316. Fr. L. Sonnenschein: Ueber einige Bestandtheile von Gelsemium sempervirens.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Seit einigen Jahren wurden verschiedene aus der Wurzel des wilden Jasmin, Gelsemium sempervirens Gray, Gelsemium nitidum Michaux, Begonia sempervirens Wildenow, Scrophularineae dargestellte Präparate in Nordamerika als Arzneimittel verwendet. Es sind dieses vorzüglich das Extractum fluidum und das Gelsemin. Ersteres ist ein concentrirter spirituöser Auszug der Wurzeln, letzteres ein eingetrockneter alkoholisch-ätherischer Auszug, welcher viel Harz enthält.

Obgleich schon verschiedene Chemiker und neuerdings Wormsley sich mit der Untersuchung der Bestandtheile dieser Drogue beschäftigen, so fehlen dennoch bis dahin genauere Angaben über die Zusammensetzung und die Natur der beiden hervorragendsten Bestandtheile, nämlich einer stickstofffreien den Säuren sich nähernden und einer stickstoffhaltenden basischen Verbindung.

Hr. Charles Robbins aus Newyork, der sich für diesen Gegenstand besonders interessirte und dem eine beliebige Menge des Materials zu Gebote stand, führte in meinem Laboratorium eine Reihe von Untersuchungen zur nähern Kenntniss dieser Körper aus, worüber ich hier Folgendes mittheile.

Die zerkleinerten Wurzeln werden mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser bis zur Erschöpfung ausgezogen, die Auszüge concentrirt und nach Trennung des hierbei ausgeschiedenen Harzes so lange basisches Bleiacetat zugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht.

Der hierbei ausgeschiedene Niederschlag dient vorzüglich zur Darstellung der indifferenten Verbindung, während die Flüssigkeit zur Abscheidung des stickstoffhaltenden Körpers verwendet wird. Vortheilhafter für die Ausbeute ist es, wenn statt des wässerigen Alkohols ein Gemisch von 1 Aether und 3 Alkohol zur Extraction dient.

Der Bleiniederschlag wird nun in üblicher Weise in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das von dem Schwefelblei getrennte Filtrat durch Abdampfen concentrirt. Die so erlangte Flüssigkeit wird nun mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem freiwilligen Verdunsten leichte, nadelförmige Krystalle, welche von der ihnen anhängenden, röthlichen, harzigen Masse durch absoluten Alkohol noch zu trennen ist. Man kann auch aus dem käuflichen Extractum fluidum durch direktes Ausschütteln mit Aether die Verbindung erhalten, ein Verfahren, dessen sich Wormsley bedient hat.

Die so gereinigte Substanz stellt einen weissen, leicht zu büschlichen Gruppen krystallisirenden, geruch- und fast geschmacklose

Körper dar, der schwach-saure Eigenschaften besitzt. Nur beim langsamen Krystallisiren aus einer Aether-Weingeist-Lösung erhält man dieselbe in den nadelförmigen Krystallen. Wird die Substanz bis ca. 160° erhitzt, so schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt unter Bräunung eine Zersetzung und schliesslich, bei Steigerung der Temperatur eine vollständige Verflüchtigung ein.

Geschieht das Erhitzen sehr vorsichtig, so kann ein Theil der Masse sublimirt werden. Die Verbindung ist schwer in kaltem, bedeutend leichter in siedendem Wasser, in ca. 100 Th. kaltem Alkohol, fast gar nicht in reinem, und leicht in Alkohol haltendem Aether löslich.

Die wässerige Lösung zeichnet sich durch ihre bedeutende Fluorescenz aus, welche noch bei sehr starker Verdünnung zu erkennen ist. In einer alkalischen Lösung tritt diese Erscheinung noch deutlicher hervor, es erscheint alsdann die Flüssigkeit bei durchfallendem Licht gelb, bei reflectirtem blau.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie mit gelbrother Farbe gelöst, die Lösung wird durch vorsichtiges Erwärmen chocoladebraun.

Salzsäure bringt damit keine auffallenden Erscheinungen hervor.

Wird die Substanz mit einer geringen Menge Salpetersäure geschüttelt, so resultirt eine gelbe Lösung, welche auf Zusatz von Ammoniak eine tiefblutrothe Färbung annimmt. Diese Reaction ist so empfindlich, dass noch 0.00002 gr. der Verbindung dadurch erkannt werden kann.

Wormsley ist bei seinen Untersuchungen zu denselben Resultaten gekommen und hat die Verbindung „Gelseminsäure" genannt und zwar zunächst gestützt auf die saure Reaction, dann aber noch darauf, dass die Verbindung mit einem Alkali in den Lösungen der meisten Schwermetalle Niederschläge hervorbringt. Diese Niederschläge hält Wormsley für unlösliche Gelsemiate, jedoch haben genaue Untersuchungen, bei welcher die Niederschläge auch mikroskopisch beobachtet wurden, dargethan, dass dieselben mit Ausnahme der Bleiverbindung aus dem Hydroxyd des Metalls, zum Theil mit der vermeintlichen Gelseminsäure vermischt, bestanden.

Obwohl nun kein Zweifel obwalten konnte, dass die von Robbins aus der Gelsemium-Wurzel dargestellte Verbindung mit der von Wormsley beschriebenen identisch sei, so erschien es dennoch zweifelhaft, dass diese Substanz, wie jener annimmt, eine neue, bis dahin unbekannte Säure sei, hingegen machen viele Gründe es wahrscheinlicher, dass sie mit dem aus der Rinde des Aesculus Hippocastanum L. dargestellten Aesculin (früher Polychrom genannt) übereinstimmt.

Diese Uebereinstimmung wird beobachtet in Bezug auf die äussern Eigenschaften sowohl als das chemische Verhalten, von welchem be-

sonders hervorzuheben ist: die blaue Fluorescenz der wässerigen, der gelb und blaue Dichroïsmus der alkalischen Lösung, dann die Reaction mit Salpetersäure und Ammoniak, das Verhalten bei erhöhter Temperatur u. s. w. Diese Congruenz des Verhaltens wurde durch Parallelversuche mit käuflichem Aesculin festgestellt, wobei dann auch das charakteristische Verhalten des Aesculin's gegen Salpetersäure und Ammoniak sich herausstellte. Auch wurde aus dem aus Gelsemium gewonnenen Aesculin durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure Zucker abgespalten und durch die Fehling'sche Probe nachgewiesen.

Um die Identität der beiden Verbindungen noch näher zu constatiren, wurde die bei 115° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz mit Kupferoxyd verbrannt. Hierbei wurden gefunden:

	I	II
C	52.04	51.82
H	5.18	4.98

Nach Rochleder hat das Aesculin die Formel: $C_{30} H_{34} O_{19}$. Hieraus die procentische Zusammensetzung berechnet ergiebt: C 51.57, H 4.87.

Eine weitere Bestätigung wurde im Wassergehalt gefunden. Die lufttrockne aus Gelsemium gewonnene Substanz verlor bei 110° getrocknet 4.73 pCt. Wasser. Das Aesculin = $C_{30} H_{34} O_{19} + 2$ Aq. verliert beim Trocknen 4.90 pCt.

Hiernach erscheint es zweifellos, dass der aus der Gelsemium-Wurzel dargestellte sauer-reagirende Körper mit dem Aesculin vollständig übereinstimmt.[1])

Die Eingangs erwähnte, von dem Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit wurde von dem aufgelösten Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, dann aus der noch sauren Lösung durch Ausschütteln mit Aether möglichst das darin noch befindliche Aesculin entfernt, der Aether durch Erwärmen verjagt und darauf mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt. Hierbei schied sich ein heller, flockiger Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen, welches wegen der wenn auch geringen Löslichkeit nicht lange fortgesetzt werden darf, zur Reindarstellung in Salzsäure gelöst wurde. Die filtrirte Lösung wurde nach Zusatz von Kali mit Aether mehrfach ausgeschüttelt und zum freiwilligen Verdunsten hingestellt, wobei auf den Wandungen des Gefässes ein farbloser, durchsichtiger, lackähnlicher Ueberzug zurückblieb.

Bei den verschiedenen Versuchen stellte sich heraus, dass die durch wässerigen Alkohol erlangten Auszüge die grösste Ausbeute von diesem Körper gaben. Beim gelinden Erwärmen der Schale

[1]) Die Arbeiten über Aesculin werden noch fortgesetzt.

blähte sich die darin befindliche Substanz unter Verlust des darin noch eingeschlossenen Aethers stark auf und stellte eine amorphe, durchsichtige, spröde Masse dar, die sich zu einem fast farblos mit einem Stich in Rosa erscheinenden Pulver zerreiben liess. Dieses war vollständig amorph, beim gelinden Erhitzen, noch unter 100° schmolz dasselbe zu einer farblosen Flüssigkeit, bei erhöhterer Temperatur wurde es zum Theil zersetzt. In Wasser war dasselbe schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform. Die Reaction ist sehr stark alkalisch, der Geschmack sehr bitter.

Das Verhalten dieses mit allen Eigenschaften eines Alkaloïds ausgestatteten Körpers „Gelsemin" genannt ist kurz Folgendes:

Säuren werden dadurch vollständig neutralisirt, jedoch gelang es bis dahin nicht, krystallisirbare Salze darzustellen. Die Verbindung mit Salzsäure hinterliess beim Verdunsten unter der Schwefelsäure-Glocke eine amorphe Salzmasse, welche in der Mitte weiss, nach der Peripherie zu roth und am äussersten Rande schwach graublau gefärbt war.

Diese Masse bildete mit Wasser leicht eine Lösung, in welcher hervorbrachten: Tannin nur in concentrirter Lösung eine weisse Fällung, in verdünnter erst auf Zusatz von Ammoniak.

Goldchlorid einen flockigen, durch Erwärmen sich nicht verändernden gelben Niederschlag.

Jod-Jodkalium eine flockige, rothbraune Trübung, die sich beim Erwären etwas zusammenballt.

Kaliumquecksilberoxyd einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten wieder ausscheidet.

Phosphormolybdänsäure einen flockigen, gelben Niederschlag.

Platinchlorid einen amorphen, citronengelben, in Wasser, namentlich beim Erwärmen, löslichen Niederschlag. In Alkohol ist derselbe leicht löslich.

Eine wässerige Lösung des Platinsalzes hinterliess beim freiwilligen Verdunsten durchscheinende, gelbe Quadratoctaëder, welche beim Zutritt von Wasser sofort die amorphe Form unter Ausscheidung von Platinchlorid wieder annahmen. Das reine Alkaloid löst sich in conc. Salpetersäure mit grüngelber Farbe. In conc. Schwefelsäure anfangs mit derselben Farbe, die bald ins röthlichbraune übergeht und durch Erwärmen dunkelschmutzigroth wird.

Wird Gelsemin mit conc. Schwefelsäure gelöst und darauf Kaliumbichromat zugefügt, so tritt, namentlich an den Berührungsflächen, eine kirschrothe, wenig ins Violette schillernde Färbung ein, die bald einer blaulich grünen Platz macht. Diese Reaction kann mit der auf Strychnin nicht verwechselt werden, obgleich sie einige Aehnlichkeit mit derselben zeigt.

Wird statt des Kaliumbichromats Ceroxyduloxyd ($Ce_3 O_4$) in die schwefelsaure Lösung eingetragen, so tritt eine lebhafte, hell-

kirschrothe Färbung, namentlich an den Berührungsflächen ein, welche sich beim Umrühren über die ganze Masse verbreitet. Diese Reaction tritt noch bei der geringsten Spur mit einer solchen Schärfe auf, dass sie als das genaueste Erkennungsmittel für Gelsemin betrachtet werden darf. Der amorphe Platinniederschlag hinterliess beim Glühen 16.25 pCt. und 16.85 pCt. metallisches Platin.

Die salzsaure Verbindung enthielt 8.73 pCt. Chlor.

Durch Glühn mit Natronkalk wurde der Stickstoff in 2 Versuchen gefunden: I. = 7.26 pCt., II. 7.23 pCt. Der Kohlenstoff und der Wasserstoff stellte sich bei 2 Versuchen in Procenten heraus zu:

	I	II
C	66.10	66.41
H	9.44	10.05

Aus den gefundenen Werthen lässt sich für Gelsemin folgende Formel berechnen:

$C_{11}\ H_{19}\ NO_2$.

		Berechnet.	Gefunden. I	Gefunden. II
C 11 =	132	67.00	66.41	66.10
H 19 =	19	9.64	10.05	9.44
N =	14	7.10	7.26	7.23
O 2 =	32	16.24	16.28	17.23
	192			

Diese Formel ist jedoch zu verdoppeln, wenn es sich um die Verbindung mit Salzsäure handelt, denn diese enthielt 8.73 pCt. Chlor. $(C_{11}\ H_{19}\ NO_2)_2 + HCl$. verlangt 8.24 pCt. Chlor.

Die amorphe Platinverbindung hinterliess bei 2 Versuchen in einem 16.25 pCt. im andern 16.85 pCt. Platin. Diesen entsprechend müsste die Platinverbindung die Zusammensetzung: $[(C_{11}\ H_{19}\ NO_2)_2\ HCl]_2\ PtCl_4$ haben, was sich im Hinblick auf das Verhalten des krystallinischen Platinsalzes mit Wasser in der Weise erklären liesse, dass dabei die Abscheidung eines basischen Salzes stattfinde.

Es wurden auch einige physiologische Versuche an Thieren mit dem Gelsemin angestellt, aus welchen hervorging, dass 0.012 gr. der salzsauren Verbindung, in Wasser gelöst, im Stande waren unter Krampferscheinungen in 36 Minuten eine starke Taube zu tödten. Bei Injectionsversuchen mit Fröschen wurden die Krampferscheinungen ebenfalls beobachtet. —

Zum Nachweis des Gelsemins in forensischen Fällen würde dasselbe nach dem Stass-Otto'schen Verfahren neben dem Strychnin zu suchen sein.

Hierbei ist die eigenthümliche lackähnliche Form des Aetherrückstandes, das Verhalten desselben beim gelinden Erwärmen, vorzüglich jedoch die Reaction mit Schwefelsäure und Ceroxyduloxyd ($Ce_3\ O_4$) zu beachten.