hat.

II. Chemische Untersuchung des wässerigen Extractes von Scutellaria altissima, von Guido Goldschmiedt.

Die im vorstehenden dargelegten mikrochemischen Beobachtungen meines Collegen Herrn Prof. Molisch ließen es ihm wünschenswert erscheinen, dass die von ihm entdeckte und Scutellarin genannte Substanz eingehender untersucht werde, und ich habe mich, seiner Anregung folgend, gerne dieser Aufgabe unterzogen. Das Materiale zu dieser Untersuchung wurde mir von Prof. Molisch zur Verfügung gestellt, welcher einige Beete seines Versuchsgartens mit *Scutellaria altissima* bepflanzen ließ. Ich habe im Laufe eines Jahres drei Ernten verarbeiten können. Entsprechend den Beobachtungen Molischs über die Verbreitung des Scutellarins in den verschiedenen Pflanzentheilen, wurden zunächst nur die Blätter und Blüten zur Extraction verwendet und die Stengel, welche nur wenig des Körpers enthalten, erst bei der zweiten Extraction zugefügt.

Als Lösungsmittel wurde Wasser in der zehnfachen Menge der zu extrahierenden Pflanzentheile angewendet und diese etwa zehn Minuten darin ausgekocht; dann wurde rasch durch ein Tuch coliert, die trübe Flüssigkeit durch Papier filtriert und, noch heiß, mit etwa 1 % ihres Volums concentrierter Salzsäure versetzt. Lässt man die saure Flüssigkeit stehen, so trübt sie sich sehr bald, und über Nacht setzt sich ein Niederschlag ab, der, bei den verschiedenen Darstellungen, Färbungen von sehr verschiedener Intensität, hellgelb bis rehbraun zeigte, und sich bei der Prüfung unter dem Mikroskope jedesmal als deutlich krystallinische Nadeln erkennen ließ. Der Niederschlag wurde

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

abfiltriert und mit kaltem Wasser gründlich gewaschen; derselbe ist Molischs Scutellarin in rohem Zustande, denn die Substanz zeigt alle auf mikrochemischen Wege an diesem beobachteten Reactionen.

Die Ausbeuten an lufttrockenem Scutellarin (roh) waren folgende:

Erste Ernte (14. November 1899): 480 *g* Blätter und Blüten lieferten 4·02 *g* bräunlich gefärbte Substanz, entsprechend 0·84 % (nur einmal extrahiert).

Zweite Ernte (16. Juni 1900): 1580 *g* Blätter und Blüten (feucht gewogen, weil unmittelbar nach einem Regen geerntet) lieferten bei der ersten Extraction 13·18 *g* Substanz, die hellgelb, nur mit sehr schwachem Stich ins bräunliche, gefärbt war, entsprechend 0·83 %; bei der zweiten Extraction mit den Stengeln noch 2·2 *g*, ziemlich dunkel gefärbt. Gesammtausbeute 0·97 %.

Dritte Ernte (9. October 1900): 1890 *g* Blätter und Blüten, nach lange andauernder Trockenheit geschnitten, lieferten 8·2 *g* braun gefärbter Substanz, aus dem zweiten Auszug weitere 3·5 *g*, augenscheinlich noch unreineren Scutellarins; Gesammtausbeute 0·62 %.[1]

Die sauren Filtrate vom Scutellarin (erste und zweite Darstellung) wurden in großen Retorten eingedampft; das überdestillierende Wasser war gelb gefärbt und hatte einen scharfen aromatischen Geruch, an Äther gab es das Gelöste ab, das nach Abziehen desselben als gelbbraune, stark riechende Schmiere in sehr geringer Menge zurückblieb, in welcher einzelne Krystallflitterchen wahrzunehmen waren.

Bei fortschreitender Concentration des Retorteninhaltes schied sich eine schwarze humusartige Substanz ab, welche nach dem Erkalten abfiltriert, und nachdem sie trocken geworden

---

[1] Diese Ernte stammte von denselben Pflanzen, welche die zweite Ernte vom 16. Juni lieferten. Es ist begreiflich, dass bereits einmal geschnittene Pflanzen in demselben Jahre schwächere Triebe geben und dass die neugebildeten Assimilate in erster Linie als Baustoffe für die neu entstehenden Organe verbraucht werden und infolge dessen für Reservestoffe und andere Stoffwechselproducte weniger Material übrig bleibt. Berücksichtigt man noch außerdem, dass der Sommer sehr trocken war, so wird die geringere Ausbeute der dritten Ernte vom 9. October 1900 verständlich. Molisch.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

war, mit kochendem Äther extrahiert wurde. Der Ätherextract hinterließ citronengelb gefärbte, glänzende, in Alkohol und kochendem Wasser leicht lösliche Krystallblättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle und zweckmäßig auch unter geringem Zusatz von Alkohol, welcher beigemengte Schmieren in Lösung hält, ihren Schmelzpunkt von 133° nicht mehr verändern. Von dieser Substanz, welche eine Säure und noch immer gelb gefärbt ist, wurden circa 1·5 *g* gewonnen.

Die sauren Filtrate von der dritten Extraction des Scutellarins wurden im Vacuum concentriert, sie lieferten nur Spuren von dieser Säure, hingegen mehr Schmieren.

Bei weiterem Eindampfen der nun vereinigten gesammten Filtrate wurde noch eine sehr geringe Menge der gelben Säure erhalten, hauptsächlich aber eine andere Substanz, die sich beim Erkalten der Lösungen in kugeligen Krystallaggregaten von gelblicher Farbe ausscheidet, die die Wände des Krystallisierglases in zusammenhängenden Krusten bekleiden. Auch diese Substanz ist eine Säure; sie wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Wasser mit Thierkohle gereinigt. Die Säure scheint bei circa 190 bis 200° im Capillarrohre zu sublimieren. Ich habe nahezu 5 *g* derselben gewonnen.

Es konnten demnach aus dem wässerigen Extracte von *Scutellaria altissima* drei Substanzen isoliert werden, u. z.

1. Molischs Scutellarin,
2. eine bei 133° schmelzende Säure,
3. eine bei circa 190 bis 200° sublimierende Säure.

1. Scutellarin.

Die Beobachtungen, welche ich mit der kleinen Menge dieses Körpers, die mir zur Verfügung stand, anstellen konnte, führten nicht zur endgiltigen Aufklärung seiner Structur, aber sie gewähren immerhin einen Einblick in dieselbe; ich theile die erhaltenen Resultate vorläufig mit, da die Beschaffung größerer Mengen Materiales erst nach längerer Zeit möglich sein wird, und behalte mir vor, meine Untersuchung später zu vervollständigen.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Substanz von der zweiten Darstellung, welche ganz hell gefärbt, also anscheinend am reinsten war, wurde zunächst in Angriff genommen. Zur Reinigung wurden verschiedene Lösungsmittel versucht; die Verbindung löst sich in den meisten organischen Flüssigkeiten selbst bei Kochhitze sehr schwer auf, so in Alkohol, Holzgeist, Äther, Benzol, Toluol; kochender Amylalkohol nimmt etwas mehr davon auf, relativ gut löst sich der Körper in siedendem Eisessig. Da durch letzteres Lösungsmittel eine Veränderung der Substanz nicht ausgeschlossen schien, wurde dieselbe aus großen Mengen kochenden Weingeistes umkrystallisiert, woraus sich beim Erkalten ein Theil in hellstrohgelb gefärbten mikroskopischen Nädelchen, auffallend viel aber erst nach Concentration der Flüssigkeit ausschied. Aus den letzten Mutterlaugen schied sich neben obigen Kryställchen nur eine Spur schmieriger Substanz aus. Eine nochmalige Krystallisation änderte nichts an den später zu beschreibenden Eigenschaften der Substanz, und die mit verschiedenen Fractionen der wasserhaltigen, sowie der wasserfreien Substanz ausgeführten Analysen führten zu übereinstimmenden Zahlen, weshalb dieselbe als rein betrachtet werden kann.

I. 0·1812 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·3268 *g* Kohlensäure und 0·0782 *g* Wasser.

II. 0·2054 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·3674 *g* Kohlensäure und 0·0857 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{20}O_{12}+2\frac{1}{2}H_2O$
	I	II	
C	49·29	48·78	49·51
H	4·79	4·64	4·91

Bei 130° erfährt die Substanz einen Gewichtsverlust, der mit Zugrundelegung der Molecularformel $C_{21}H_{20}O_{12}$ $2\frac{1}{2}$ Molecülen Krystallwasser entspricht.

I. 0·2215 *g* Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0·0198 *g*.

II. 0·2266 *g* Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0·0220 *g*.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

III. 0·2355 *g* Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0·0197 *g*.

IV. 0·2248 *g* Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0·0216 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{21}H_{20}O_{12}+2\,^1/_2H_2O$
	I	II	III	IV	
H_2O	8·94	9·71	8·36	9·60	8·84

Die bei 130° getrocknete Substanz ergab nachstehende Zahlen:

I. 0·2046 *g* Substanz gaben 0·4054 *g* Kohlensäure und 0·0789 *g* Wasser.

II. 0·2032 *g* Substanz gaben 0·4036 *g* Kohlensäure und 0·0785 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{20}O_{12}$
	I	II	
C.....	54·04	54·18	54·31
H	4·28	4·29	4·31

Obwohl die für das Scutellarin aus den Analysen abgeleitete Formel $C_{21}H_{20}O_{12}$ mit diesen in sehr guter Übereinstimmung steht, so will ich dieselbe doch nur mit aller Reserve als Molecularformel der neuen Substanz bezeichnen, denn die bisherige Untersuchung hat, wenn sie auch keine Thatsachen zutage gefördert hat, die mit dieser Formel in Widerspruch stehen, auch nicht genügendes Material als sichere Stütze derselben geliefert.

Das Scutellarin zeigt gegen Reagentien nachstehendes Verhalten: In alkoholischer Lösung gibt es auf Zusatz von Bleiacetat einen rothen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die sich beim Erwärmen der Flüssigkeit in eine rothe umwandelt, wenn kein zu großer Überschuss des Reagens angewendet wurde; alkoholische Kali- oder Natronlauge und ebenso Alkaliacetate fällen rothgelbe Niederschläge, die an der Luft spinatgrün werden; ebenso verhält sich

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Barytwasser; die Grünfärbung erfolgt sofort auf Zusatz eines Oxydationsmittels (Chlor- oder Bromwasser). Auch festes Scutellarin zeigt dieselben Erscheinungen.

In wässerigen Laugen oder in Ammoniak, ebenso in den Carbonaten löst sich Scutellarin sehr leicht mit tiefgelber Farbe, die an der Luft braun wird; es wird durch Säuren wieder ausgefällt, jedoch in flockigem Zustande und mit intensiverer gelber Farbe; allmählich werden diese Flocken in der Flüssigkeit wieder heller und krystallinisch. In concentrierter Schwefelsäure löst sich Scutellarin schon in der Kälte mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz; beim Erwärmen wird die Lösung roth.

Eine Lösung oder Suspension von Scutellarin in kochendem Eisessig gibt auf Zusatz von rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, sowie von concentrierter Schwefelsäure Fällungen von tiefgelb bis orangegelb gefärbten, deutlich krystallisierten Salzen, die, filtriert und mit kaltem Eisessig gewaschen, auf Zusatz von Wasser sich sofort unter Abspaltung der Mineralsäure zersetzen. Das in Wasser Unlösliche ist ein hellstrohgelb gefärbtes, krystallinisches Pulver. Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden, der Lösung von Scutellarin in wässerigem Alkali zugesetzt, in der Wärme reduciert.

Durch Kochen von Scutellarin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat wird es acetyliert; es wurde ein blendendweißes Acetylproduct isoliert, das bei 260° sich zu schwärzen beginnt, bei 267° unter Zersetzung schmilzt; die Untersuchung dieser Verbindung konnte wegen Mangel an Materiale noch nicht durchgeführt werden; der Versuch wird nur angeführt, weil die weiße Farbe des Acetates von Interesse ist.

Im Capillarrohre erhitzt, beginnt Scutellarin sich bei circa 200° zu verändern; die Substanz sintert, wird allmählich dunkel, ist aber bei 310° noch nicht flüssig. Der Versuch einer quantitativen Methoxylbestimmung ergab die Abwesenheit solcher Atomgruppen.

Die mitgetheilten Reactionen des Scutellarins erinnern lebhaft an jene, welche den zahlreichen, natürlichen gelben Farbstoffen eigenthümlich sind, deren Kenntnis in den letzten

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Jahren insbesondere durch die gründlichen und schönen Untersuchungen von G. A. Perkin, Herzig, Kostanecky und deren Schülern so außerordentlich gefördert worden ist und die man seither als Abkömmlinge des Flavons bezeichnet. Die für die neue Verbindung vorläufig gefundene Formel $C_{21}H_{20}O_{12}$ unterscheidet sich von jener des Quercitrins nur um 2 Atome Wasserstoff. Es war also zunächst festzustellen, ob die Substanz wie dieses ein Glucosid ist.

Ich habe versucht, Hydrolyse in vorsichtiger Weise herbeizuführen, indem ich dem Verfahren folgend, das Herzig[1] zur quantitativen Spaltung des Quercitrins anwandte, 1 *g* Scutellarin mit 700 *g* Wasser und 1 *g* concentrierter Schwefelsäure 9 bis 10 Stunden am Wasserbade erwärmte; der Versuch verlief negativ, denn ich erhielt 98·8% der unveränderten Substanz zurück; auch bei stundenlangem Kochen mit 10% Schwefelsäure in großem Überschusse gieng nur sehr wenig in Lösung, das sich aus der filtrierten Flüssigkeit beim Erkalten in tiefgelben Flocken ausschied, die beim Waschen mit kaltem Wasser wieder eine hellere Farbe annahmen; sie zeigten, im Capillarrohre erhitzt, dieselben Erscheinungen wie Scutellarin.

Diese Beobachtungen und die weitere, dass Scutellarin die Molisch'sche Zuckerprobe nicht oder wenigstens nicht so gibt, wie sie sonst, auch bei Glucosiden, zur Beobachtung gelangt, ließen es mir sehr zweifelhaft erscheinen, dass das Scutellarin zu diesen zu zählen sei; ich hatte hiebei auch das Scoparin im Auge, das nach meinen in Gemeinschaft mit Hemmelmayr[2] durchgeführten Untersuchungen die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ besitzt, in vielen Beziehungen den Flavonkörpern ähnlich ist, ohne dass es sich durch hydrolytische Spaltung in einen einfacheren Körper der Flavongruppe überführen ließe.

Bevor ich zur Beschreibung der weiteren Versuche übergehe, möchte ich das Verhalten des Scutellarins gegen α-Naphtol, beziehungsweise Thymol schildern.

Verfährt man nach Molischs Vorschrift, so erhält man bei Anwendung von α-Naphtol eine smaragdgrüne Lösung —

[1] Monatshefte für Chemie, 6, 876.

[2] Monatshefte für Chemie, 14, 202 und 15, 316.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

nicht violette, wie sie alle in dieser Richtung geprüften Zuckerarten liefern; erst bei stärkerem Erwärmen wird die Flüssigkeit gelbroth —; gießt man die Lösung in Wasser, so färbt sich dasselbe nicht violett, sondern hellgelb, und es scheidet sich bald ein gelber, flockig-gelatinöser Niederschlag ab. Bei Anwendung von Thymol nimmt die Schwefelsäure eine gelbrothe Farbe an, aber auch hier ist die mit Wasser verdünnte Lösung nur hellgelb gefärbt, und der sich ausscheidende Niederschlag ist von ähnlicher Beschaffenheit, wie der bei Anwendung von Naphtol entstehende.[1]

Einwirkung von Kalihydrat auf Scutellarin. 2 *g* Scutellarin wurden mit Ätzkali, dem etwas Wasser zugesetzt wurde, bei mäßiger Wärme verschmolzen, die Schmelze färbt sich roth; nach einiger Zeit wird die Operation unterbrochen, die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten einen mit roth gefärbter Schmiere durchsetzten, krystallinischen Rückstand hinterlässt. Dieser wird in Wasser gelöst, Bleizucker zugesetzt, so lange derselbe noch eine Fällung erzeugt. Der rehbraun gefärbte Niederschlag wurde abfiltriert und mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zerlegt, vom Bleisulfid filtriert und die Lösung eingedampft. Es bleibt ein roth gefärbter, krystallinischer Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt wurde. Dieser Rückstand ist

[1] Um die Beeinflussung der bei der Zuckerreaction auftretenden Färbung durch einen gelben Farbstoff kennen zu lernen, habe ich die Molisch'sche Reaction auch mit Quercitrin aus Quercitronrinde ausgeführt. Man erhält hier mit α-Naphtol tief dunkelbraunrothe Lösungen, die aber, in Wasser gegossen, dieses violett färben und einen violetten Niederschlag abscheiden, dessen Farbe wohl nicht so schön ist wie jene, welche bei ausschließlicher Anwendung von Zuckerarten zur Beobachtung gelangt — ähnliches zeigt sich auch bei der Thymolreaction —, aber ein Zweifel darüber, dass man es hier mit einem Zucker zu thun habe, ist ausgeschlossen. Die beobachtete violette Fällung war mir auffallend, weil Rayman (Bull. de la soc. chim., 47, 671) in einer Arbeit über Isodulcit angibt, dass diese Pentose, welche ja im Quercitrin enthalten ist, sich mit α-Naphtol und Schwefelsäure blauviolett färbt, und dass der durch Wasser erzeugte Niederschlag schmutziggrün sei. Ich habe mich jedoch überzeugt, dass reiner Isodulcit sich gegen α-Naphtol und gegen Thymol und Schwefelsäure genau so verhält, wie die Hexosen.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

gewiss noch nicht rein; ich konnte mit der geringen mir zur Verfügung stehenden Menge mir über die Natur desselben keinen Aufschluss verschaffen, doch soviel konnte constatiert werden, dass die sehr leicht in Wasser lösliche Substanz beim Eindunsten über Schwefelsäure in ziemlich großen Blättern krystallisiert, dass die wässerige Lösung mit Bleiacetat weiß gefällt wird und mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung liefert; das eingehendere Studium musste bis zur Beschaffung größerer Mengen Scutellarins zurückgestellt werden.

Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde entbleit, eingedunstet, die zur Ausscheidung kommende Krystallisation mit Thierkohle in wässeriger Lösung gekocht; beim Eindunsten über Schwefelsäure schießen weiße Nadeln an, welche die Phloroglucinreaction auf dem Holzspahne nur sehr schwach gaben; immerhin kann spurenweise Beimengung von Phloroglucin oder einem ihm nahestehenden Körper als sicher bezeichnet werden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bleibt die Reaction aus. Die Substanz schmilzt bei 210°; sie ist eine Säure und zersetzt sich beim Schmelzen, wobei der Geruch nach Phenol auftritt; sie gibt in wässeriger Lösung keine Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid, sondern eine gelbe Fällung, sie ist demnach zweifelsohne Paraoxybenzoesäure. Zum Überflusse wurde auch eine Bestimmung des Wassergehaltes ausgeführt.

0·2562 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0310 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3+H_2O$
H_2O	12·09	11·54

Die Substanz schmilzt, mit reiner Paraoxybenzoesäure innig gemischt, ohne Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Wenn man eine Lösung von Scutellarin in Kalilauge in einer flachen Schale sich selbst überlässt oder schneller, wenn man Luft durch die Lösung leitet, bis Säuren keinen Niederschlag mehr erzeugen, so kann man dann durch entsprechende Behandlung dieselben Spaltungsproducte isolieren. Die auf

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

diese Weise erhaltene rohe Paraoxybenzoesäure zeigt keine Andeutung einer Verunreinigung mit Phloroglucin.

Aus Scutellarin dargestellte Schwefelsäureverbindung. Zur Darstellung dieses Sulfates wurde nach der Vorschrift, welche G. H. Perkin gab, verfahren. Einer kochenden Lösung von Scutellarin in Eisessig wurde etwas concentrierte Schwefelsäure zugesetzt; beim Erkalten schied sich nichts aus,[1] als aber ein Theil des Eisessigs abdestilliert wurde, krystallisierten bald, schon aus der heißen Flüssigkeit, schöne, glitzernde, kleine Prismen von tiefgelber Farbe aus, deren Menge sich beim Erkalten noch vermehrte; sie wurden an der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Eisessig gewaschen. Wasser zersetzt die Verbindung sofort, wobei wieder ein hellstrohgelb gefärbter Niederschlag, der ganz so aussieht wie Scutellarin, zurückbleibt, während die Schwefelsäure vom Wasser aufgenommen wird.

Die Analyse der Schwefelsäureverbindung wurde mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt, indem eine gewogene Menge mit Wasser digeriert, das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct nach längerem Stehen filtriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen und schließlich auf gewogenem Filter zur Wage gebracht wurde. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure bestimmt.

0·04906 *g* Substanz lieferten 0·3673 *g* bei 160° getrockneten Spaltungsproductes und 0·2915 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

Spaltungsproduct . . . . . 74·87
Schwefelsäure . . . . . 24·99.

Dies führt zum Moleculargewichte des Spaltungsproductes 292, während sich aus der Formel $C_{21}H_{20}O_{12}$ des Scutellarins 464 ergibt.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Reaction vom Scutellarin etwas abgespalten[2] worden ist.

[1] Es war wohl zuviel Eisessig angewendet worden, denn bei Versuchen, die im Reagensglase ausgeführt worden waren, erhielt ich schon beim Erkalten einen krystallinischen Niederschlag.

[2] Es muss erst festgestellt werden, ob Scutellarin selbst, auch eine Schwefelsäureverbindung gibt; möglicherweise hatte ich eine solche bei den Vorversuchen in Händen, bei welchen die essigsaure, mit Schwefelsäure versetzte Lösung nicht gekocht worden war.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Eigenschaften des Spaltungsproductes sind auch, wie sich bald zeigte, mit jenen des Scutellarins nicht übereinstimmende; ich will es Scutellareïn nennen.

Ich konnte nun nachträglich feststellen, dass man diesen Körper aus Scutellarin auch erhält, wenn man zur Hydrolyse noch concentriertere Schwefelsäure benützt, als bis dahin geschehen war, etwa 30- bis 40procentige. Nach längerem Kochen mit größeren Mengen derselben, leichter, wenn man etwas Eisessig zusetzt, löst sich die Substanz auf, um nach dem Erkalten Scutellareïn abzuscheiden; sehr schnell erhält man den Körper auch, wenn man Scutellarin in Wasser suspendiert und dann in dünnem Strahle und unter fortwährendem Rühren soviel concentrierte Schwefelsäure zufließen lässt, als zur vollständigen Lösung erforderlich ist; die tiefgelbe Flüssigkeit wird dann schnell in viel kaltes Wasser gegossen, wodurch sofort die Ausscheidung einer flockigen, gelben Substanz erfolgt, die allmählich krystallinisch wird; man kann auch so verfahren, dass man Scutellarin in kalter, concentrierter Schwefelsäure auflöst und die gelbe Lösung nach längeren Stehen in Wasser gießt.

Diese Versuche konnten nur im kleinsten Maßstabe ausgeführt werden; meine Bemühungen, das zweite Spaltungsproduct zu fassen, waren infolgedessen ganz erfolglos; doch möchte ich meine Meinung vorläufig dahin aussprechen, dass es nicht den Anschein hat, als ob eine zuckerartige Substanz hier vorliegen würde. Ich hoffe, im weiteren Verlaufe der Untersuchung hierüber Klarheit zu bringen.

Scutellareïn. Auch über diese Substanz können vorläufig nur dürftige Mittheilungen gemacht werden. Sie ist viel leichter löslich in Alkohol als Scutellarin. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine rothbraune Färbung, Bleiacetat einen gelbrothen Niederschlag, Barytwasser eine smaragdgrüne Färbung; der Schmelzpunkt liegt über 300°, erst kurz vorher wird die Substanz etwas dunkler; in Kalilauge löst sich Scutellareïn mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde Substanz verwendet, welche aus der schön krystallisierten Schwefelsäureverbindung abgeschieden worden war.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

0·2063 *g* Substanz lieferten 0·4715 *g* Kohlensäure und 0·0654 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$
C	62·33	62·93
H	3·52	3·49

Das Resultat dieser Analyse steht mit der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ in genügender Übereinstimmung, welche dem Moleculargewichte 286 entspricht, während aus der Analyse des Sulfates sich 292 ergeben hatte.[1]

Einwirkung von Kalihydrat auf Scutellareïn. Für diesen Versuch standen nur circa 0·5 *g* der Substanz zur Verfügung, die in einem kleinen Silbertiegel, welcher in ein Ölbad eingesenkt war, mit etwas Ätzkali, dem etwas Wasser zugesetzt worden war, kurze Zeit geschmolzen wurde. Die Versuchstemperatur überschritt nicht 200°. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, angesäuert und die Lösung ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung geschüttelt, der Äther dann verdunstet. Er hinterließ einen geringen, röthlich gefärbten, theilweise krystallinischen Rückstand, der die Phloroglucinreaction auf dem Holzspahne mit sehr großer Intensität gab. Die Sodalösung wurde nach dem Ansäuern wieder mit Äther ausgeschüttelt, welcher als Destillationsrückstand Krystalle hinterließ, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser mit Thierkohle, den Schmelzpunkt 210° zeigten und leicht als Paraoxybenzoesäure erkannt wurden. Auch dieses Ergebnis steht mit dem Resultate der Analyse in Übereinstimmung.

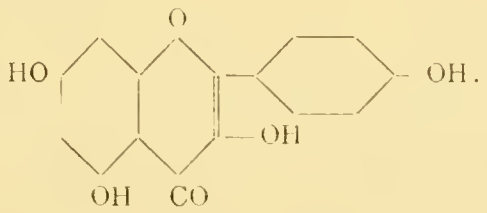
Das gesammte Verhalten des Scutellareïns lässt wohl kaum eine andere Deutung zu, als dass es seiner Structur

[1] Die Analyse des Sulfates hatte ergeben in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6H_2SO_4$
$C_{15}H_{10}O_6$....	74·87	74·48
H_2SO_4	24·99	25·52

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

nach ein Derivat des Flavons oder eines diesem sehr ähnlichen Kernes sei. Unter den zahlreichen, natürlichen, gelben Farbstoffen dieser Gruppe besitzen mehrere dieselbe Zusammensetzung ($C_{15}H_{10}O_6$) wie das Scutellareïn, und zwar: Fisetin, Luteolin, Kämpferol, eine Substanz, welche Perkin und Wilkinson[1] vor kurzem aus *Delphinium consolida* gewonnen haben, die vielleicht mit Kämpferol identisch ist, das Lotoflavin, welches Dunstan und Henry[2] aus Lutosin, dem Glucosid aus *Lotus arabica* isoliert haben, ohne bisher Näheres über dasselbe bekannt zu machen, und schließlich das Digitoflavin[3] von Kiliani.[4] Alle diese Substanzen, mit Ausnahme des Kämpferols, liefern bei der Zersetzung mit Alkalien andere Spaltungsproducte, als das Scutellareïn. Das Kämpferol, welches als Monomethyläther in der Galangawurzel, in den Blüten von *Robinia pseudacacia* als Glucosid (Robinin) vorkommt, wird durch Alkalien, wie Scutellareïn, in Phloroglucin und Paraoxybenzoesäure zerlegt. Gordin[5] hat den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 271 bis 272°, also bei viel tieferer Temperatur beobachtet, als nach meinen Bestimmungen Scutellareïn sich verflüssigt, weshalb wohl angenommen werden muss, dass die beiden Substanzen nicht identisch sind. Für Kämpferol ergibt sich nach den Untersuchungen Gordins[6] und Testonis[7] über Kämpferid die Formel eines 1, 3, 4′-Flavonols



Obwohl meine bisherigen Beobachtungen die Aufstellung einer Structurformel nicht zulassen, sei es doch gestattet, die

[1] Proc. chem. soc., 1900, XII, 182.

[2] Chem. News, 1900, 81, 301.

[3] Diller und Kostanecki (Ber. 34, 1449) halten Digitoflavin für identisch mit Luteolin.

[4] Ber. der d. chem. Ges., 32, 1184.

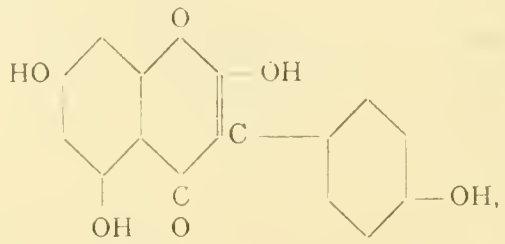
[5] On the crystallised substances contained in the galanga root. Inaug. Diss., Bern, 1897.

[6] L. c.

[7] Gazz. chim., XXX, 2, 327.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Möglichkeit ins Auge zu fassen, dass dem Scutellareïn der Kern eines α-Phenyl-γ-Pyrons zugrunde liegen könnte, wonach ihm dann nachstehende Formel zukommen würde:



welche die Bildung von Phloroglucin und Paraoxybenzoesäure bei der Spaltung durch Alkalien auch verständlich machen würde.

2. Untersuchung der bei 133° schmelzenden Säure.

Die in schönen, gelben, glänzenden Blättchen krystallisierende Säure zeigt zunächst nachstehende Reactionen: Sie löst sich in Alkalien und Ammoniak mit tiefgelber Farbe und wird durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt. Eisenchlorid erzeugt einen gelben Niederschlag, desgleichen Bleiacetat. Ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung werden beim Erwärmen energisch reduciert, Kaliumpermanganat der in Sodalösung aufgelösten Säure zugesetzt, wird schon in der Kälte entfärbt, wobei der Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Alle diese Reactionen,[1] sowie auch der Schmelzpunkt deuten darauf hin, dass die Säure Zimmtsäure sei; dem stand nur die nicht zu entfernende gelbe Färbung entgegen.

Bei der Titration der Säure verbrauchten 0·0788 *g* Substanz 5·2 cm^3 $^1/_{10}$ N. Alkali, woraus sich das Molecargewicht 151 berechnet, während der Formel der Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ 148 entspricht. Auch das zum Reinigen der Zimmtsäure von Harzen von Rudnow[2] empfohlene Umkrystallisieren aus Petroleumbenzin hatte nicht den Erfolg, ungefärbte Säure zu liefern.

[1] Ich habe darüber, ob Zimmtsäure Silber- und Fehling'sche Lösung reduciert, nirgends eine Angabe finden können; dass sie es aber, wie zu erwarten stand, thut, habe ich an reiner Säure festgestellt.

[2] A., 173, 10.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Ich habe schließlich die Säure in wässerigem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verdampft und die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleiacetat gefällt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und unter kochendem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die kochend filtrierte Flüssigkeit schied nun beim Erkalten ganz weiße Krystallblättchen aus, deren Schmelzpunkt, wie jener der noch durch färbende Substanz verunreinigten bei 133° lag. Die oben mitgetheilten Reactionen wurden wiederholt und verliefen ganz so, wie bei der gelben Säure, nur dass jetzt die Lösung in Alkali farblos, die Fällung mit Blei weiß war. Da außerdem auch das Resultat einer Elementaranalyse den von der Formel $C_9H_8O_2$ geforderten Zahlen entsprach, so kann kein Zweifel darüber obwalten, dass die Substanz wirklich Zimmtsäure ist.

0·2093 *g* Substanz gaben 0·5570 *g* Kohlensäure und 0·1004 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C	72·58	72·97
H	5·33	5·40

Die Zimmtsäure ist bisher nicht in vielen Pflanzen aufgefunden worden, soviel ich aus der Literatur entnehmen konnte, im freien Zustande im Storax neben dem Zimmtsäurestyrylester, im Tolu- und Perubalsam frei und als Benzylester, in einigen Benzoeharzarten, ferner in den Blättern und Stengeln von *Globularia alypum* und *Globularia vulgaris*, in den Blättern von *Eukianthus japonicus* und in Form von Cinnamylcocaïn in *Erythroxylon coca*. Ob die in *Scutellaria altissima* vorkommende Zimmtsäure in freiem Zustande in der Pflanze enthalten ist, ist fraglich; es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass die scharf riechende, ölige Substanz, die bei der Destillation der angesäuerten, wässerigen Extracte mit den Wasserdämpfen in geringer Menge übergieng, der letzte Rest eines der Hauptmenge nach durch das Kochen der sauren Flüssigkeit verseiften Zimmtsäureesters wäre.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Untersuchung der bei circa 190 bis 200° sublimierenden Säure.

Die Substanz wurde noch einigmale aus heißem Wasser mit Thierkohle umkrystallisiert; in der Eprouvette vorsichtig erhitzt, sublimiert sie in weißen, blätterigen Nadeln, ohne zu schmelzen; bei höherer Temperatur ist die Abscheidung von Wasser wahrnehmbar; sie ist verhältnismäßig leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser. In Alkohol löst sich die Säure beim Erwärmen reichlich. Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung, selbst in großer Verdünnung, einen weißen, auch bei Kochhitze beständigen Niederschlag. Die im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysiert.

0·2063 *g* lieferten 0·3120 *g* Kohlensäure und 0·0624 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4O_4$
C	41·29	41·38
H	3·36	3·45

Es stimmen also, sowohl das Verhalten der Säure, als auch ihre Zusammensetzung mit jener der Fumarsäure vollkommen überein. Es wurde nun die Schmelzpunktbestimmung auch im zugeschmolzenen Röhrchen ausgeführt. Michael[1] beobachtete, als er eine Probe Fumarsäure im beiderseits zugeschmolzenen Rohre in auf 282° erhitzte Schwefelsäure brachte, Verflüssigung bei 287 bis 288°.

Ich habe mit der Säure aus *Scutellaria* den Schmelzpunkt 289 bis 290° beobachtet, als ich ein damit beschicktes Röhrchen in ein Bad bei 270° einwarf; ein zweites Röhrchen mit reiner Fumarsäure aus meiner Sammlung, gleichzeitig eingebracht, zeigte den Schmelzpunkt 285° und ein Gemisch ungefähr gleicher Theile der beiden Präparate unter den gleichen Umständen 284 bis 285°.[2]

[1] B., 28, 1631.

[2] Wiederholt mit demselben Präparate reiner Fumarsäure ausgeführte Schmelzpunktbestimmungen in zugeschmolzener Capillare ergaben verschiedene Schmelztemperaturen, und zwar wurden dieselben zwischen 275 und 294° beobachtet; wahrscheinlich ist die Menge der angewendeten Substanz, sowie der Rauminhalt des Röhrchens von Einfluss.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Ich habe auch das Bleisalz meiner Säure analysiert und fand, dass es mit 3 Molecülen Krystallwasser krystallisiert. Rickler,[1] welcher das Salz so wie ich dargestellt hatte, fand seinerzeit (1844) 2 Molecüle Wasser, Carius,[2] der es später als Bleisalz der Phenakonsäure beschrieben hat, von welcher später nachgewiesen worden ist, das sie mit Fumarsäure identisch sei, hat den Wassergehalt nicht bestimmt.

0·4445 *g* bei 100° getrockneten Bleisalzes lieferten 0·4139 *g* Bleisulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2O_4Pb$
Pb	63·65	64·47

0·5171 *g* lufttrockenes Bleisalz verloren bei 100° 0·0726 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2O_4Pb+3H_2O$
H_2O	14·04	14·40

Es kann somit die Substanz bestimmt als Fumarsäure angesprochen werden.

---

[1] A., 49, 35.

[2] A., 142, 158.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1901

Band/Volume: 110

Autor(en)/Author(s): Molisch Hans, Goldschmiedt Guido

Artikel/Article: Über das Scutellarin, einen neuen Körper bei Scutellaria und anderen Labiaten 185-205