

wird durch Jodmethyl wieder in Scopolin zurückverwandelt. Diese Basen stehen somit in ähnlicher Beziehung zu einander, wie das Tropin und das Tropigenin.

Scopolin enthält, im Einklange mit den Versuchen von O. Hesse, nur eine Hydroxylgruppe. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in Eisessiglösung bei 160° nicht wasserabspaltend. Hydroxylamin liefert kein Oxim. Auch ein Phenylhydrazon konnte bisher nicht isoliert werden. Die Produkte der erschöpfenden Methylierung, der Einwirkung von Jodwasserstoff und von Phosphorpentachlorid bilden noch den Gegenstand weiterer Untersuchung.

Bei der Ausführung der vorstehenden Versuche bin ich durch meine derzeitigen Herren Assistenten in dankenswerther Weise unterstützt worden.

## Ueber Gaultherin, ein neues Glykosid aus *Betula lenta* L.

Von Dr. Aug. Schneegans, Oberapotheker am Bürgerspital und  
J. E. Gerock, Apotheker in Straßburg-Neudorf.

(Eingegangen den 2. IX. 1894.)

Im Jahre 1892 hatten wir eine Reihe von Untersuchungen über *Spiraea Ulmaria* L.<sup>1)</sup> durchgeführt, mit der Absicht denjenigen Körper zu isolieren, welcher bei der Destillation mit Wasser den Salicylaldehyd liefert. Das Ergebnis dieser Arbeit war nicht gerade unseren Erwartungen entsprechend. Es ergab sich, daß wohl glykosidische Körper, welche sowohl den Aldehyd, als den hauptsächlich aus den Wurzeln mit auftretenden Salicylsäuremethylester liefern, vorhanden sind, anderseits aber, daß die Menge dieser Substanzen eine sehr kleine ist. Die Reindarstellung konnte uns damals nicht gelingen.

Von weiteren Versuchen mit diesem zur Verarbeitung wenig günstigen Materiale standen wir sodann vorläufig ab.

Für den Salicylsäuremethylester allein liegen die Verhältnisse aber wesentlich günstiger, und wir wandten uns zunächst diesem zu. *Gaultheria procumbens* L. und *Betula lenta* L., aus welchen in

<sup>1)</sup> Ueber *Spiraea Ulmaria*. Journal der Pharmacie von Els.-Lothr. XIX (1892), p. 3, vgl. Jahresb. 27. Jahrgang, 1892, p. 164.

Nordamerika das sogenannte Wintergrünöl gewonnen wird, und zwar in ansehnlichen Ausbeuten, konnten bessere Angriffspunkte abgeben.

Für letztere hatte schon 1844 Wm. Procter jun. in Philadelphia in einer in Folge der Arbeiten von Cahours über das Gaultheriaöl unternommenen Untersuchung<sup>1)</sup> die Existenz eines Glykosids, welches er Gaultherin benannte, dargethan. Er hatte es mittelst Alkohol aus der gepulverten Rinde ausgezogen und schliesslich als eine amorphe, gummiähnliche Substanz erhalten, die jedenfalls, auch nach seiner Ansicht, noch nicht rein war. Die Frage ist nun aber seitdem, allem Anscheine nach, liegen geblieben.

Anschliessend an die Erfahrungen, die wir bei Spiraea gemacht haben, wurde zunächst in einer Reihe von Vorversuchen dargethan, dass fertiges Oel in der Rinde nicht präexistiert, was Procter auch schon erwiesen hatte.

Im Laufe dieser Vorversuche fiel es aber auf, dass rein alkoholische Tinkturen, mit 94prozentigem Alkohol hergestellt, immer den Geruch des Wintergrünöls besaßen, so dass anzunehmen ist, dass die Spaltung des Glykosids, so unerwartet dies auch ist, bereits in Gegenwart von starkem Alkohol eingeleitet wird. So kamen wir schliesslich darauf, wie weiter erörtert wird, die Extraktion der Rinde anstatt mit Spiritus allein, mit einer Lösung von Bleiacetat (15 Proz. vom Gewichte des Rohmaterials) in starkem Alkohol, auszuführen. Auf diese Weise wird das Ferment, welches die Spaltung des Glykosids bewirkt, von vornherein unwirksam gemacht. Die so gewonnene grünliche Tinktur riecht nun nicht mehr nach Gaultheriaöl. Nach dem Entfernen des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff, wird dieselbe durch Destillation eingeengt. Der braune Sirup wird in etwas absolutem Alkohol, der braungefärbte Substanzen zurücklässt, aufgenommen, und die helle Lösung mit ihrem mehrfachen Volumen Aether versetzt.

Es entsteht eine reichliche Fällung, die, zuerst weiss von Farbe, zu einer gelblichen, plastischen, klebrigen Masse sich zusammenthut. Diese wird nun wieder in starkem Alkohol aufgelöst und die Lösung

<sup>1)</sup> Observations on the volatile oil of *Betula lenta*, and on Gaultherin, a Substance which by its decomposition, yields that oil.

Amer. Journ. of Pharm. XV (New series IX) 1844 p. 249.

der freiwilligen Verdampfung überlassen. Die dicke Flüssigkeit durchsetzt sich nach und nach mit sternförmigen Gruppen von kurzen, prismatischen Krystallen. Die Krystallisation wird durch Absaugen von der braunen Mutterlauge getrennt; durch zwei- oder dreimal wiederholtes Umkrystallisieren unter Behandlung mit Tierkohle gewinnt man schließlich ein farbloses, als deutliche hübsche Krystallnadeln erscheinendes Produkt, welchem wir den von Procter angewandten Namen Gaultherin weiter beilegen wollen<sup>1)</sup>.

Das Gaultherin ist in Wasser reichlich, im krystallisierten Zustande aber nur langsam löslich, in Alkohol hingegen leicht und schnell, auch wird es, ohne Zersetzung, von konzentrierter Essigsäure gelöst. In Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, ist dasselbe so gut, wie unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Gaultherin mit blaßrosa Färbung, die bald in braun und schließlich in schwarz übergeht. Ein eigentlicher Schmelzpunkt kann nicht beobachtet werden. Wenig über 100° tritt schon der Geruch des Wintergrünöls auf, bei 120° ungefähr bräunt es sich, und es tritt vollständige Zersetzung ein, ehe ein richtiges Schmelzen wahrzunehmen ist. Die frischbereitete wässrige Lösung wird weder sofort, noch nach dem Erhitzen zum Kochen von Eisenoxydsalzen verändert, auch wirkt dieselbe in der Kälte nicht auf Fehling'sche Lösung. Beim Kochen damit tritt hingegen bald Ausscheidung von Kupferhydroxydul ein.

Beim Erwärmen mit kleinen Mengen von Mineralsäuren hingegen tritt der Geruch des Wintergrünöls sehr bald auf; die Flüssigkeit wird milchig trübe und setzt bei entsprechender Konzentration schwere Oeltropfen ab. Die wässrige Lösung reduziert nun energisch die Fehling'sche Lösung.

Das Gaultherin dreht in wässriger Lösung die Polarisations-ebene nach links. Es besitzt einen reinbitteren Geschmack, ohne daß sich im Munde ein Geruch bemerkbar machte, es wird demnach

<sup>1)</sup> Nach den eigenen Angaben von Procter, die wir gegenwärtig zu kontrollieren nicht in der Lage sind, enthält die Gaultheria den Ester fertig gebildet, mithin kein entsprechendes Glykosid, so daß wieder ein Fall von Mißbenennung vorläge. Wir ziehen es aber dennoch vor diesen Namen beizubehalten, da die Bildung einer rationellen Benennung aus Zweckmäßigkeitsgründen nicht zu empfehlen ist, und die nächstliegende Ableitung aus dem Namen der Pflanze bereits belegt ist.

nicht von den Speichelfermenten angegriffen. Ebensowenig wird es durch das Emulsin der süßen Mandeln, noch auch durch die Diastase aus Malz gespalten.

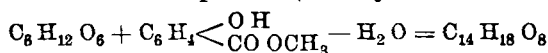
Verdünnte Mineralsäuren hingegen spalten dasselbe beim Erwärmen glatt und rasch in Zucker und Salicylsäuremethylester. Dieselbe Spaltung tritt ein, wenn die wässrige Lösung des Gaultherins im zugeschmolzenen Rohre auf 130—140° für sich erhitzt wird. Im feuchten Zustande erleidet das Gaultherin langsame Zersetzung, was daran zu erkennen ist, daß solche Präparate nach etlichen Tagen schwach nach Wintergrünöl riechen.

Die Elementaranalyse des farblosen, reinsten Gaultherins ergab folgende Resultate:

		berechnet für
I.	II.	$C_{14}H_{20}O_9 \cdot (C_{14}H_{18}O_8 + H_2O)$
C: 50.31	50.28	50.60
H: 5.99	6.22	6.02

Das Glykosid krystallisiert mit einem Molekul Wasser, welches beim Verweilen der Krystalle über Schwefelsäure im Exsiccator teilweise abgegeben wird. Dieser Umstand ist für Erhaltung genauer Zahlen bei der Analyse recht erschwerend. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter Anwendung mäßiger Erwärmung giebt das Gaultherin nur langsam und auch nicht vollständig das Krystallwasser ab. Bei etwas stärkerer Wärme machen sich bald Anzeichen von Zersetzung (Auftreten des Geruches nach Wintergrünöl) bemerkbar, sodaß obige Zahlen einem Produkte entsprechen, welches noch mit etwas anhängendem Wasser verunreinigt war.

Dieses Verhalten wird durch die Resultate einer Anzahl von Elementaranalysen illustriert, die vor der Wahrnehmung desselben ausgeführt worden waren und zwar mit Proben des Glykosids, welche längere Zeit im warmen Laboratorium über Schwefelsäure verweilt hatten. Der Kohlenstoffgehalt wurde zu 51,15, 51,35, 51,70 und 52,32 Proz. gefunden, welcher sodann verschiedenen Stadien des Krystallwasserverlustes entspricht. (Das krystallwasserfreie Glykosid:



verlangt 53.50 Proz. Kohlenstoff).

Die Mutterlaugen, aus welchen dem Glykosid während mehrerer Monate, bei der niedrigen Temperatur des Eiskellers Gelegenheit

gegeben worden war, sich krystallinisch abzuscheiden, und die bei weiterem Stehen unter denselben Umständen nichts mehr ausschieden, enthalten nur noch geringe Spuren von Gaultherin. Die Mutterlaugen sind in Wasser beinahe klar löslich, reduzieren die Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und geben beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure nur Spuren von Ester, sie bestehen demnach zum überwiegenden Theile aus Zucker. Dem ganzen Verhalten nach hat man es hier mit einem einzigen, einheitlichen Körper zu thun, aus welchem das Oel entsteht, und nicht, wie wir bei *Spiraea* Grund hatten anzunehmen, mit mehreren solchen Körpern.

Wie bereits weiter oben angedeutet worden ist, verhält sich der Körper, welcher die Spaltung des Glykosids bewirkt, in recht auffälliger Weise. Procter schon hat ihm die Eigenschaft nachgesagt, in Wasser unlöslich zu sein, was indessen kaum glaublich ist, da das Rindenpulver beim bloßen Befeuchten mit Wasser beinahe augenblicklich die Bildung des Esters am Geruche zu erkennen giebt. Eine Darstellung dieses Ferments haben wir nicht versucht, hingegen die Beobachtung gemacht, daß die alkoholischen Tinkturen bald den Geruch des Wintergrünöls aufwiesen, und daß sich diese Zersetzung des Glykosids beim Eindampfen der Tinkturen anscheinend fortsetzte, indem die Dämpfe beständig den erwähnten Geruch besaßen. Ein gänzliches Verschwinden des Glykosids war, wenigstens bei der Art der Bearbeitung, allerdings nicht zu konstatieren, immerhin aber ist die Thatsache der Zersetzung festgestellt.

Wir haben die mannigfaltigsten Versuche angestellt, um diese Zersetzung zu umgehen. Erhitzen im Trockenschranke auf  $110^{\circ}$  während mehrerer Stunden, Einwirkung von Sublimatlösung u. s. w. erwiesen sich als ohne jeden Einfluß. Eintragen des Pulvers in kochendes Wasser bei der Destillation zeigte eine merkliche Verminderung in der Esterausbeute, so daß anzunehmen ist, daß der spaltende Stoff unter diesen Umständen in seiner Wirkung behindert ist. Schließlicb erwies sich das Bleiacetat in alkoholischer Lösung als das einfachste und zuverlässigste Mittel, die Zersetzung zu verhindern.

Procter hat sein unreines Präparat, welches wohl zur Hauptsache aus Zucker bestanden haben wird, mit Barytwasser behandelt,

und zwar so, daß er die Mischung während kurzer Zeit kochte. In der mittelst Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure das kombinierte Baryum gefällt und die erhaltene Lösung mit Bleicarbonat behandelt. Nach dem Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff erhält man nun nach Procter eine von ihm Gaultherinsäure (gaultheric acid), genannte Verbindung, die er durch Eindampfen der Lösung als amorphe, gummiähnliche Masse erhielt, in welcher er Andeutung von Krystallisation bemerkt haben will. Diese Angaben waren von vornherein verdächtig, weil bei der sonst wahrgenommenen relativ geringen Beständigkeit des Gaultherins vom Barytwasser wohl eine andere Wirkung zu erwarten war. Die sorgfältige Wiederholung der Procter'schen Versuche ergab denn auch, daß derselbe das Opfer einer Täuschung gewesen ist. Bloßes Aufkochen mit Barytwasser zersetzt das Gaultherin sofort, unter Verseifung des Estertheils, wie vorausszusehen war. Die Flüssigkeit enthält, neben dem Methylalkohol, nur Zucker und salicylsaures Baryum. Was Procter als Gaultherinsäure ansah, ist demnach ein Gemenge von Zucker und Salicylsäure, welches nicht krystallisiert, wie ja in der Natur der Sache liegt.\*) Auch stimmt alles damit überein, was von ihm darüber angegeben wird, mit Ausnahme der angeblichen Eigenschaft, bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure Wintergrünöl zu geben. Wie Procter dazu kommen konnte, ist nicht ersichtlich. Vielleicht hat er den Ester an der Eisenreaktion des Destillats, welches mitübergegangene Salicylsäure enthält, erkennen wollen.

Sogar bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt Barytwasser das Gaultherin nach kurzer Zeit.

Es wird nicht uninteressant sein, an der Hand der bei dieser Untersuchung gewonnenen Daten einen Rückblick auf die frühere Arbeit über Spiraea zu werfen. Die kleine Menge von Glykosid, welche dort thatsächlich (aus der Oelausbeute abzuleiten) vorhanden sein kann und die obendrein in großen Mengen von sonstigen durch Alkohol aus dem Rohmaterial ausgezogenen Stoffen, von welchen eine Trennung auf einfache Weise nicht gelingen wollte, verdünnt

---

\*) Höchstens, daß die Salicylsäure unter solchen Umständen mit der Zeit in der Masse krystallisieren könnte, was die Krystallanzeichen Procters erklären würde.

waren, hatte jedenfalls unter ganz ähnlichen Einflüssen, wie jetzt bei *Betula* festgestellt, eine Zersetzung erfahren. Wir hatten nämlich, in der Meinung die durch die früheren Ansichten begründet war, die Glykoside durch starken Alkohol unverseht ausziehen zu können, die so erhaltenen Tinkturen erst nachträglich, zum Zwecke der Reinigung, mit Bleiacetat behandelt, als aller Wahrscheinlichkeit nach wenigstens der größte Teil des gesuchten Körpers bereits zersetzt war. Ein Anzeichen dieser Zersetzung aus dem Auftreten des spezifischen Geruchs des Spaltungsprodukts war dort nicht zu haben, wie im vorliegenden Falle, erstens wegen der kleinen Menge desselben und besonders wegen der gleichzeitigen Anwesenheit sonstiger aromatischer Körper (Vanillin, Piperonal, Cumarin u. s. w.) deren Geruch überwiegt und die bei der Verarbeitung fortwährend zugegen sind. Manche kleine Beobachtungen, die wir uns damals nicht zurechtzulegen vermochten, fänden auf diese Weise eine recht einfache und annehmbare Erklärung.

Fassen wir zum Schlusse die Resultate dieser Arbeit zusammen, so sind es vornehmlich drei Punkte, die in Betracht kommen.

Zunächst die Reindarstellung des Gaultherins, welches in interessanter Weise sich neben das Salicin, das Glykosid des Salicylalkohols, und das Helicin, welches als Glykosid des Salicylaldehyds, bisher nur auf künstlichem Wege erhalten worden ist, stellt. An dem Vorhandensein eines Salicylaldehydglykosids in *Spiraea* ist nicht zu zweifeln, und wird es Gegenstand einer nächsten Arbeit sein, mit Hilfe der neugewonnenen Gesichtspunkte, dasselbe zu isolieren und festzustellen, ob es mit dem Helicin aus Salicin identisch sein wird. Zur Vervollständigung der Gruppe fehlt noch ein Glykosid der Salicylsäure. Es steht zu zweifeln, ob ein solches besteht, aus dem Grunde, weil die Oxydation des Salicins zunächst nur Helicin giebt, ohne die zweite Stufe, die Verwandlung des Aldehydkomplexes in das Säureradikal, zu erreichen. Stärker wirkende Oxydation zerstört dann das Helicin. Auch hat es eher den Anschein als ob die kleinen Mengen von Salicylsäure, die bei *Spiraea* z. B. gefunden werden, einfach im freien Zustande sich befinden. Als weiteren Grund kann man anführen, daß Barytwasser schon bei mäßiger Einwirkung nicht nur den Methylrest abgespaltet, sondern sofort auch den Zerfall des Glykosids selbst veranlaßt.

Sodann die auffallende Thatsache eines Fermentes, welches in alkoholischer Lösung auf das Glykosid einwirkt, viel langsamer als in Gegenwart von Wasser allerdings. Wir sind nicht in der Lage, aus materiellen Gründen, Näheres darüber zu berichten, doch wird es sich verlohnen, diese Frage für sich einmal aufzunehmen.

Schliesslich haben wir festgestellt, dafs Procter's Gaultherinsäure nicht existiert.

Es war unsere Absicht, die Publikation dieser Arbeit zu verzögern, bis wir eine etwas eingehendere chemische Untersuchung des neuen Körpers hätten durchführen können. Diese mufs vorläufig, aus Mangel an Material, ausbleiben. Eine eigens zum Zwecke der Glykosidgewinnung aus Amerika bezogene Quantität der Betularinde hat uns eine unangenehme Enttäuschung bereitet, dadurch dafs sie sich, im Gegensatz zu der ersten Portion, welche zufriedenstellende Ausbeute geliefert hatte, als äufserst arm an Gaultherin erwies. Ob die Einsammelungszeit daran Schuld ist, oder ob der gröfsere Teil vielleicht schon Zersetzung erfahren hatte, läfst sich nicht entscheiden.

Strafsburg i. E., den 1. September 1894.

---

## Ueber die Identität von Sophorin und Cytisin.

Von Dr. P. C. Plugge, Professor in Groningen.

(Eingegangen den 9. IX. 1894.)

Schon früher habe ich in einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> über das Alkaloid von *Sophora tomentosa* L. behauptet, dafs diese Basis sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem Alkaloid des Cytisus, dem Cytisin.

Die geringe Quantität — 0,4 g unreines Alkaloid —, die mir damals zu Gebote stand, wurde dazu benutzt einige Versuche über die Natur der physiologischen oder toxischen Wirkung anzustellen, wie auch zu einigen chemischen Reaktionen. Namentlich auf Grund der physiologischen Wirkung und darunter zumal wegen der wahrgenommenen sich centrifugal verbreitenden Para-

---

<sup>1)</sup> Dieses Archiv. 1891 S. 561 und Arch. exp. Pathol. u. Pharmac. 1893 S. 313.