

schmelze eine Spaltung herbeizuführen, sondern es wurde stets nur unverändertes Papaverin wiedergewonnen. Höchst interessante Ergebnisse verspricht die Einwirkung der Harnstoffschmelze auf das Berberin zu liefern. Es wurde dabei in reichlicher Menge ein gut krystallisierende Base erhalten, welche zum Unterschied von allen anderen Alkaloiden eine dunkelrote Farbe besitzt. Die Salze dieser Base krystallisieren ebenfalls ausgezeichnet und bilden prächtig goldglänzende, dunkelgelbe Krystalle. Auch die Angosturabasen liefern bei der Harnstoffschmelze neue Derivate. So erhält man z. B. aus dem Cusparin bei der Harnstoffschmelze dieselbe bei 251° schmelzende Base, welche Körner und Böhringer aus dem Cusparin beim Schmelzen mit Aetzkali erhielten. Diese neue Base ist also nicht, wie K. und B. annahm, eine durch die Wirkung des geschmolzenen Aetzkalis entstehendes Spaltungsprodukt des Cusparins, sondern entsteht wesentlich durch die Einwirkung der hohen Temperatur.

Auch die Chinaalkaloide scheinen bei der Harnstoffschmelze Spaltungen zu erleiden, greifbare Resultate wurden aber bis jetzt noch nicht erhalten, die Versuche werden jedoch fortgesetzt.

---

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität  
Leipzig.

## Ueber die chemischen Bestandteile der Parakresse (*Spilanthes oleracea*, Jacquin).

Von Dr. Emil Gerber.

(Eingegangen den 3. VI. 1903.)

*Spilanthes oleracea* Jacquin aus der Familie der Compositae (Heliantheae), ist eine in Brasilien einheimische krautartige Pflanze und scheint im Laufe des XVIII. Jahrhunderts unter dem Namen Parakresse (Cresson de Brésil) in Europa allmählich bekannt geworden zu sein. Sie gedeiht auch in gemäßigttem Klima und wird vielfach in Gärten aus Samen gezogen. In ihrer Heimat soll sie auch wie bei uns die Kresse gegessen werden. Die Angaben über die medizinische Verwendung der Parakresse in der Literatur reichen, soweit ich es feststellen konnte, nur bis in die ersten Dezennien des XIX. Jahrhunderts zurück. Im Jahre 1823 wurde die Anwendung des Mittels

von einem spanischen Arzte Bahi<sup>1)</sup> gegen Skorbut und Zahnschmerzen empfohlen. Kurz darauf rühmte es der Franzose Rousseau<sup>2)</sup> als Antiscorbuticum.

Eine häufigere Verwendung der alkoholischen Tinktur aus *Spilanthes oleracea* als Zahnschmerzmittel hat im Laufe des zweiten Dezenniums des vorigen Jahrhunderts in Frankreich stattgefunden. In Paris verschafften sich zu dieser Zeit die Apotheker Roux und Chaix ein Patent für den Verkauf einer im wesentlichen aus *Spilanthes* und *Pyrethrum* hergestellten Tinktur, welche unter dem Namen Paraguay-Roux bis in die neuere Zeit verbreitet war. Béral<sup>3)</sup> gab 1831 mehrere vereinfachte Vorschriften für die Herstellung dieses Zahnschmerzmittels. In Paris machte v. Graefe die Bekanntschaft des Mittels; durch ihn wurde Hufeland<sup>4)</sup> in Berlin darauf aufmerksam gemacht, der es 1835 als Odontalgicum warm empfahl. Herba *Spilanthis* ist dann in viele europäische Pharmakopöen aufgenommen worden und war officinell noch in der ersten Auflage des Deutschen Arzneibuches; in einigen Pharmakopöen, z. B. der österreichischen, wird es heute noch geführt.

Im übrigen ist die Literatur über Parakresse eine sehr dürftige. Lassaigne<sup>5)</sup> dürfte der erste gewesen sein, der sich mit der chemischen Untersuchung der Droge beschäftigte. In einer Mitteilung aus dem Jahre 1825, die mir leider nicht im Original zugänglich war, welche auch Rousseau<sup>6)</sup> anführt, hebt er einen reichlichen Gehalt der Pflanze an einem scharfen ätherischen Oele hervor. A. Buchner<sup>7)</sup> bestreitet die Existenz eines solchen Oeles, allerdings auf Grund sehr ungenügender Untersuchung und bezeichnet den Träger des scharfen Geschmackes als ein Weichharz.

Nees von Esenbeck<sup>8)</sup> gibt eine genauere botanische Beschreibung der Pflanze, hebt übereinstimmend mit früheren Beobachtern hervor, daß die Blüten erheblich schärfer schmecken als die Blätter und rühmt nach Beobachtungen an sich selbst die Wirkung der alkoholischen Tinktur bei Zahnschmerzen. Das Vorhandensein von ätherischem Oele stellt auch er, übereinstimmend mit A. Buchner, in Abrede. Walz<sup>9)</sup> glaubte sodann den scharfen Bestandteil von *Spilanthes oleracea* in krystallinischer Form isoliert zu haben. Bei der Destillation größerer Mengen des Krautes erhielt er nur „Spuren von Oel“, aber ohne allen Geschmack. Den vermeintlichen krystallinischen scharfen Stoff gewann er auf folgende Weise. Der alkoholische Auszug des Krautes wurde nach dem Entfärben durch Digestion mit Tierkohle abdestilliert; der Destillationsrückstand in Aether aufgenommen, nochmals mit Tierkohle behandelt, hierauf abdestilliert, der Rückstand in wenig

<sup>1)</sup> Auszug im Journal de Pharmacie, IX, 586, 1823.

<sup>2)</sup> Bullet. des scienc. méd. de Ferussac, V, 278, 1825.

<sup>3)</sup> Journal de Pharmacie, XVII, 58, 1831.

<sup>4)</sup> Hufelands Journal 1835, 122.

<sup>5)</sup> Journal de Chimie médicinale 1825, pag. 261, zitiert nach Walz.

<sup>6)</sup> Revue médicale 1825, III, pag. 95.

<sup>7)</sup> Repertorium der Pharmacie, XXXVIII, 361 (1831).

<sup>8)</sup> Liebigs Annalen, XVII, 107 und 192.

<sup>9)</sup> Jahrbuch der Pharmacie, XI, 35 und 283 (1859).

Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Hierauf schieden sich nach langem Stehen (8 Wochen) federartige farblose Krystalle ab. Eine genauere Untersuchung dieser Krystalle wurde nicht vorgenommen. Von R. Buchheim<sup>1)</sup> ist der Versuch gemacht worden, den scharfen Stoff des Spilantheskrautes in pharmakologischer und chemischer Hinsicht in nähere Beziehung zur Gruppe des Piperins zu bringen. Außer dem Piperin, das bekanntlich als Piperidin aufzufassen ist, in welchem das am Stickstoff haftende Wasserstoffatom durch den Piperinsäurerest ersetzt ist, fand Buchheim im schwarzen Pfeffer einen amorphen, öligen Körper von Konsistenz des Terpentins, das Chavicin, welches an Schärfe des Geschmackes das Piperin bei weitem übertrifft. Durch Einwirkung von siedendem alkoholischen Kali konnte daraus eine Base isoliert werden, deren Sulfat die Eigenschaften des schwefelsauren Piperidins zeigte, während aus dem, nach dem Abdestillieren der Base verbleibenden, in Wasser löslichen alkalischen Rückstand eine amorphe Säure, die Chavicansäure isoliert wurde.

Das Chavicin wäre demnach wie das Piperin ein Säurederivat des Piperidins.

Eine analoge Konstitution glaubte nun Buchheim auf Grund seiner Untersuchungen den scharf schmeckenden Bestandteilen der Bertramwurzel (*Radix Pyrethri*) und der Parakresse zuerteilen zu können. Aus dem alkalischen Auszuge ersterer Droge erhielt er eine sehr scharf schmeckende, äußerlich dem Chavicin ähnliche amorphe Substanz, das Pyrethrin und aus diesem durch Einwirkung von alkoholischem Kali wiederum Piperidin und Pyrethrumssäure.

Den auf gleiche Weise isolierten und gespaltenen Bestandteil der Parakresse betrachtet Buchheim als identisch mit dem Pyrethrin.

Den Angaben Buchheim's sind keinerlei analytische Belege beigefügt. Herr Geheimrat Professor Dr. R. Boehm schlug mir vor, den Gegenstand einer erneuten experimentellen Untersuchung zu unterziehen. Ich bin diesem Vorschlage nachgekommen und berichte im nachstehenden über die von mir erhaltenen Resultate.

Ich begann meine Versuche mit der Herstellung eines ätherischen Extraktes aus trockener *Herba Spilanthis* und erhielt durch Erschöpfung derselben im Perkolator aus 1 kg Kraut 32,0 g Extrakt, eine Ausbeute, welche sich bei vielen späteren, in verschiedenem Maßstabe wiederholten Extraktionen ziemlich gleich geblieben ist. Das Extrakt besaß den charakteristisch prickelnd-brennenden Geschmack des Krauts. Es war leicht festzustellen, daß der Träger dieses Geschmackes dem Kraute durch Aether vollständig entzogen werden kann.

Das Rohextrakt, von dunkelgrüner Farbe, der Konsistenz des Filixextraktes und angenehmen schwach aromatischem Geruche, erwies sich, nach Lassaigne untersucht, als stickstoffhaltig. Es löste sich in kaltem Alkohol teilweise, in heißem vollständig; von Petroläther

1) Archiv für experim. Pathol. und Pharmakologie, 1876, 455.

und Ligroin wurde es nur zum Teile aufgenommen, doch enthielt sowohl der in diesen Lösungsmitteln lösliche, als auch der darin unlösliche Anteil Stickstoff.

Durch Behandlung mit wässerigen verdünnten Säuren ließ sich dem Extrakte keine stickstoffhaltige Substanz entziehen; das Vorhandensein eines Alkaloids war demnach nicht anzunehmen.

Obschon von A. Buchner und von Nees von Esenbeck das Vorkommen von flüchtigem Oel in *Spilanthes oleracea* in Abrede gestellt worden war, schien es doch notwendig, auch diesem Punkte mit Rücksicht auf die Beobachtung von Lassaigue noch näher zu treten.

In kleinem Maßstabe angestellte Vorversuche hatten ein positives Resultat. Ca. 40,0 g des ätherischen Extraktes löste ich in der eben ausreichenden Menge absoluten Alkohols, versetzte mit viel Wasser und unterwarf die milchige Flüssigkeit durch 20 Tage der Destillation mit Wasserdampf. Auf dem Destillate, das niemals deutlich sauer reagierte, zeigten sich bald Oeltropfen. Durch Ausschütteln mit Aether ließen sich im ganzen 8,0 g ätherischen Oeles darstellen. Dasselbe hatte frisch eine schwach grünliche Farbe, einen angenehmen aromatischen Geruch und den charakteristisch brennend-prickelnden Geschmack der Ausgangssubstanz. Da das Oel außerdem sich auch als stickstoffhaltig erwies, so lag es nahe anzunehmen, in ihm den scharfen Stoff des *Spilanthes* gefunden zu haben. Eine Reaktion auf Schwefel fiel negativ aus. Die zur Orientierung vorgenommenen Analysen ergaben nachstehende Resultate:

I. 0,1570 g gaben 0,1651 H<sub>2</sub>O, entsprechend 11,68 % H und  
0,4510 CO<sub>2</sub>, „ 78,34 „ C.

II. 0,1704 g gaben 0,1751 H<sub>2</sub>O, entsprechend 11,42 % H und  
0,4900 CO<sub>2</sub>, „ 78,42 „ C.

I. 0,32795 g gaben bei 16° C. und 744 mm Barometerstand 7,50 ccm N, entsprechend 2,65 % N.

II. 0,39375 g gaben bei 16° C. und 747 mm Barometerstand 9,00 ccm N, entsprechend 2,64 % N.

Um die nähere Beziehung des ätherischen Oeles zu der Schärfe des *Spilanthes*krautes mit Sicherheit zu ermitteln, war es unumgänglich, größere Mengen desselben darzustellen.

Da ich auf die Hilfsmittel eines wissenschaftlichen Laboratoriums angewiesen war und außerdem der Preis der Rohdroge kein ganz geringer ist, so konnten die Versuche natürlich nur in beschränktem Maßstabe angestellt werden. Sie sind außerdem außerordentlich zeitraubend gewesen, haben mich indessen doch in den Besitz von ca. 100,0 g

des ätherischen Oeles gesetzt, einer Menge, an welcher wenigstens die hauptsächlichsten Eigenschaften in erforderlichem Maße studiert werden konnten. Ich lasse zunächst den Bericht über die Ergebnisse aller auf das ätherische Oel bezüglichen Experimente folgen.

### Das ätherische Oel von *Spilanthes oleracea*.

Die Dampfdestillation aus dem Kraute selbst ist bei gewöhnlichen Laboratoriumseinrichtungen nicht gut ausführbar. Ich habe daher zweimal das ätherische Extrakt

1. von 27 kg trockenen Krautes = 863,0 g (3,19 %),
2. „ 30 „ „ „ = 1000,0 „ (3,40 „),

der Dampfdestillation, jedesmal in zwei getrennten Destillationsapparaten und 7 Wochen lang unterworfen. Die Ausbeute belief sich im ersten Falle auf 56,0 g Oel (0,207% des Krautes), im zweiten auf 34,0 g (0,115% des Krautes), dürfte sich aber im Fabrikbetriebe noch erheblich vermehren lassen.

Da von frischem Kraute ein höherer Gehalt an flüchtigem Oele zu erwarten war, so habe ich auch einmal das Oel aus 9,5 kg der frischen Droge dargestellt. Auch hier mußte ich schließlich vorher zur Bereitung eines ätherischen Extraktes schreiten, woraus in Summa 8,1 g Oel (0,085% des frischen Krautes, auf trockenes Kraut berechnet 0,27%) erzielt wurden. In seinen Eigenschaften stimmte das aus frischem Kraute bereitete Oel mit dem aus getrockneten vollständig überein.

Bei zwei quantitativen Bestimmungen des Stickstoffs nach Dumas ergaben:

- I. 0,3030 g gaben bei 16° C. und 752 mm Barometerstand 5,18 ccm N, entsprechend 2,00% N.
- II. 0,4040 g gaben bei 14° C. und 758 mm Barometerstand 6,80 ccm N, entsprechend 1,90% N.

Ehe ich zur Rektifikation einer größeren Menge des Oeles schritt, habe ich zunächst noch einige Beobachtungen mit den 56,0 g Rohöl der ersten Darstellung angestellt.

Bei der Elementaranalyse ergaben sich folgende Werte:

0,4116 g gaben 0,4378 H<sub>2</sub>O, entsprechend 11,82% H und  
1,2235 CO<sub>2</sub>, „ 81,06 „ C.

0,4510 g gaben bei 15,5° C. und 745 mm Barometerstand 9,35 ccm N, entsprechend 2,40% N.

Eine Methoxyluntersuchung nach Zeisel gab ein negatives Resultat.

Weiterhin wurde ermittelt, ob Ausschütteln des Rohöles mit 2% wässriger Chlorwasserstoffsäure (nachheriges Waschen mit Wasser und Trocknen im Wasserstoffströme) den Stickstoffgehalt des Oeles beeinflusste. Die Analyse ergab, daß dies in erheblichem Maße nicht der Fall ist.

0,2340 g gaben bei 15° C. und 746 mm Barometerstand 4,30 ccm N, entsprechend 2,13 % N.

Die durch einen Luftstrom von Aether befreite, zum Ausschütteln des Oeles verwendete wässrige Salzsäure gab auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid nur eine ganz schwache Trübung.

Endlich wurde durch das Rohöl, um etwa anhaftende Reste von Aether zu entfernen, bei 40—50° ein Strom trockenen Wasserstoffgases geleitet und dasselbe nochmals der Elementaranalyse unterworfen

I.	0,3325 g gaben	0,3563 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	11,90 % H und
		1,0047 CO <sub>2</sub> ,	"	82,40 " C.
II.	0,3409 g gaben	0,3677 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	11,98 % H und
		1,0297 CO <sub>2</sub> ,	"	82,38 " C.
III.	0,4048 g gaben	0,4409 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	12,10 % H und
		1,2246 CO <sub>2</sub> ,	"	82,51 " C.

Ferner ergab die Molekulargewichtsbestimmung nach Baumann und Fromm in Naphtalin ausgeführt folgende Werte:

I. 0,2327 g in 10,0 Naphtalin gelöst gaben eine Depression von 0,75°, entsprechend dem Molekulargewichte 223.

II. 0,1461 g gaben eine Depression von 0,49°, entsprechend dem Molekulargewichte 208.

Der Mittelwert dieser Bestimmungen ist 215. Das spezifische Gewicht bei 16° C. 0,847. Bei einem Polarisationsversuche zeigte das Oel im Dezimeterrohre eine Ablenkung von + 1,85°.

Da das Oel in diesem Zustande eine schwach saure Reaktion zeigte, habe ich es vor der Rektifikation noch wiederholt mit Kalilauge von 2% ausgeschüttelt. Aus letzterer schied Schwefelsäure einen verschwindend geringen Niederschlag ab.

Das nunmehr völlig neutrale, von neuem sorgfältig getrocknete Oel wurde im Vakuum rektifiziert. Bei einem Barometerdruck von 35 mm gab eine Oelmenge von 32,3 g folgende Fraktionen:

Unter 135°	wenige Tropfen Vorlauf,
von 136—145°	. . . . . 2,1 g Destillat,
" 145—155° (151°)	27,0 " "
" 160—190°	. . . . . 1,0 " "
Rückstand	. . . . . 2,0 " "

Die zwischen 145—155° bei 35 mm übergegangene Hauptfraktion (84,4% der Gesamtmenge) roch schwächer aromatisch als das Rohöl

hatte den scharfen Geschmack des letzteren vollständig verloren und erwies sich nach Lassaigne untersucht als stickstofffrei. Auch die vorher vorhandene geringfügige optische Aktivität war verschwunden.

Bei Atmosphärendruck siedete das Oel bei 245°. Das spezifische Gewicht betrug bei 16° C. 0,846.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Werte:

I. 0,2345 g	gaben 0,2708 H <sub>2</sub> O,	entsprechend 12,83 % H und
	0,7271 CO <sub>2</sub> ,	" 81,56 " C.
II. 0,2880 g	gaben 0,3361 H <sub>2</sub> O,	entsprechend 12,97 % H und
	0,8970 CO <sub>2</sub> ,	" 84,94 " C.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung ergaben 0,4827 g Substanz, in 10,0 g Naphtalin gelöst, eine Depression von 1,63°. Dies entspricht einem Molekulargewichte von 268.

Die bis jetzt festgestellten Eigenschaften des Hauptanteiles des ätherischen Spilanthesöles lassen zur Genüge erkennen, daß eines der bekannten Terpene C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> oder ein Sauerstoffderivat eines solchen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O in demselben nicht wohl enthalten sein kann. Gegen ein Terpen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> spricht schon der hohe Siedepunkt; gegen eine Verbindung der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, welche nur 78,9% C verlangt, der hohe Kohlenstoffgehalt. Auch ein Sesquiterpen oder ein Sauerstoffderivat C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O kann auf Grund der Analysenergebnisse mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Berechnet man aus den gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffprozenten eine Formel, so gelangt man zu C<sub>49</sub>H<sub>78</sub>O und hier widersprechen dann wieder die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung, welche mit dem bisher reinsten Präparat nur 268 ergeben haben.

Es lag daher die Vermutung nahe, daß ein Kohlenwasserstoff vorliegt, und daß die für einen solchen noch zu niedrigen Kohlenstoffwerte durch geringfügige Verunreinigungen bedingt sind.

Eine weitere Reinigung des Oeles durch wiederholte Rektifikation versprach von vornherein wenig Erfolg. Es ist allgemein bekannt, wie wenig vollständig die Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen auf diesem Wege gelingt.

Die genauere Untersuchung des Oels ergab, daß es gegen salpetrige Säure indifferent ist und auch auf Phenylhydrazin nicht reagiert. Mit Brom verbindet es sich zwar, das Bromprodukt ist aber von öligem Beschaffenheit und soll später noch genauer beschrieben werden.

Auch von metallischem Natrium wird das Oel in absolut ätherischer Lösung sofort angegriffen. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung erfolgt Dunkelfärbung und die Abscheidung eines voluminösen Niederschlages. Nach beendigter Reaktion kann der Reaktionsmasse durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether in

wenig verringerter Menge ein Oel von fast unveränderter Zusammensetzung wieder entzogen werden.

0,2750 gaben 0,3196  $H_2O$ , entsprechend 12,91 % H und  
0,8541  $CO_2$ , „ 84,70 „ C.

In der wässerig alkalischen Lösung befanden sich minimale Mengen einer durch Säuren fällbaren Substanz, wahrscheinlich einer Säure. Da die Reaktion aber nicht vollständig abläuft, das wiedergewonnene Oel vielmehr, wenn auch in schwächerem Grade, von neuem bei wiederholter Einwirkung von Natrium angegriffen wird, konnte das Verhalten zur definitiven Reinigung des vermuteten Kohlenwasserstoffes nicht ausgenutzt werden. Dies gelang befriedigend durch die Anwendung von Permanganat, wenn auch mit sehr erheblichem Materialverlust.

Sowohl das Rohöl als auch die daraus erhaltene Hauptfraktion reduzieren schon in der Kälte sofort Permanganatlösung; aber auch hier ist die Reaktion in der Kälte schwierig zu Ende zu führen. Die Reinigung durch Oxydation gelang schließlich auf folgende Weise: Das Oel wurde unter successivem Zusatze einer Permanganatlösung und häufigem Umschütteln so lange auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, bis eine abfiltrierte Probe die rote Farbe längere Zeit beibehielt. Hierbei wurden für 1,0 g Oel 2,05 g Permanganat verbraucht. Nach beendeter Oxydation wurde der Braunstein von der alkalisch reagierenden Flüssigkeit abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und hierauf in Wasser verteilt mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Bei der letzteren Prozedur sind Verluste unvermeidlich, weil sich das Braunsteingemenge sehr schwierig und unvollständig mit Aether erschöpfen läßt.

Das alkalische Braunsteinfiltrat enthielt eine organische Säure, von welcher sich durch Ansäuern und Ausäthern leider nur eine eben zur Schmelzpunktbestimmung und Anstellung einiger Reaktionen ausreichende Menge isolieren ließ. Die Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert — farblose zu Büscheln vereinigte Nadeln — schmolz glatt bei  $180^\circ$ , löste sich leicht in Ammoniak und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung gab mit Silbernitrat und Kupfersulfat krystallinische, mit Baryumchlorid einen amorphen Niederschlag. Näheren Aufschluß über die Natur der Säure können nur erneute Untersuchungen bringen, für welche mir das Material fehlte.

Das bei der Oxydation unangegriffene Oel ergab nun nach einmaliger Rektifikation, wobei es unter einem Drucke von 25 mm bei der Temperatur von  $135$ — $138^\circ$  überging, für einen Kohlenwasserstoff befriedigende Analysenwerte. Bei normalem Drucke war der Siedepunkt  $220$ — $225^\circ$ .



Das nochmals ermittelte spezifische Gewicht betrug bei  $15^{\circ}=0,845$ . In seinem sonstigen Verhalten war das Oel nur insofern von dem vor der Permanganatbehandlung verschieden, als es von diesem Reagens auch in der Hitze nicht mehr angegriffen wurde. Die Hauptfraktion des Rohöles war demnach mit geringen Mengen eines sauerstoffhaltigen Anteils verunreinigt gewesen, welche die früheren Analysenresultate beeinflussten und durch die Permanganatbehandlung von dem die Hauptmenge bildenden, gegen Permanganat indifferenten Kohlenwasserstoff getrennt worden sind.

Die Elementaranalyse wurde im Bajonettrohr ausgeführt.

I.	0,1990 g	gaben	0,2523 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	14,09 % H	und
			0,6247 CO <sub>2</sub> ,	"	85,62 "	C.
II.	0,1714 g	gaben	0,2180 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	14,13 % H	und
			1,5379 CO <sub>2</sub> ,	"	85,59 "	C.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> :
C	85,62	85,59
H	14,09	14,13
		14,28.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde wieder nach Baumann und Fromm in Naphtalin ausgeführt.

- I. 0,2230 g in 10,0 g Naphtalin gelöst gaben eine Depression von  $0,77^{\circ}$  entsprechend dem Molekulargewichte 202,72.
- II. 0,1320 g gaben eine Depression von  $0,46^{\circ}$  entsprechend der Molekulargröße von 200,86.

Der Mittelwert dieser Bestimmungen ist 201.

Für den Kohlenwasserstoff C<sub>15</sub>H<sub>30</sub> ist berechnet 210.

Wie ersichtlich führen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>. Der Kohlenwasserstoff, welcher mit keinem der wenigen von dieser Zusammensetzung bereits bekannten identisch ist, mag als Spilanthen bezeichnet werden.

Der Annahme eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes entspricht das Verhalten des Spilanthens gegen Brom.

Die Chloroformlösung des Spilanthens wurde unter Kühlung tropfenweise mit Brom versetzt. Die ersten Tropfen des Haloids verwandelten die ursprünglich hellgelbe Farbe der Lösung in ein schönes Dunkelblau, das auf ferneren Bromzusatz allmählich in Violett und zuletzt in Braun übergang. Eine Entwicklung von Bromwasserstoff konnte während des ganzen Verlaufs der Reaktion nicht wahrgenommen werden. Ueberschüssiges Brom und Chloroform ließ ich an der Luft verdunsten, nahm dann den dickflüssigen Rückstand in

Aether auf und wusch die ätherische Lösung bis zum Schwinden der Bromreaktion mit Wasser. Die hierauf mit calciniertem Glaubersalz getrocknete Lösung hinterließ ein gelbes dickliches Oel, dessen Analyse zwar nicht genau, aber doch sehr annähernd für die Addition von 2 Atomen spricht.

0,2090 g gaben 0,2183 AgBr, entsprechend 44,44 % Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{80}Br_2$ :
Br 44,44	43,24.

Die Untersuchung des bei der ersten Rektifikation des Rohöles im Vakuum im Kolben verbliebenen Rückstandes von 2,0 g — einer etwas brenzlich riechenden braunen harzigen Masse von noch deutlichem scharfem Geschmacke — ergab die Anwesenheit von Stickstoff. Ein kleiner Teil davon löste sich in Kalilauge von 1%. Aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure sehr kleine Mengen, wahrscheinlich einer Fettsäure, ab.

In dem alkaliunlöslichen Teile wurde der Stickstoff bestimmt.

0,4322 g gaben bei 12° C. und 750 mm Barometerstand 10,10 ccm N, entsprechend 2,76 % N.

Da das der Rektifikation unterworfenen Rohöl 2,4% Stickstoff enthielt, so ist bei der geringen Zunahme des Stickstoffgehaltes im Rückstande anzunehmen, daß der stickstoffhaltige Gemengteil des Rohöls bei der Destillation eine teilweise Zersetzung erlitten hat und der Stickstoff teilweise in flüchtiger Form entwichen ist. Irgend welche charakteristische Stoffe ließen sich aus der kleinen Menge des alkaliunlöslichen Harzes nicht abscheiden.

Die bisher mitgeteilten Untersuchungen hatten also zur Auffindung eines flüchtigen Oeles im Kraute von *Spilanthes oleracea* und auch insofern zu einer Bestätigung der Angabe von Lassaigue geführt, als dieses Oel im rohen Zustande einen scharfen Geschmack von gleicher Qualität wie derjenige des Krautes besitzt. Trotzdem kann aber dieses Oel nicht als der natürliche Träger dieser Geschmackswirkung angesehen werden. Es ist vielmehr klar, daß dieser scharfe Stoff wohl nur in geringem Grade die Eigenschaft besitzt, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein und daher, bei der Wasserdampfdestillation in nicht unerheblicher Menge von den Dämpfen mitgerissen, zu einer Verunreinigung des flüchtigen Oeles beiträgt.

War so auch ein gewisser Fortschritt in der Kenntnis der Chemie von *Spilanthes oleracea* gemacht, so konnte doch über die chemische Natur der Schärfe der Pflanze immer noch nichts ausgesagt werden und waren weitere Untersuchungen hinsichtlich derselben unerlässlich.

### Spilanthol.

Durch Vorversuche, deren Beschreibung hier nicht notwendig ist, ergab sich, daß das durch Destillation von dem flüchtigen Anteil befreite ätherische Extrakt außer dem scharfen, im folgenden als Spilanthol bezeichneten Stoff nur Chlorophyll, Fett und krystallisierbares Phytosterin enthält und an Wasser und verdünnte Säuren auch in der Hitze keine löslichen Bestandteile abgibt. Die Isolierung des Spilanthols ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da es nicht krystallisiert, mit keinem der etwa in Betracht kommenden Reagentien Verbindungen eingeht und sich den Lösungsmitteln gegenüber sehr ähnlich wie Fette und Phytosterin verhält. Da es aber von Alkalien in wässriger Lösung auch in der Hitze so gut wie gar nicht, in alkoholischer Lösung erst bei hoher Konzentration des Alkali angegriffen wird, so lassen sich wenigstens die Fette ohne Schwierigkeit durch Verseifung abtrennen. Chlorophyll kann durch Digestion der alkoholischen oder ätherischen Lösung des Extraktes mit Tierkohle leicht beseitigt werden. Die Hauptschwierigkeit bietet die vollständige Abtrennung des Phytosterins. Ich kann mich darauf beschränken, den Weg anzugeben, auf welchem mir die Darstellung phytosterinfreien Spilanthols gelungen ist.

Das von dem ätherischen Oel befreite ätherische Extrakt wird mit wässrigem Alkohol (60%), worin Phytosterin so gut wie unlöslich ist, wiederholt ausgezogen, von den Auszügen der Alkohol vollständig abdestilliert, die hierbei abgeschiedene ölig-harzige Masse zur Verseifung der Fette kurze Zeit mit alkoholischem Kali von 10% digeriert, die Flüssigkeit hierauf mit viel Wasser verdünnt, der Alkohol wiederum vollständig auf dem Dampfbade verjagt und der unverseifbare Anteil hierauf der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Der Destillationsrückstand des Aethers, ein rötlich-gelbes dickflüssiges Oel, darf, wenn reines Spilanthol vorliegt, nach dem Ueberschichten mit wenig absolutem Alkohol nach langem Stehen im Exsiccator keine Krystalle absetzen.

Die Eigenschaften des Spilanthols fasse ich in nachstehenden Notizen kurz zusammen: es ist ein rötlich-braun gefärbter Körper von dicker Sirupskonsistenz und schwachem eigenartigen Geruch. Auf der Zunge und den Lippen, nicht aber auf der äußeren Haut, verursachen schon sehr kleine Mengen zunächst einen sehr eigentümlichen, schwer zu beschreibenden Geschmack, dann starkes Brennen, gefolgt von einem nicht unangenehmen und längere Zeit anhaltendem Gefühle des Prickelns und Ameisenlaufens nur in den direkt mit dem Stoff in Berührung gekommenen Schleimhautstellen.

Eine auffallende Vermehrung der Speichelabsonderung habe ich nicht wahrgenommen. Mit dem Geschmacke des Pfeffers haben die durch Spilanthol in der Mundhöhle hervorgerufenen Empfindungen nicht die geringste Aehnlichkeit.

Spilanthol ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Xylol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Ligroin, etwas weniger und langsamer in Petroläther. In reinem Wasser, verdünnten Säuren, verdünnten und konzentrierten Lösungen von Aetzkalien und Alkalikarbonaten ist es höchstens in Spuren löslich; auch ist es bei Anwesenheit anderer flüchtiger Körper etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Im übrigen ist es weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid keine Farbenveränderung und verhält es sich ebenso negativ gegen alkoholische Lösungen von Gerbsäure, Pikrinsäure, Bleiacetat und Diazoamidobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt Dunkelfärbung, rauchende Salpetersäure explosionsartig heftige Oxydation. Auch bei sehr starker Abkühlung ändert Spilanthol seine Konsistenz wenig und krystallisiert es nicht. Gegen wässriges Alkali ist es auch in der Hitze beständig. Brom wird von Spilanthol reichlich und unter ähnlichen Erscheinungen wie vom Spilanthem aufgenommen; Bromwasserstoffentwicklung findet nicht statt. Die Chloroformlösung des Spilanthols färbt sich anfangs auf Bromzusatz intensiv grün; später geht die Farbe in Braun über. Das wahrscheinlich additionelle Bromderivat war amorph, ölig und zur Analyse schwierig zuverlässig zu reinigen. Ich habe daher von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Das Spilanthol, nach Zeisel untersucht, erwies sich als methoxylfrei. Auch zeigte dasselbe keine optische Aktivität.

I. 0,2434 g gaben bei 15° C. und 742 mm Barometerstand 11,20 ccm N, entsprechend 5,32 % N.

II. 0,2555 g gaben bei 15° C. und 748 mm Barometerstand 11,80 ccm N, entsprechend 5,38 % N.

I. 0,2136 g gaben 0,2039 H<sub>2</sub>O, entsprechend 10,61 % H und  
0,5921 CO<sub>2</sub>, „ 75,60 „ C.

II. 0,2845 g gaben 0,2712 H<sub>2</sub>O, entsprechend 10,59 % H und  
0,7873 CO<sub>2</sub>, „ 75,47 „ C.

Obige Ergebnisse lassen sich in die Formel C<sub>87</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammenfassen.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	C <sub>87</sub> H <sub>64</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :
C	75,60	75,47	76,02
H	10,61	10,59	10,95
N	5,38	5,32	4,79.

Phytosterinhaltige Präparate, die ich mehrfach analysiert habe, gaben bei annähernd mit dem obigen übereinstimmenden Gehalt an C und H erheblich niedrigere Stickstoffwerte von 1,5, 3,3, 3,4, 4,1 und 4,2%. Die Eigenschaften des Spilanthols, seine Unfähigkeit zu kristallisieren, seine Indifferenz Reagentien gegenüber bringen es mit sich, daß ein strikter Beweis seiner Einheitlichkeit zunächst nicht möglich ist.

Metallisches Natrium wirkt auf Spilanthol in ätherischer Lösung unter ähnlichen Erscheinungen ein wie auf das ätherische Spilanthesöl. Unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schied sich ein Niederschlag ab. Die Eigenschaften des nach Beendigung der Reaktion durch Ausäthern in alkalischer Lösung wiedergewonnenen Körpers waren wenig von denen des Spilanthols verschieden, nur war der Geschmack jetzt weniger scharf als bitter. Auch die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung war wenig von derjenigen des Ausgangsmaterials abweichend. Offenbar war nur ein Teil der angewandten Substanz in Reaktion getreten. Der bei der Einwirkung des Natriums gebildete Niederschlag war abfiltriert worden; er löste sich leicht in Wasser und enthielt eine Säure in sehr geringer Menge. Die erhaltene Menge reichte eben zur Herstellung des Silbersalzes aus. (Fällung der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat.) Davon gaben 0,2671 g = 0,0774 Ag, entsprechend 28,96%.

Buchheim glaubte, wie im Anfange dieser Arbeit erwähnt ist, aus seinem Pyrethrin, das er für identisch mit dem scharfen Stoffe des Spilantheskrautes hält, durch energische Einwirkung von alkoholischem Kali Piperidin erhalten zu haben.

Es erübrigte, das Spilanthol auch in dieser Beziehung noch genauer zu untersuchen.

Von verschiedenen Wegen, die ich einschlug, um einen stickstoffhaltigen Komplex aus dem Spilanthol abzuspalten, haben sich nur zwei als gangbar erwiesen, nämlich die von Buchheim selbst angewandte Methode der Einwirkung von alkoholischem Kali, und besser noch als diese, die Einwirkung von rauchender Salzsäure bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr.

Im ersten Falle erhitzte ich die Lösung von 1 Teil Spilanthol in 5 Teilen absoluten Alkohol mit 2 Teilen Aetzkali 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Von der mit Wasser verdünnten und mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Reaktionsmasse destillierte ich den Alkohol ab, filtrierte von kleinen Mengen abgeschiedenen Harzes ab und unterwarf dann das mit überschüssiger Kalilauge versetzte Filtrat der Destillation mit Wasserdampf; das stark alkalisch reagierende und ammoniakalisch riechende Destillat fing ich teils in reinem Wasser, teils in vorgelegter verdünnter Salzsäure auf.

Bei der Spaltung mittels Salzsäure löste ich 1 Teil Spilanthol in  $\frac{1}{2}$  Teil mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols, fügte 3 Teile rauchender Salzsäure hinzu und erhitze die Mischung 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 150°.

Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser verdünnt, auf dem Dampfbad die geringe Menge Alkohol verjagt, hierauf die saure Lösung von den harzigen Abscheidungen abfiltriert und gut mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die mit Natronlauge stark alkalisch gemachte wässrige Flüssigkeit unterwarf ich wie bei dem anderen Verfahren der Destillation mit Wasserdampf.

Das Resultat war bei beiden Methoden im wesentlichen das gleiche, die Ausbeute an Base bei der Salzsäurespaltung eine etwas bessere. Der Stickstoff wird bei der Spaltung sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung vollständig in Form der flüchtigen Base abgespalten. Die von dieser getrennten Spaltungsprodukte waren in allen Fällen stickstofffrei.

Aus dem mit Salzsäure möglichst genau neutralisiertem Destillat gewann ich das Hydrochlorat der Base in Gestalt einer kaum hygroskopischen farblosen Salzmasse, welche leicht durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether analysenrein erhalten werden konnte. Die Menge der abdestillierten Base betrug in zwei Fällen aus 3,0 resp. 10,0 g Spilanthol 1,12 resp. 3,50 g (als Hydrochlorat gewogen).

Da die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte identisch waren, ist eine gesonderte Beschreibung derselben überflüssig.

Die wässrige Lösung der freien Base roch ammoniakalisch, ähnlich wie Piperidin. Mit Silbernitrat gab sie einen schönen Silber Spiegel, Kupfersulfatlösung erzeugte einen blauen Niederschlag. Fehling'sche Lösung wurde weder in der Kälte noch in der Hitze reduziert.

Leider war mein Material nicht hinreichend, um die Siedepunktbestimmung der freien Base ausführen zu können.

Das sorgfältig, wie oben angegeben, gereinigte Hydrochlorat krystallisierte in feinen farblosen krystallwasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 163° (nicht korrigiert), war sehr leicht löslich in Wasser und Spiritus, fast unlöslich in Aether.

Reaktionen: In konzentrierter wässriger Lösung gab:

Quecksilberchlorid . . . . .	keine Reaktion
Pikrinsäure . . . . .	desgl.
Pikrinsaures Natrium . . . . .	desgl.
Jod-Jodkalium . . . . .	desgl.
Kaliumkadmiumjodid . . . . .	desgl.
Kaliumquecksilberjodid . . . . .	desgl.

Kaliumwismutjodid . . . . .	rote Prismen
Neßler's Reagens . . . . .	starken weißen Niederschlag
Millon's " . . . . .	desgl.
Ferrocyankali . . . . .	keine Reaktion
Platinchlorid . . . . .	nur in konzentrierter Lösung ein krystallinischer Niederschlag
Goldchlorid . . . . .	desgl.

Ein mit rauchender Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wurde nicht gefärbt, weder von der wässrigen Lösung, noch von den Dämpfen des Hydrochlorats.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgende Werte:

I. 0,1737 g gaben	0,1669 H <sub>2</sub> O, entsprechend	10,67 % H und
	0,2800 CO <sub>2</sub> , "	43,97 " C.
II. 0,1520 g gaben	0,1508 H <sub>2</sub> O, entsprechend	11,03 % H und
	0,2455 CO <sub>2</sub> , "	44,05 " C.
III. 0,1780 g gaben	0,1786 H <sub>2</sub> O, entsprechend	11,15 % H und
	0,2867 CO <sub>2</sub> , "	43,92 " C.
0,1299 g gaben bei 15° C. und 750 mm Barometerstand		14,45 mm N, entsprechend 13,01 % N.
0,1531 g gaben	0,1992 Ag Cl, entsprechend	32,17 % Cl.
0,1768 " " 0,2332 " "		32,61 " "

Das Platindoppelsalz der Base scheidet sich aus der stark konzentrierten wässrigen Lösung des Hydrochlorats auf Zusatz konzentrierter Platinchloridlösung in Form sehr charakteristischer hellgoldgelber sechsseitiger Tafeln ab. Da es in Wasser ziemlich löslich ist, müssen behufs Erzielung einer guten Ausbeute die jeweiligen Mutterlaugen der abgesaugten Krystalle längere Zeit im Exsiccator zur weiteren Krystallisation stehen gelassen werden. Aus wenig heißem Wasser kann das Doppelsalz umkrystallisiert werden.

Aus alkoholischer Lösung des Hydrochlorats scheiden sich auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid die gleichen sechsseitigen Tafeln des Doppelsalzes ab, das in Alkohol viel schwieriger als in Wasser löslich ist. Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ist wegen der erforderlichen großen Menge des Lösungsmittels und unvollständiger Wiederabscheidung der Verbindung aus der verdünnten Lösung nicht vorteilhaft. Ich habe mich davon überzeugt, daß das hier vorliegende Platindoppelsalz nicht wie das des Piperidins<sup>1)</sup> Krystall-Alkohol bindet.

Der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes liegt nach zahlreichen Bestimmungen konstant bei 232—235°. Bei 210° färben sich die Krystalle etwas dunkler, bei 233° tritt plötzliches Aufschäumen ein.

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. 237, 241.

Die Analysen des Salzes gaben folgende Werte:

I.	0,1800 g gaben	0,0677 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	4,18 % H und
		0,1157 CO <sub>2</sub> ,	"	17,53 % C.
II.	0,1437 g gaben	0,0634 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	4,90 % H und
		0,0915 CO <sub>2</sub> ,	"	17,36 % C.
III.	0,3372 g gaben	0,1316 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	4,34 % H und
		0,2159 CO <sub>2</sub> ,	"	17,47 % C.

0,1651 g gaben bei 14° C. und 749 mm Barometerstand 6,80 ccm N, entsprechend 4,83 % N.

0,1673 g gaben 0,2567 AgCl, entsprechend 37,94 % Cl.

0,2131 " " 0,0743 Pt, " 34,86 % Pt.

0,1338 " " 0,0470 " " 35,12 % "

Die Ergebnisse meiner Analysen, welche auf eine Base von der Formel C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N stimmen, sind in beifolgenden Tabellen den für Piperidin und Pyrrolidin berechneten Werte gegenübergestellt.

### I. Die Hydrochlorate

	des	des	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N·HCl	Gefunden:			Im Mittel
	Piperidin	Pyrrolidin		I.	II.	III.	
C	49,83 %	44,65 %	43,83 %	43,97 %	44,05 %	43,92 %	43,98 %
H	9,87 "	9,30 "	10,95 "	10,67 "	11,03 "	11,15 "	10,95 "
Cl	29,22 "	33,02 "	32,42 "	—	32,17 "	32,61 "	32,39 "
N	11,52 "	13,02 "	12,80 "	—	13,01 "	—	13,01 "

### II. Die Platindoppelsalze

	des	des	Berechnet für (C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N·HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden:			Im Mittel
	Piperidin	Pyrrolidin		I.	II.	III.	
C	20,68 %	17,39 %	17,26 %	17,53 %	17,36 %	17,47 %	17,45 %
H	4,13 "	3,62 "	4,31 "	4,18 "	4,90 "	4,34 "	4,47 "
Cl	36,72 "	38,58 "	38,30 "	—	37,94 "	—	37,94 "
Pt	33,62 "	35,32 "	35,07 "	34,86 "	35,12 "	—	34,99 "
N	4,83 "	5,07 "	5,03 "	—	4,83 "	—	4,83 "

In der Tabelle III folgt die Zusammenstellung der Schmelzpunkte.

### III. Die Schmelzpunkte

	des Piperidin	des Pyrrolidin	der Spilanthol-Base
Chlorhydrat . . . . .	237°	keine Angaben <sup>4)</sup>	163°
Platindoppelsalz . . . . .	198—200 <sup>1)</sup> 195—196 <sup>2)</sup>	190—200 <sup>5)</sup>	232—235°
Golddoppelsalz . . . . .	206 <sup>3)</sup>	206 <sup>6)</sup>	154—156°

1) Berl. Ber. 14, 1857.

2) Liebig's Ann. 237, 236.

3) Berl. Ber. 19, 782.

4) Berl. Ber. 20, 443.

5) Berl. Ber. 20, 2215.

6) Berl. Ber. 24, 3234.



Aus diesen Zahlen ist mit voller Sicherheit zu entnehmen, daß die aus dem Spilanthol entstehende Base weder Pyrrolidin noch Piperidin sein kann, und daß daher R. Buchheim's Annahme, daß die Schärfe des Spilanthols zur Gruppe des Piperins gehört, irrtümlich und unhaltbar ist.

Es war nun zu entscheiden, ob etwa die Spilanthesebase mit einer der bereits bekannten Basen der Formel  $C_4H_{11}N$  identisch ist.

Ich lasse nachstehend eine kurze Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Daten aus der Literatur folgen:

- I. n. Butylamin . . . . Chlorhydrat F. P. 195<sup>0 1)</sup>
- II. sec. Butylamin . . Keine Schmelzpunkte angegeben<sup>2)</sup>
- III. iso-Butylamin . . . Chlorhydrat F. P. 160<sup>0 3)</sup>  
Platindoppelsalz a) F. P. 200<sup>0</sup>, b) 225<sup>0 4)</sup>  
Golddoppelsalz F. P. 131—135<sup>0 5)</sup>
- IV. tertiär. Butylamin . Chlorhydrat F. P. 270—280<sup>0 6)</sup>
- V. Methylpropylamin . Platindoppelsalz F. P. 200<sup>0 7)</sup>
- VI. Diäthylamin . . . . Chlorhydrat F. P. 215—217<sup>0 8)</sup>

Wie ersichtlich, befindet sich auch unter diesen Verbindungen keine, welche mit der von mir gefundenen Base identifiziert werden könnte. Bei Isobutylamin kommen zwar die Schmelzpunkte des Hydrochlorats und des Platindoppelsalzes denjenigen der Spilanthesebase sehr nahe, doch weicht hier der Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes (131—135<sup>0</sup>) von dem der Spilanthesebase (154—156<sup>0</sup>) soweit ab, daß an die Identität kaum gedacht werden kann. Es muß daher weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, die Konstitution der neuen Base aufzuklären.

Meine Bemühungen, über die Zersetzungsprodukte Aufschluß zu erhalten, welche neben der im vorhergehenden charakterisierten Base bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder rauchender Salzsäure aus Spilanthol entstehen, haben nur sehr wenig Erfolg gehabt, einerseits weil die Versuche wegen der Kostbarkeit des Materials nur in kleinem Maßstabe angestellt werden konnten, andererseits weil offenbar die Zersetzung unter den eingehaltenen Bedingungen eine zu weitgehende war.

1) Liebig's Ann. 162, 3.

2) Berl. Ber. 26, 132; 7, 512; 7, 1289.

3) Liebig's Ann. 162, 3. Journ. f. prakt. Chemie [2] 64, 401. Chem. Zentralbl. 1902, 1, 23. Monatsh. f. Chem. 19, 524.

4) a) Berl. Ber. 25, 813. b) Journ. f. prakt. Chem. [2] 64, 401.

5) Berl. Ber. 32, 3226.

6) Liebig's Ann. 192, 56.

7) Berl. Ber. 29, 2112.

8) Liebig's Ann. 214, 275.

Der von der Lösung der Base getrennte Anteil der Reaktionsprodukte erwies sich als alkalilöslich. Aus der amorphen, stark gefärbten Masse konnte ich durch Säurefällung und Ausschütteln mit Aether nur kleine Mengen einer braunen mit kleinen Nadelchen durchsetzten Substanz darstellen, aus deren ammoniakalischer Lösung durch Fällung mit Silbernitrat und Baryumchlorid die entsprechenden Salze in gutem Aussehen und zur Silber- und Baryumbestimmung eben ausreichender Menge zu erhalten waren.

0,1584 g Silbersalz gaben 0,0507 Ag, entsprechend 32,00 % Ag.

0,1145 g Baryumsalz gaben 0,4405 BaSO<sub>4</sub> = 0,0259 Ba, entsprechend 22,62 % Ba.

Da mir die freie Säure nicht vorlag, kann ich natürlich nur vermutungsweise annehmen, daß es sich vielleicht um eine Fettsäure handelt. Die gefundenen Zahlen würden allenfalls einer Säure von der Formel C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> entsprechen.

Gefunden:	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> Ag:
Ag 32,00	32,23.

Gefunden:	Berechnet für (C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba:
Ba 22,62	23,18.

### Phytosterine.

Es wurde oben erwähnt, daß sich aus den ätherischen Spilanthes-extrakten nach Entfernung der Fette stets Krystalle von Phytosterin abschieden. Es war offenbar auch ein solcher Alkohol, den Walz in nicht ganz reinem Zustand isoliert und für den scharfen Bestandteil der Parakresse angesehen hat. Es ist ziemlich schwierig, die Krystalle von Spilanthol zu trennen und ganz rein darzustellen; sie können schon rein weiß sein und doch noch durch anhaftende Spuren von Spilanthol scharf schmecken. Ich bin zwei verschiedenen Körpern dieser Kategorie begegnet. Der eine schied sich regelmäßig aus den von Fett durch Verseifung befreiten Extrakten nach dem Ueberschichten mit absolutem Alkohol zunächst in großen rhombischen Platten ab. Nach dem Umkrystallisieren der abgesaugten Krystalle aus heißem Alkohol änderte sich die Krystallform; es schieden sich beim Erkalten der Lösung nicht Platten, sondern zu Büscheln vereinigte farblose Nadeln ab.

Während die Krystalle vor der Reinigung noch einen scharfen Geschmack hervorriefen, verloren sie diesen durch das Umkrystallisieren vollständig und erwiesen sich, nach Lassaigue untersucht, als stickstofffrei; der Schmelzpunkt war 132—133°. Die Vermutung, daß ein Phytosterin vorlag, wurde durch den Ausfall folgender Reaktionen bestätigt: Die Lösung der Krystalle in Chloroform nahm auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine schön rote Farbe

an; auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zur Lösung der Krystalle in Essigsäureanhydrid färbte sich diese intensiv rot, das allmählich in Blau und zuletzt in Grün übergang (Liebermann'sche Reaktion).

Außer diesem habe ich, allerdings nur einmal und zwar bei der Verarbeitung eines vorher durch Wasserdampfdestillation vom ätherischen Oele befreiten Extraktes einen anderen krystallisierten Körper beobachtet, dessen hoher Schmelzpunkt zunächst nicht für Phytosterin sprach; er hatte sich aus dem wiederholt mit Petroläther behandelten Extrakt in farblosen Nadeln abgeschieden, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin bei 175—178° schmolzen. Trotzdem gehört die Substanz nach ihren Reaktionen und ihrer elementaren Zusammensetzung der Cholesteringruppe an. Ihre Chloroformlösung nahm auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure Rotfärbung und Fluoreszenz an und auch die Liebermann'sche Reaktion mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure verlief wie bei Cholesterin. In Chloroformlösung (1,506%) wurde Rechtsdrehung ( $\alpha + 1,6$ ) konstatiert.

Die Analyse ergab:

0,1509 g gaben	0,1592 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	11,72 % H und
	0,4626 CO <sub>2</sub> ,	„	83,60 „ C.
	Gefunden:	Berechnet für	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O:
	C 83,60		83,87
	H 11,72		11,82.

Das Fett von *Spilanthes oleracea* besteht größtenteils aus Estern der Cerotinsäure. Durch Zerlegung der Verseifungsprodukte mit Mineralsäuren ließ sich diese Fettsäure leicht darstellen und durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol reinigen; ihr Schmelzpunkt war 78°.

0,2340 g gaben	0,0279 H <sub>2</sub> O,	entsprechend	13,24 % H und
	0,6755 CO <sub>2</sub> ,	„	78,73 „ C.
	Gefunden:	Berechnet für	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub> :
	C 78,73		78,80
	H 13,34		13,13.

Bei der Analyse des Baryum- und Silbersalzes gaben:

I. 0,1730 g Baryumsalz 0,0436 g BaSO<sub>4</sub> = 0,0256 Ba, entsprechend 14,78 % Ba.

	Gefunden:	Berechnet für	(C <sub>26</sub> H <sub>51</sub> O <sub>2</sub> )Ba:
	Ba 14,78		14,79.

II. 0,3836 g Silbersalz 0,0816 Ag, entsprechend 21,27 % Ag.

	Berechnet für	C <sub>26</sub> H <sub>51</sub> O <sub>2</sub> Ag:
		Ag 21,47.

Ich habe nicht versäumt, das bereits mit Aether erschöpfte Spilantheskraut auch noch mit Alkohol zu extrahieren und das alkoholische Extrakt zu untersuchen. Es bestand vorwiegend aus indifferenten Pflanzenstoffen, deren genauere Untersuchung kein Interesse bot und enthielt daneben nicht unbeträchtliche Mengen von Cholin, das ich in der oft beschriebenen Weise durch Darstellung und Analyse des Platindoppelsalzes identifizierte.

0,1362 g gaben 0,044 Pt, entsprechend 32,03 % Pt.

Berechnet für  $(C_{11}H_{14}NO \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$ :

Pt 31,65.

Endlich habe ich noch festgestellt, daß Spilantheskraut ziemlich viel Kaliumnitrat enthält.

Wie bereits erwähnt, identifiziert Buchheim das Spilanthol mit dem Pyrethrin. Bei einem kleinen Versuche, die Eigenschaften des unreinen Spilanthols mit dem des Pyrethrin zu vergleichen, fand ich, daß auch das ätherische Extrakt von *Radix Pyrethri* ein durch Dampfdestillation isolierbares ätherisches Oel enthält. Dasselbe besaß ähnliche Eigenschaften wie das Rohöl des Spilanthes, war von scharfem Geschmacke und schwach stickstoffhaltig. Leider waren die gewonnenen Mengen zu gering, um weitere Vergleiche anstellen zu können.

---

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität  
Leipzig.

## Ueber die chemischen Bestandteile von *Globularia Alypum*.

Von Dr. Rudolf Tiemann.

(Eingegangen den 3. VI. 1903).

Die Blätter der *Globularia Alypum* L., Globulariaceae, waren früher in den Ländern Südeuropas als *Folia Alypi* officinell und als Purgans oder Emeticum in medizinischer Verwendung. In Frankreich ist die Pflanze unter dem Namen Globulaire Turbith, Séné de Provence, Herbe terrible bekannt und scheint dort als Abführmittel häufig gebraucht zu sein. Sie gehört der südeuropäischen Flora an. In neuerer Zeit ist die Aufmerksamkeit des ärztlichen Publikums von neuem auf die Droge gelenkt worden durch verschiedene günstige Berichte von französischen Aerzten über den Gebrauch von *Globularia-*