

329. Arthur R. Cushny: Ueber die Alkaloide des
Gelsemium sempervirens.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Im Archiv. f. exp. Path. und Pharm. 31, Heft 1, welches im vorigen Jahre erschienen ist, habe ich eine Untersuchung über die wirksamen Bestandtheile des Gelsemium sempervirens veröffentlicht. Da im letzterschienenen Hefte dieser Berichte eine Arbeit von Hrn. L. Spiegel dieselbe Frage erörtert, ohne meine Arbeit zu berücksichtigen, so erlaube ich mir, die Ergebnisse meiner Untersuchungen, soweit sie von chemischem Interesse sind, kurz hier mitzutheilen.

Die ersten chemischen Untersuchungen der wirksamen Bestandtheile der Pflanze stammen von Wormley¹⁾ und Sonnenschein²⁾ her. Die beiden fanden ein Alkaloïd, das sie Gelsemin nannten. Später ist von Gerrard³⁾ ein Alkaloïd beschrieben worden, das in mehrfachen Beziehungen von demjenigen von Wormley und Sonnenschein abweicht, besonders dadurch, dass seine Salze krystallinisch erhalten werden können. Thompson⁴⁾ bestätigte dann die Angabe von Gerrard, fand aber noch ein zweites Alkaloïd, das er Gelseminin nannte, welches keine krystallinischen Salze lieferte. Ich habe die beiden Alkaloïde isolirt und der Elementaranalyse unterworfen. Hinsichtlich des Verfahrens bei der Darstellung verweise ich auf meine Originalarbeit. Das krystallisirbare Alkaloïd ist in Deutschland unter dem Namen »krystallisirtes Gelseminin« bekannt, in England als »Gelsemin (Gerrard)«. Das zweite kommt als »Gelseminin amorph« in den Handel. Ich habe die Namen von Gerrard und Thompson beibehalten und nenne die leicht krystallisirende Base Gelsemin, die andere Gelseminin.

1. Das Gelsemin bildet entsprechend den Beschreibungen von Gerrard und Thompson eine weisse, trockene, nicht krystallinische, stark alkalische, in Wasser unlösliche, bitter schmeckende Masse. Mit Säuren bildet es Salze, wovon ich das salzsäure besonders untersucht habe. Dieses ist krystallinisch, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. Aus verdünntem Alkohol wird es leicht durch Aether abgeschieden. Es gibt keine Farbenreactionen mit Salpeter- oder Schwefelsäure. Setzt man aber zu der Lösung in der letzteren etwas Mangansuperoxyd, Ceroxyd oder Kaliumbichromat zu, so entsteht eine intensive rothe Färbung, die allmählich in eine grüne übergeht. Die Gold- und Platindoppelsalze sind in heissem Wasser löslich, fallen aber beim Abkühlen wieder krystallinisch aus. Gelsemin bewirkt bei Fröschen nach Art des Strychnins Krämpfe und später,

¹⁾ American Journal of Pharmacy 1870. ²⁾ Diese Berichte 9.

³⁾ Pharm. Journal and Trans [3] 18. ⁴⁾ Pharm. Journal and Trans [3] 17.

wie das Curarin, eine Lähmung der Endigungen der motorischen Nerven. Die Elementaranalyse habe ich mit dem salzauren Salze ausgeführt, das wiederholt aus heissem Wasser umkristallisiert und dann bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet war.

Analyse: Gef. Procente:

C 57.61, 57.86, 57.78, H 6.32, 6.55, 6.47, N 6.73, 6.93, Cl 7.16.

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel $C_{49}H_{63}N_5O_{14}2HCl$.

Ber. Procente: C 57.76, H 6.38, N 6.88, Cl 6.97.

Im Durchschnitt: Gef. » » 57.75, » 6.44, » 6.83, » 7.16.

2. Das Gelseminin entspricht in seinem Verhalten gegen Reagentien dem zweiten Alkaloid von Thompson. Es ist ganz amorph, farblos, stark alkalisch reagirend, in Wasser unlöslich, löslich da gegen in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Salze, soweit ich sie untersucht habe, sind leicht lösliche, amorphe gelbliche Substanzen. Die Färbung röhrt anscheinend von einer geringen Verunreinigung mit Zersetzungspoden der Base her. Schwefelsäure giebt eine gelbliche, Salpetersäure eine grüne Färbung. Schwefelsäure und Oxydationsmittel geben violette Färbungen, die in grünliche übergehen. Starke Salzsäure giebt keine Reaction. Diese Base ist sehr giftig, nicht nur wie Gelsemin bei Amphibien, sondern auch bei Säugethieren, bei denen sie sehr bald Respirationsstillstand herbeiführt. Am Auge bewirkt das Gelseminin ausgeprägte Pupillenerweiterung. Die physiologische Wirkung ist entschieden die feinste Probe auf die Reinheit der zwei Alkalöde, indem ein mg Gelseminin genügt, ein Kaninchen zu tödten, während 0.5 g Gelsemin keine Wirkung bei diesen Thieren ausübt.

Zur Elementaranalyse habe ich das Platinchloriddoppelsalz benutzt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich und bildet eine amorphe, bräunlichgelbe Masse, aus der das salzaure Alkaloid durch Chlorkalium und Ausziehen der eingetrockneten Lösung mit absolutem Alkohol frei gemacht werden kann. Dabei erleidet aber ein Theil der Base, wahrscheinlich durch Polymerisirung, eine Veränderung, indem sie sich in eine dunkelbraune, in Säuren, Alkohol und Aether unlösliche Masse umwandelt. Doch bringt der Anteil, welcher sich in Säuren löst, die charakteristischen Wirkungen an Thieren hervor. Für die Analyse wurde das Platindoppelsalz bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Analyse: Gef. Procente:

C 42.57, 42.28, 42.32, H 4.19, 3.99, 3.81, N 3.80, 3.61, Cl 14.73, Pt 16.46, 16.29.

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel $C_{42}H_{47}N_3O_{14}HClPtCl_4$.

Ber. Proc.: C 42.28, H 4.03, N 3.52, Cl 14.88, Pt 16.52.

Im Durchschnitt: Gef. » » 42.39, » 4.00, » 3.70, » 14.73, » 16.38.

Die Unterschiede zwischen den Befunden von Hrn. Spiegel und von mir bezüglich der Elementaranalyse des Gelsemins bin ich

nicht im Stande zu erklären. Es scheint mir wahrscheinlich, dass er von Gelseminin ausgegangen ist und irgend ein krystallisbares Zersetzungssproduct daraus dargestellt hat. Dass die zwei von mir untersuchten Alkaloide nicht Zersetzungssproducte sind, geht daraus hervor, dass die physiologischen Wirkungen denjenigen der Pflanze entsprechen.

Pharmakologisches Institut Strassburg.

330. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber Jodo-benzoësäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Wie schon in der Abhandlung von Askenasy und Victor Meyer (Ueber Jodosobenzoësäure¹⁾) erwähnt wurde, gelang es uns, durch Oxydation dieser Säure mit alkalischer Permanganatlösung die Jodo-benzoësäure darzustellen. Die Beschreibung ihrer Darstellung sowie einiger Derivate dieser Säure sei in den folgenden Zeilen gegeben.

Darstellung der Säure.

10 g Jodosobenzoësäure werden mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (4.1 g) und 2000 ccm Wasser unter Zusatz von 5 g Natron auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe zeigt.

Man trennt nun von dem ausgeschiedenen Braunstein, dampft auf 550 ccm ein und säuert die auf 30° C. abgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an. Hierbei fällt *o*-Jodbenzoësäure aus, die sofort durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden muss. Verfährt man genau nach diesen Angaben, so scheidet sich — meist langsam — aus diesem Filtrat bei völliger Erkalten die Jodo-benzoësäure in sehr kleinen glänzenden Nadeln in einer Ausbeute von 3.5 — 4.5 g aus.

Da die drei Säuren, welche nach beendeter Reaction immer vorhanden sind — Jodo-benzoësäure, unveränderte Jodosobenzoësäure und *o*-Jodbenzoësäure — in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur geringe Unterschiede aufweisen, so ist es zur Erlangung einer reinen Jodosäure unbedingt nötig, genau bei der angegebenen Concentration und Temperatur anzusäuern und zu filtriren. Andernfalls erhält man immer Säuregemische, die nicht leicht zu trennen sind.

Trennung der *o* Jod-, Jodoso- und Jodo-benzoësäure.

Nur auf folgende Weise gelang uns diese Trennung: *o*-Jodbenzoësäure lässt sich durch ihre Löslichkeit in Aether von den beiden an-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1354.