

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 Mitteilung¹⁾ 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-

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

lysis, sprach ich die Wahrscheinlichkeit einer Identität aus. Eine ausführlichere Untersuchung, wodurch der endgültige Beweis für die vermeintliche Identität geliefert werden könnte, mußte aber aufgeschoben werden, bis ich über eine grössere Quantität Material verfügen konnte.

Dr. Treub, der Direktor von „s Lands Plantentuin“ zu Buitenzorg (Java), der mir zu Anfang des vorigen Jahres mehr als 10 kg ausgezeichneter Samen von *Sophora tomentosa* schickte — wofür ich ihm auch hier meinen herzlichen Dank abstatte — setzte mich durch sein freundliches Wohlwollen in Stand, diese Untersuchung fortzusetzen und die früher vermutete Identität erwähnter Basen außer Zweifel zu setzen.

Bei diesen Untersuchungen leistete mir mein Assistent, Herr K. Gorter, in bedeutendem Masse Hilfe, wofür ich auch ihm meinen Dank bezeuge.

Quantitative Bestimmung des Sophorins.

Um nachzusehen, wie groß der Alkaloidgehalt in den mir geschickten Samen war, wurde auf folgende Weise eine quantitative Bestimmung ausgeführt. Von dem vorher bei 50° C. getrockneten Pulver der Samen wurden 5 g mit einer gleichen Quantität Aetzkalk und soviel Wasser gemischt, daß ein dicker Brei entstand. Dieser Brei wurde auf dem Wasserbade ausgetrocknet und darauf in einem Soxlet'schen Apparat mit Chloroform ausgezogen. Von der auf diese Weise erhaltenen Lösung wurde das Chloroform abdestilliert, der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen und diese Lösung zur Trennung von etwas Fett filtriert. Die also erhaltene Lösung von Sophorin wurde titriert mit $\frac{1}{100}$ normaler Schwefelsäure und Lackmustinktur — bereitet nach Lüttke's¹⁾ Vorschrift

Das Resultat war, daß 54,35 ccm $\frac{n}{100}$ H₂SO₄ verbraucht wurden, woraus folgt, daß die Sophorasamen 2,065 Proz. Sophorin enthalten.

Für diese Berechnung wurde angenommen, daß die Alkaloide in der That identisch sind, daß Sophorin die Zusammensetzung

¹⁾ Fres. Zeitschrift f. anal. Chemie, 1893.
— als Indikator.

$C_{11}H_{14}N_2O = 190$ besitzt, und seinem neutralen Sulfat die Formel $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4$ zukommt. Daß in letzterem Falle die angewandte einfache Methode wirklich zuverlässige Resultate liefert, davon hatte ich mich vorher überzeugt, sowohl dadurch, daß ich die Titrierung mit reinem Cytisin ausführte, wie durch die Bestimmung des Alkaloids in den Samen von *Cytisus Laburnum* nach derselben Methode. Dabei wurde nämlich folgendes Resultat erzielt:

I. 103 mg vorher getrockneten Cytisins, in Wasser gelöst und mit Lackmustinktur gefärbt; wir verbrauchten 53,7 ccm $\frac{n}{100}H_2SO_4 = 102,03$ mg.

II. 64 mg getrockneten Cytisins; wir verbrauchten 32,75 ccm $\frac{n}{100}H_2SO_4 = 62,22$ mg.

III. 10 g Pulver von Cytisussamen, vorher bei $50^{\circ}C$. getrocknet, wurden mit Aetzkalk und Wasser zu einem dicken Brei angerührt, nach dem Austrocknen in einem Soxlet'schen Apparate mit Chloroform ausgezogen und weiter behandelt, wie bei der Bestimmung des Sophorins erwähnt worden ist. Verbraucht wurde 95,2 ccm $\frac{n}{100}H_2SO_4 = 1,808$ Proz. Cytisin in den Samen.

Darstellung des Sophorins.

Zur Darstellung des Sophorins wurden die bei circa 60° getrockneten Samen zu einem feinen Pulver gemahlen und dieses mit 60prozentigem Alkohol, dem anfangs ein wenig Essigsäure beigelegt war, fünfmal deplaciert. Dabei blieb der Alkohol jedesmal 24 bis 48 Stunden mit dem Pulver in Berührung, alsdann wurde vom gesammelten Infus der Alkohol abdestilliert, der wiederum bei einem folgenden Auszug benutzt wurde. Da die Flüssigkeit des fünften Auszugs nur noch sehr unbedeutende Reaktion mit Jod-Jodkalium und Kaliumquecksilberjodid lieferte, wurde das Ausziehen nicht länger fortgesetzt.

Die vereinigten wässerigen Auszüge, welche nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückgeblieben waren, wurden jetzt gereinigt durch aufeinanderfolgendes Präzipitieren mit neutralem und basischem Bleiacetat und weiter, indem das Filtrat der letzterwähnten Präzipitierung mit einem geringen Ueberschuß Ammoniak vermischt wurde, wodurch noch eine sehr voluminöse eigelbe Fällung eintrat. Die von neuem filtrierte Flüssigkeit wurde darauf zum großen Teil durch Zusatz von Natriumsulfatlösung und endlich vollständig durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas vom Blei befreit.

Das klare, licht rheinweingelb gefärbte Filtrat wurde nun auf einem Wasserbad zu einem dünnen Syrup verdunstet, der hierbei wiederum eine braune Farbe annahm. Diese syrupartige, sauer reagierende Flüssigkeit wurde fünfmal, in einem Scheidetrichter, mit Chloroform ausgeschüttelt und die nach Abdestillierung dieses Chloroforms verbleibende schwarzbraune Flüssigkeit, worin auch ein Teil des Alkaloids übergegangen war, aufbewahrt als: Rest aus dem Chloroformauszug der sauren Flüssigkeit. Darauf wurde die saure Flüssigkeit mit so viel starker Natronlauge vermischt, daß sie nicht nur Lackmus blau, sondern auch Phenolphthaleïn stark rot färbte. Diese alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde hierauf von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt und von den Ausschüttelungen jedesmal durch Destillierung das Chloroform zurückgewonnen.

Das nach der Verdunstung des Chloroforms Zurückbleibende wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und diese Flüssigkeit mit 50prozentiger Salpetersäure vermischt, wodurch sogleich eine reichliche Ausscheidung von krystallinischem Sophorinnitrat stattfand. Durch Umkrystallisieren mit kochendem Wasser, wiederholtes Freimachen des Alkaloids und Umsetzung ins Nitrat wurde schließlichs ein gut krystallisiertes, weißes Sophorinnitrat erhalten. Aus den alkalisch reagierenden, gereinigten Auszügen erhielt ich auf diese Weise ca. 50 g reinen Nitrats.

In völlig gleicher Weise hatte ich aus Samen von *Cytisus Laburnum* reines Cytisin bereitet, welches zu den folgenden vergleichenden Untersuchungen verwendet wurde.

Eigenschaften des Sophorins.

Das reine Sophorin, das nach der Verdunstung einer Lösung in Chloroform zurückbleibt, bestand aus einer strahlenförmig krystallinischen Masse feiner Nadeln; nach Ausscheidung aus der Lösung in Chloroform durch Ueberschichten mit Aether und ruhiges Stehenlassen wird es in größeren Nadeln erhalten, die große Neigung zeigen, sich an feuchter Luft gelb zu färben.

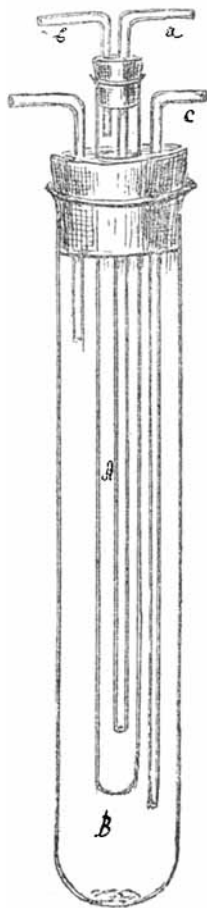
Schmelzpunkt. Das vorher bei 90° getrocknete Sophorin, das bei dieser Temperatur auch die aufgenommene Kohlensäure abgegeben hat, besitzt, wiederholten Experimenten zufolge, einen Schmelzpunkt von 152—153° C. Auch Cytisin schmilzt nach den übereinstimmenden Angaben von de Moer's und Partheil's bei 152—153°.

Sublimierbarkeit. Sophorin lässt sich, ebenso wie Cytisin, ziemlich leicht sublimieren, wenn man dabei die von van de Moer für letzterwähntes Alkaloid angegebenen Vorsichtsmafsregeln beachtet. Sehr schöne federförmige, für die zwei Alkaloide völlig gleiche Krystalle erhielt ich, indem ich die Sublimation ausführte, in einem modifizierten Landolt'schen¹⁾ Apparate, der aus einem engen Reagierrohre A und doppelt durchbohrtem Kork bestand, durch welches durch die Röhren a und b ein Strom kalten Wassers geleitet werden konnte. Dieser Abkühlapparat war in ein weiteres Reagierrohr B eingesenkt, worin durch die Röhre C ein Strom völlig trocknen Kohlensäuregases geleitet werden konnte, während das auf dem Boden dieser Röhre befindliche Alkaloid vorsichtig von einer kleinen Gasflamme erhitzt wurde.

Löslichkeit. Die Löslichkeit des Sophorins wurde nicht quantitativ bestimmt, da schon die qualitative Untersuchung hinreichend auf Aehnlichkeit deutete. Es zeigte sich, dafs Sophorin, ebenso wie Cytisin, sehr leicht löslich war in Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol, Chloroform und Essigäther, wenig löslich in Amylalkohol, Benzol und sogen. pharmaceutischem Aether, unlöslich in absolutem Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Auch die Löslichkeit der Sophorinsalze zeigte, insofern sie untersucht wurde, Uebereinstimmung mit der der gleichnamigen Cytisinsalze. Das monoklinisch krystallisierte Nitrat ist, ebenso wie das des Cytisins, fast unlöslich in absolutem Alkohol und lässt sich leicht aus kochendem Wasser umkrystallisieren.

Optisches Drehungsvermögen. Sophorin und seine Salze drehen die Polarisationsfläche, ebenso wie Cytisin und seine Salze, nach links.

Bei einer Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens von Lösungen der wasserfreien Nitrats von Sophorin und Cytisin erzielte ich folgende Resultate:



¹⁾ Ber. XVIII. (1885) S. 57.

Bei Sophorinnitrat für $\left[\alpha \right]_D = \frac{100 d}{l c} = 930,32'$

Bei Cytisinnitrat „ $\left[\alpha \right]_D = \text{„} = 930,26'$

Hierbei war $c=5$, $l=2$, $t^0=10^0$ C und $\alpha=9021',2$ resp. $9020',6$.

Lichtbrechung. Bei der Bestimmung des Refraktionskoeffizienten zweier gleich starken Lösungen Sophorin- und Cytisinnitrats im Refraktometer (für Chemiker) Pulfrich's fand ich in beiden Fällen, für $c=5$ und $t=8^0$ C, den abgelesenen Winkel $= 63^0.30'$, woraus für beide der Refraktionskoeffizient 1,34449 berechnet wurde.

Reaktionen. Bei dem ausführlichen Studium des Verhältnisses gegen Reagentien wurden vergleichende Versuche, sowohl mit den freien Alkaloiden, sowie auch mit den Lösungen der Nitrate gleicher Stärke angestellt. Aus folgender Tabelle zeigt sich die Übereinstimmung.

Reagentien	Freies Cytisin	Freies Sophorin
1. Konz. H_2SO_4 .	in d. Kälte u. bei Erwärmung farblos	ebenso
2. Erdmann's Reagens . . .	färbt orangegelb	„
3. Konz. HNO_3 , dann alkohol. KOH .	in der Kälte farblos, bei Erwärmung rotgelb, durch alkoh. KOH etwas dunkler	„
4. Konz. H_2SO_4 und Zucker	keine Reaktion	„
5. Konz. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$	„ „ nach einigem Stehen grün	„
6. Konz. H_2SO_4 und Ceriumoxydul .	keine Reaktion	„
7. Konz. H_2SO_4 und Vanadinsäure .	„ „	„
8. Fröhde's Reagens	„ „	„
9. Eindünsten mit verd. H_3PO_4 . . .	„ bleibt schwach gelb gefärbter	„
10. Eindünsten mit verd. HCl . . .	Rest übrig	„
11. Calciumhypochlorit	führt keine Veränderung herbei .	„
	Lösung von Cytisinnitrat 0,5 Proz. präzipitiert nicht sogleich, doch nach einigem Stehen scheiden sich fächerförmig vereinigte Krystallnadeln aus	Sophorinnitrat
13. $PtCl_4, 2HCl$ -Lösung		ebenso

Reagentien	Freies Cytisin	Sophorin- nitrat
14. AuCl_3	verursacht sogleich ein orange- gelbes Präzipitat, das nach einer Zeit krystallinisch wird.	ebenso
15. Pikrinsäure	rein gelbes Präzipitat, das nach kurzem Stehen in langen Nadeln krystallisiert	
16. HgCl_2 -Lösung	kein Präzipitat	
17. Tanninlösung	keine Reaktion	"
18. Chlorwasser	ein gelbweißes, amorphes Präzi- pitat	"
19. de Vry-Sonnen- schein's Reagens	verursacht ein weißes Präzipitat, von dem sich nach einiger Zeit herausstellt, daß es aus zu Bündeln vereinigten Nadeln besteht	"
20. Jodjodkadmium	ein orangerotes Präzipitat	"
21. Jodkalium - Jod- wismut	" weißes, amorphes Präzipitat	"
22. Phosphorwolfram- säure	" rotbraunes Präzipitat	"
23. Jodjodkalium	ein gelbweißes, anfangs amorphes Ppt., später krystallinisch. Diese konzentrisch und bündelförmig vereinigten Nadelchen sind lös- lich in warmem Wasser und setzen sich daraus bei Abkühlung in schönen Bündeln ab	"
24. Jodkalium - Jod- quecksilber	keine Reaktion, selbst die Lösung, die 5 Proz. Cytisinnitrat enthält, wird nicht präzipitiert. Dieses negative Verhältnis ist in Rücksicht auf den Wert, welchen Ditmar darauflegt, nicht ohne Bedeutung	"
25. D i t m a r'sches Reagens (Chlor- jod)	erzeugt, in geringer Quantität zu- gefügt, eine weiße Trübung, die sich bei Umschütteln wieder löst, fügt man mehr Reagens hinzu, so entsteht ein orangerotes Präzipitat, das nach einem Tag Stehen zeigt, daß es aus Gruppen mikroskopisch feiner Krystall- nadelchen besteht	"
26. Bromwasser	Auch diese für das Cytisin so charakteristische Reaktion, wurde bei Sophorin völlig gleich befunden	"
27. v a n d e M o e r's Reaktion. (Fe_2Cl_3 und H_2O_2)		

Die spektroskopische Untersuchung der beiden prächtig blau gefärbten Flüssigkeiten (27) gab für Lösungen gleicher Konzentration, vollständig das nämliche Resultat. Charakteristische Absorptionsstreifen wurden in diesem Spektrum nicht gefunden.

Zusammensetzung des Sophorins.

Zur Bestimmung der prozentischen Zusammensetzung des Sophorins wurden einige Elementaranalysen gemacht. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen geschahen durch Verbrennung in einer offenen Röhre mit L ö w e ' schem Quecksilberventil, während zur Kontrolle auch noch Bestimmung des Kohlenstoffs auf dem nassen Wege nach Josef Messinger statt fand. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts fand statt nach der Methode von D u m a s.

Folgende Resultate wurden erzielt:

I.	0,2364 g	Sophorin lieferten	0,6060 g	CO ₂	und	0,1258 g	H ₂ O
II.	0,2178 g	"	"	0,5654 g	"	0,1372 g	"
III.	0,2073 g	"	"			0,1487 g	"
IV.	0,2114 g	"	"	0,5408 g	"	0,1352 g	"
V.	0,20017 g	"	"	0,5125 g	"	0,143 g	"
VI.	0,2030 g	"	"	0,5360 g	"	nach Messinger	
VII.	0,2150 g	"	"	0,5480 g	"	"	"
VIII.	0,4111 g	"	"	55 ccm	Stickstoff bei t = 22° C.		
H = 760 mm.							

Also gefunden:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	69,92	70,80	—	69,77	69,29	70,42	69,55	
H	7,18	7,00	7,97	7,11	7,91	—	—	
N	—	—	—	—	—	—	—	15,13

Für die Formel C₁₁H₁₄N₂O berechnet man: C 69,47, H 7,36 und N 14,73.

Obleich also auch die durch die Elementaranalyse gefundenen Ziffern mit denen des Cytisins übereinstimmen, und daher die Formel C₁₁H₁₄N₂O auch für das Sophorin höchst wahrscheinlich erschien, wurde doch durch Analyse des Platin- und Golddoppelsalzes, durch Titrieren des freien Alkaloids mit $\frac{n}{100}$ H₂SO₄, und endlich durch Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Steigung des Siedepunktes einer Lösung in absolutem Alkohol, die Richtigkeit dieser Formel weiter bestätigt.

Sophorin-Platinchlorid: $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Aus einer möglichst neutral reagierenden Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes wurde durch Zusatz von Platinchlorid-chlorwasserstoff, ein rötlich gelbes Präzipitat ausgeschieden. Aus Wasser umkrystallisiert, bildete es rotgelbe Krystallnadelchen. Bei 100° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gaben die Platinbestimmungen folgendes Resultat:

Pt — Doppelverb.	Quantität Pt	Pt in Proz.	Atomgewichte
I. 158,5 mg	39,3 mg	24,80	Pt = 194,3
II. 352,2 mg	88,1 mg	25,01	Cl = 35,37

Berechnet für die Formel: $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6 = 24,64$ Proz. Pt.

Auch aus der sauer reagierenden Lösung des salzsauren Sophorins wurde durch Platinchlorid ein Präzipitat ausgeschieden. Die Platinbestimmungen zweier also bereiteten Doppelverbindungen gaben ein Resultat, woraus erhellt, daß diese Präzipitate aus einer Mischung von Mono- und Disophorinplatinchlorid: $C_{11}H_{14}N_2O H_2PtCl_6$ und $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$, bestanden:

Pt — Doppelverb.	Quantität Pt	Pt in Proz.	Berechnet f. d. Formel:
I. 332,4 mg	91,4 mg	27,497	$C_{11}H_{14}N_2O H_2PtCl_6$
II. 186,4 mg	47,1 mg	25,27	32,44 Proz. Pt

Bei fortgesetzten Versuchen gelang es uns auch das Monosophorinplatinchlorid rein zu erhalten. Bei Identität der Basen und in Rücksicht auf das was Partheil für die gleichnamige Cytisinverbindung fand, würde die Formel: $C_{11}H_{14}N_2O, H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ für diese Verbindung passen, d. h. ein Wassergehalt von 7,52 Proz. und ein Platingehalt, in der trocknen Verbindung, von 32,44 Proz. Wir fanden im Salze, das während der Nacht über Schwefelsäure aufbewahrt worden war, und dadurch vielleicht Spuren Krystallwasser verloren hatte, folgende Daten:

Pt — Doppelverb.

I. 284,9 mg verloren beim Trocknen bei 100° C 19,5 mg oder 7,35 Proz. Wasser.

II. 256,9 mg wasserfreie Verbindung gab 86,1 mg oder 32,44 Proz. Platin.

Sophoringoldchlorid: $C_{11}H_{14}N_2O H AuCl_4$.

Dieses Salz wurde bereitet durch Präzipitierung einer Lösung des Nitrats mit Goldchloridlösung. Der gelbe, krystallinische Niederschlag wurde auf Asbest in Gooch'schem Filtriertiegel ge-

sammelt, unter Luftverdünnung mit Wasser abgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° zu konstantem Gewicht verbrannt.

Au — Doppelverb.	Quantität Au	Au in Proz.	Atomgewichte
I. 342,3 mg	126,4 mg	36,93	Au = 196,2
II. 364,6 mg	135,1 mg	37,05	Cl = 35,37

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_{14}N_2OH Au Cl_4 = 37,11$ Proz. Au.

Titrierung von Sophorin mit $\frac{1}{10}$ Norm. H_2SO_4 .

Die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für Sophorin annehmend, sowie für das neutral reagierende Sulfat die Formel $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4$, mußte 1 ccm $\frac{n}{10} H_2SO_4 = 0,019$ Sophorin entsprechen. Zu diesem Versuch wurden 161,4 mg reinen Sophorins in etwas Wasser gelöst und diese Lösung mit Lackmustinktur als Indikator titriert. Wir verbrauchten $8,37 \frac{n}{10} H_2SO_4 = 159,03$ mg Sophorin.

Durch das hier erhaltene Resultat wurde also auch die Richtigkeit unserer anfangs erwähnten quantitativen Bestimmung des Sophorins bestätigt.

Bestimmung des Molekulargewichts des Sophorins, nach der Siedemethode.

Dazu wurde die letzte Aenderung des Beckmann'schen Apparates benutzt. Als Lösungsmittel wandte ich absoluten Alkohol an. Der Barometerstand blieb während dieser Untersuchung unverändert. Die Berechnung geschah nach der bekannten Formel:

$m = 100 K_s \frac{g}{G(t' - t)}$, und gab folgendes Resultat:

G Gramm Lösungsmittel	g Gramm Sophorin	(t' — t) Kochpunkts- erhöhung	K _s Molek. Con- stante von Alkohol	m Molekular- gewicht von Sophorin
I. 7,5188	2,2644	0,204° C.	11,5	198,5
II. 7,5188	0,3841	0,303° "	11,5	193,5
III. 7,5188	0,4470	0,380° "	11,5	179,2

Auch dieses Resultat zeugt, im Verein mit allem Vorhergehenden, für das Molekulargewicht 190, das der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ entspricht¹⁾.

Methylsophorin und Methylcytisin.

Um die Identität von Sophorin und Cytisin noch näher zu beweisen, wurden auch noch das Methylsophorin und Methylcytisin dargestellt und von den Platin- und Gold Doppelverbindungen dieser alkylirten Basen der Gehalt an Pt und Au bestimmt.

Jodwasserstoffsäures Methylsophorin und jodwasserstoffsäures Methylcytisin.

Ungefähr 3,5 g reinen Sophorins wurden mit 15 bis 16 g Methyljodid in einem Druckfläschchen übergossen und damit einige Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Die so erhaltene harte Krystallmasse wurde fein gerieben und danach durch Erwärmung auf dem Wasserbade von überschüssigem Jodmethyl gereinigt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich ein farbloses Methylsophorin-Hydrojodid, das erst analysiert werden konnte, nachdem es viele Tage in einem Exsiccator aufbewahrt worden war. Dies mag wohl die Ursache gewesen sein, daß ich in diesem Salze — ebenso wie in dem auf gleiche Weise bereiteten jodwasserstoffsäuren Methylcytisin — weniger Wasser fand, als von Partheil für letztgenannte Verbindung angegeben wird. Ich beschränkte mich denn auch auf die Bestimmung des Jodgehalts in den zwei wasserfreien Verbindungen und fand dabei folgendes:

0,544 g Methylcytisin-Hydrojodid lieferte 0,3829 g Ag J, woraus sich ein Gehalt an Jod von 38,03 Proz. berechnet.

0,4075 g Methylsophorin-Hydrojodid lieferte 0,2861 g Ag J, = 38,0 Prozent (Atomgewicht: Ag = 107,66, J = 126,54).

Berechnet für die wasserfreie Verbindung $C_{11}H_{13}N_2O \cdot CH_3HJ$ ein Gehalt von 38,16 Proz. Jod.

¹⁾ In dem Streite über die Formel des Cytisins, $C_{11}H_{14}N_2O$ nach Partheil und $C_{11}H_{16}N_2O$ nach van de Moer, muß ich mich also auf die Seite des erstgenannten Forschers stellen. Offenbar hat van de Moer, indem er seine Verbrennungen in geschlossenen Röhren ausführte, was geringere Gewähr leistet für vollkommen trockene Stoffe, ein wenig Wasser zu viel gefunden.

Lichtbrechung.

Die Bestimmung des Refraktionskoeffizienten der beschriebenen übereinstimmenden Verbindungen, ausgeführt mit Lösungen in Wasser, die 10 Proz. der Verbindung enthielten, im Pulfrich'schen Apparat lieferte folgende Resultate:

Methylcytisin-Hydrojodid-Lösung = $61^{\circ}39'$ oder 1,35418.

„ sophorin- „ „ = $61^{\circ}38'$ „ 1,35436.

Optisches Drehungsvermögen. Die Untersuchung mit dem Laurent'schen Polarisationsapparat bewies, daß auch diese Methylderivate linksdrehend sind. Da die Lösungen, die zur Bestimmung der spezifischen Rotation gebraucht wurden, nicht völlig farblos waren, konnte die Ablesung nicht scharf geschehen und kann ich nur annäherungsweise angeben, daß für $c = 1,66$ und $l = 2$ $[\alpha]_D$ etwa $= -81^{\circ}$ war.

Van de Moer'sche Reaktion. Es zeigte sich, daß die freien methylierten Basen, die durch Ausschüttelung mit Chloroform aus den mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösungen der Hydrojodide ausgeschieden waren, die bekannte Reaktion mit Eisenchlorid und Wasserstoffperoxyd ebenso gut wie die ursprünglichen Basen gaben.

Methylsophorin-Platinchlorid und

Methylcytisin-Platinchlorid.

Zur Bereitung dieser Verbindungen werden die Lösungen der Jodwasserstoffsäure-Verbindungen mit überschüssigem, frisch präzipitiertem Chlorsilber digeriert. Nach Abfiltrieren des hierbei gebildeten Jodsilbers überzeugte ich mich vorher von der vollständigen Abwesenheit von Jod in den Lösungen, fügte dann einen Ueberschuss von Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure hinzu und ließ ruhig stehen. Beide Flüssigkeiten blieben anfangs klar und erst nach ein paar Stunden Stehen fingen sich warzenförmig vereinigte, orangegelbe Krystallnadeln abzusetzen an. Sogar nach zwei Tagen war diese Ausscheidung noch sehr unvollständig, sodaß ich beschloß, die Doppelverbindungen aus ihren Lösungen durch Mischung mit absolutem Alkohol abzuschcheiden. Die so erhaltenen und mit Alkohol abgewaschenen Salze — es stellte sich heraus, daß ein Umkrystallisieren aus kochendem Wasser wenig empfehlenswert war — wurden nach

dem Trocknen zu konstantem Gewicht, zur Bestimmung des Plattingehalts, geglüht; ich fand dabei folgendes:

I. Methylsophorin-Platinchlorid: 0,437 g gaben 0,109 g
oder 24,99 Proz. Pt.

II. Methylcytisin-Platinchlorid: 0,128 g gaben 0,031 g
oder 24,22 Proz. Pt.

Berechnet ist für die Formel: $(C_{11}H_{13}N_2OCH_3)_2H_2PtCl_6$ Gehalt an Pt = 23,79 Proz.

Methylsophorin-Goldchlorid und Methylcytisin-Goldchlorid.

Aus den durch Behandlung mit Chlorsilber erhaltenen Lösungen der salzsauren Alkylderivate wurden durch Mischung mit überschüssiger Goldchloridlösung die Gold Doppelverbindungen bereitet. Aus beiden Flüssigkeiten schieden sich hier die goldgelben Krystallnadelchen sogleich nach der Mischung aus. Die gut getrockneten Doppelverbindungen gaben bei der Verbrennung folgende Resultate:

I. Methylsophorin-Goldchlorid: 0,375 g gaben 0,136 g
oder 36,53 Proz. Au.

II. Methylcytisin-Goldchlorid: 0,325 g gaben 0,118 g
oder 36,46 Proz. Au.

III. Methylcytisin-Goldchlorid: 0,333 g gaben 0,120 g
oder 36,03 Proz. Au.

Berechnet ist für die Formel: $C_{11}H_{13}N_2OCH_3HAuCl_4$ Gehalt an Au = 36,37 Proz.

Bromderivate des Sophorins und Cytisins.

Da Bromwasser ein ziemlich empfindliches Reagens für Sophorin und Cytisin ist, und da die Bromverbindung des Ulexins von Gerrard und Symons untersucht war, suchten wir auch in dem Verhalten des Bromwassers zu den genannten Alkaloiden einen Beweis für ihre Identität zu finden. Zu diesem Zwecke präzipitierten wir die Lösungen der Nitrate mit einem Ueberschuss von Bromwasser. Bei dem Auswaschen des auf einem Filter gesammelten Präzipitats mit Wasser, zeigte sich, daß Lösung und Zersetzung des Niederschlags stattfanden. Wir fanden nach und nach mehr Bromwasserstoffsäure und auch Alkaloide im Waschwasser, welches daher durch Bromwasser von neuem präzipitiert wurde. Um diese Zersetzung zu verhüten, wurde eine neue Quantität der Bromverbindung

auf einem Asbestfilter gesammelt und darauf unter Luftverdünnung mit Bromwasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde jetzt nicht durch Phosphorwolframsäure präzipitiert. Durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht wurden anhängendes Brom und Bromwasserstoffsäure entfernt.

Die so erhaltenen Verbindungen waren geruchlos, färbten Lackmuspapier nicht direkt rot und besaßen eine schön orangerote Farbe, die bei gelinder Erhitzung dunkler wird, um bei Abkühlung die ursprüngliche Nuance anzunehmen. Zur Bestimmung des Bromgehalts in diesen Derivaten, wurden sie mit der 40fachen Quantität einer Mischung wasserfreien kohlensauren Natrons und Kaliumnitrats (1:2) verschmolzen. Die erwähnte Masse wurde in Wasser gelöst, mit einer abgemessenen Quantität $\frac{2}{10}$ Silbernitratlösung präzipitiert, danach Salpetersäure beigelegt und auf dem Wasserbade erwärmt, um Kohlensäure und salpetrige Säure zu entfernen, und endlich entweder durch Titrierung des noch anwesenden Silbernitrats im Filtrat — nach Volhard — oder durch Wägen des ausgeschiedenen Bromsilbers, der Bromgehalt bestimmt.

Quantität Sophorin-Br- derivat.	Anzahl ccm $\frac{2}{10}$ Ag NO ₃	Prozente Br.	Gewicht von Ag Br.	Prozente Br.
I. 152,5 mg	11,02 ccm	62,54	—	—
II. 154 „	12,17 „	63,22	—	—
III. 62,5 „	—	—	91,3 mg	62,16
IV. 154,8 „	12,12 „	62,64	228,9 „	62,92

Cytisin-Br-Derivat.

I. 160,4 mg	12,63 ccm	62,97	237,6 mg	63,03
II. 155,3 „	12,32 „	63,4	230,0 „	63,02

Beim Digerieren der beschriebenen Bromderivate mit überschüssiger Silbernitratlösung verschwindet die rote Farbe, dabei wird Bromsilber ausgeschieden, während Alkaloid (resp. Bromderivat) in Lösung geht. Durch Bestimmung des noch in Lösung gebliebenen Silbernitrats oder durch Wägen des ausgeschiedenen Bromsilbers zeigte sich, daß die vorerwähnten Verbindungen beim Digerieren mit Silbernitrat etwa die Hälfte ihres Bromgehalts abgegeben hatten.

Quantität Sophorin-Br- Derivat	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Ag NO ₃	Prozente Br	Gewicht v. Ag Br	Prozente Br
I. 130,8 mg	5,657 ccm	34,60	—	—
II. 261,2 „	15,30 „	33,09	264,2 mg	31,12
Cytisin-Br-Derivat				
I. 142,2 mg	5,95 ccm	33,47	—	—

Für unsern Zweck, d. h. für die Nachweisung der Identität der zwei Basen, fiel also auch dieser Teil der Untersuchung günstig aus. Die unter gleichen Umständen gebildeten Bromderivate zeigten, sowohl vor wie nach der Behandlung mit Silbernitrat dieselbe Zusammensetzung. Was nun die Zusammensetzung unserer Bromderivate mit durchschnittlich 62,05 Proz. Brom betrifft, meinten wir anfangs, rücksichtlich der von Gerrard und Symons für Bromulexin erhaltenen Resultate, annehmen zu müssen, es mit einem bromwasserstoffsäuren Tribromsophorin (resp. -cytisin) zu thun zu haben, berechnet man doch für $C_{11}H_{11}N_2OBr_3HBr$ einen Gehalt von 62,99 Brom.

Der Annahme dieser Formel stand aber das Faktum entgegen, daß unsere Bromverbindungen beim Digerieren mit Silbernitrat die Hälfte ihres Bromgehalts abgaben. Da jedoch nach der inzwischen erschienenen II. Abhandlung Partheil's¹⁾ ein gut charakterisiertes Dibromcytisin existiert; nach dessen früherer Mitteilung auch zwei Reihen²⁾ von Salzen möglich sind z. B. $C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl + H_2O$ und $C_{11}H_{14}N_2O \cdot 2HCl + 3H_2O$, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß unsere Bromderivate Dibromsophorindihydrobromid und Dibromcytisindihydrobromid waren, da wir für $C_{11}H_{12}N_2OBr_2 \cdot 2HBr$ 62,74 Prozent Brom berechnen. Es existiert aber nach letztgenanntem Forscher auch noch ein Perbromid des bromwasserstoffsäuren Dibromcytisins, das unter bestimmten Verhältnissen unrein, d. h. mit bromwasserstoffsäurem Dibromcytisin gemischt, erhalten wurde, sodaß wir als dritte Möglichkeit auch noch an eine derartige Mischung denken müssen: berechnet für die Mischung

¹⁾ Archiv d. Pharm. 1894 S. 171.

²⁾ ibid 1892 S. 464.

$(C_{11} H_{12} Br_2 N_2 O \cdot HBr + Br_2) + C_{11} H_{12} Br_2 N_2 O \cdot HBr$
einen Gehalt von 63,05 Proz. Brom.

Vielleicht werden wir später noch Untersuchungen ausführen, um zu konstatieren, welche von diesen Voraussetzungen die richtige ist. Vorläufig genügt es uns aber, daß wir nachgewiesen hatten, daß Sophorin und Cytisin, wenn sie unter gleichen Verhältnissen mit Brom behandelt werden, Derivate gleicher Zusammensetzung geben.

Schließlich sei noch erwähnt, daß das reine Sophorin bei dem Studium seiner physiologischen Wirkung auf Frösche, vollständig die nämlichen Resultate lieferte, wie das früher von mir untersuchte unreine Alkaloid, auf Grund von dessen ähnlicher Wirkung mit Cytisin, ich zuerst eine Identität der beiden Basen vermutete.

Da Dr. van de Moer, bei seinen Untersuchungen in meinem Laboratorium, zuerst bewiesen hat, daß die von Kobert vermutete, doch von Gerrard und Symons bestrittene Identität des Cytisins und Ulexins wirklich besteht, was alsdann durch die ausführlichen Untersuchungen Dr. Partheil's³⁾ bestätigt worden ist,

³⁾ Wenn auch in Bezug auf die Beweisführung, daß Ulexin und Cytisin identisch sind, von Partheil cursiv gedruckt wird: „Es kommt mir also die Priorität zu“ fordert dennoch die Wahrheit, daß ich nicht aufhöre diese Priorität für meinen Schüler van de Moer und für das Groninger Laboratorium zu beanspruchen. Schon im August 1890 teilte ich Prof. Kobert, bei unserer Begegnung auf dem internationalen medizinischen Kongress in Berlin mündlich mit, daß die von ihm vermutete Identität von Ulexin und Cytisin sich durch die Experimente meines Schülers und Assistenten Dr. van de Moer als richtig herausgestellt hätte. Den 17. Dezember des nämlichen Jahres erschien die Dissertation van de Moer's, von welcher das Archiv d. Pharm. I. Heft von 1891 einen ausführlichen Auszug von mir (eingesandt den 30. Dezember 1890) aufnahm. Partheil hingegen schrieb in seiner ersten kurzen Mitteilung (Ber. 24. Nov. 1890) noch: „Ob Cytisin und Ulexin identisch sind, wie Kobert auf Grund der ähnlichen physiologischen Wirkung vermutet, oder ob die beiden Basen — die Richtigkeit der Gerrard'schen Formel des Ulexins vorausgesetzt — isomer sind, bedarf noch weiterer Prüfung.“ Erst in den Ber. vom Februar oder März 1891, also lange nach dem Erscheinen von van de Moer's Schrift, teilte Partheil seine ersten Untersuchungen bezüglich dieser Identität mit. Partheil mag hier auch wichtiges Beweismaterial herbeigeschafft haben — wir wollen das gern anerkennen — die Priorität beansprucht er mit Unrecht, wie die angeführten Daten darthun.

und da ferner durch die jetzt beschriebenen Untersuchungen die Identität von Sophorin und Cytisin aufser allem Zweifel gesetzt ist, so zeigt sich also dafs das Alkaloid Cytisin aufser in *Cytisus Laburnum* u. a. *Cytisus* species, auch in *Ulex europaeus* und in *Sophora tomentosa* vorkommt.

Ob das Cytisin auch noch in andern *Sophora* species vorkommt, ist noch eine offene Frage, welche ich später zu beantworten hoffe, wenn es mir gelingen wird, auch die Samen dieser Pflanzen zu erhalten. Bis jetzt habe ich diesbezüglich nur nachweisen können, dafs die Samen von *Sophora Japonica*, *Sophora japonica pendula* und *Sophora affinis*, welche ich von der Firma Haage und Schmidt in Erfurt empfang, kein Alkaloid enthalten. Hingegen ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Cytisin (Sophorin) auch in der *Sophora speciosa* und *Sophora secundiflora* vorkommt, die als giftige Pflanzen bekannt sind, welcher ich jedoch bis jetzt nicht habhaft werden konnte.

Zur Kenntniss der Wismutsalze.

Von B. Fischer und B. Grützner.

II. Mitteilung.

Wir hatten vor einiger Zeit im Archiv der Pharmacie¹⁾ berichtet über eine einfache Methode zur Darstellung von basischem Wismutsalicylat und Wismutgallat, welche auf der Einwirkung berechneter Mengen Säure auf frisch gefälltes Wismuthydroxyd beruht.

Die auferordentlich glatte Umsetzung bei der Bildung dieser Salze legte die Vermutung nahe, dafs auch andere basische Wismutsalze sich auf diesem Wege würden von konstanter Zusammensetzung gewinnen lassen. Wie die nachstehenden Versuche zeigen, hat sich diese Vermutung nur in vereinzeltten Fällen als zutreffend erwiesen, immerhin halten wir es für geboten, auch diese zum Teil negativen Resultate zu veröffentlichen, weil ihr Ausfall zeigt, dafs eine an sich einfache Reaktion, nicht in allen Fällen zum Ziel führt, sondern von Bedingungen abhängig ist, welche man a priori nicht voraussehen kann.

¹⁾ Arch. d. Pharm. Band 231, Heft 9.