

werden. Die störenden Verunreinigungen sind hierbei von der Analyse ausgeschlossen, da sie im unlöslichen Bodensatz verbleiben.

Was die Reaktion selbst anbelangt, so kann dieselbe ein sehr bequemes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoffgas im kleinen abgeben. Man braucht zu diesem Zwecke nur ein in äquivalenten Verhältnissen dargestelltes Gemisch von Barymsuperoxyd und Ferricyankalium mit kaltem Wasser zu übergießen, um sofort eine Entwicklung von Sauerstoffgas herbeizuführen. Dieselbe ist anfangs sehr stürmisch, wird aber alsbald schwächer; man erhält so innerhalb weniger Minuten die berechnete Quantität Sauerstoff. Ich erhielt z. B. aus 6,58 g rotem Blutlaugensalz und 2,3 g ca. 75prozentigem Barymsuperoxyd gegen 240 ccm Sauerstoff bei 15° C., während sich für diese Temperatur und einen Barometerstand von 760 mm theoretisch 236 ccm berechnen.

---

## Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

### 25. Über die Bestandteile der Wurzel von *Scopolia atropoides*.

Von Ernst Schmidt.

(Zweite Mitteilung.)<sup>1</sup>

(Eingegangen den 12. II. 1890.)

Im Anschluß an die Untersuchungen von Herrn C. Siebert<sup>2</sup> über die Bestandteile der Wurzel von *Scopolia atropoides*, über deren Resultate ich bereits auf den Naturforscherversammlungen zu Köln (1888) und zu Heidelberg (1889) berichtete, hat Herr W. R. Dunstan<sup>3</sup> vor kurzem eine pharmakognostisch-chemische Arbeit über den gleichen Gegenstand publiziert, in welcher die Beobachtungen Siebert's über das reichliche Vorkommen von Hyoscyamin in dieser Droge bestätigt werden. Herr Dunstan, welcher den bisher für diese Pflanze gebräuchlichen Namen „*Scopolia atropoides*“ in „*Scopolia carniolica*“ um-

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschrift 1890, p. 139.

<sup>2</sup> Ibidem.

<sup>3</sup> Pharm. Journ. and Transact., Dez. 1889, p. 461.

wandelt, vermochte jedoch ebensowenig wie Herr Siebert aus dieser Droge Hyoscin in reinem Zustande zu isolieren.

Zur Ergänzung dieser beiden Arbeiten scheint es mir daher angezeigt zu sein, einen Teil der Beobachtungen mitzuteilen, welche ich im weiteren Verfolg der Siebert'schen Untersuchungen, einestheils bei der Verarbeitung einer aus Ungarn stammenden Scopoliawurzel, andererseits bei der Prüfung von Materialien machte, die mir vor einiger Zeit von Herrn C. J. Bender in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurden. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Bender für diese Liberalität, mit welcher er meine Studien förderte, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

### I. Mydriatica.

Bei dieser erneuten Untersuchung der Wurzel von *Scopolia atropoides* habe ich als hauptsächlich, mydriatisch wirkenden Bestandteil derselben ebenfalls nur Hyoscyamin isoliert; Atropin konnte dagegen nur in sehr geringer Menge, und zwar lediglich aus den letzten Mutterlaugen der Golddoppelsalze gewonnen werden. Die Isolierung dieser Basen gelangte in der früher beschriebenen<sup>1</sup> Weise zur Ausführung, die Trennung und Charakterisierung derselben geschah durch Überführung der Alkaloide in ihre Golddoppelsalze.

Aus den ersten Anteilen der Fällungen, welche durch Goldchlorid in den salzsauren Lösungen dieser Alkaloide resultierten, konnte durch wiederholte Umkrystallisation eine sehr geringe Menge eines Golddoppelsalzes isoliert werden, welches in seinen Eigenschaften mit dem übereinstimmt, welches Ladenburg als Hyoscingoldchlorid beschreibt. Dasselbe bildete schön gelbe, mäßig glänzende, kleine Nadeln, welche bei 198 bis 199° unter starkem Aufschäumen schmolzen.

Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab folgende Zahlen: 0,170 g lieferten 0,2005 g CO<sub>2</sub>, 0,054 g H<sub>2</sub>O und 0,0526 g Au.

Gefunden :		Berechnet für
		C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>8</sub> .HCl + AuCl <sub>3</sub> :
C	32,13	32,48
H	3,53	3,82
Au	30,94	31,23.

Zu weiteren Untersuchungen reichte die geringe Menge des isolierten Golddoppelsalzes nicht aus.

<sup>1</sup> Diese Zeitschrift 1890, p. 139.

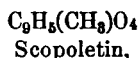
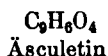
Das Vorkommen von Hyoscyamin (0,32 Proz.) und von Hyoscin (0,03 Proz.) in der Wurzel von *Scopolia atropoides* ist bereits früher von Herrn C. J. Bender bei der fabrikmässigen Verarbeitung dieser Wurzel konstatiert, wie mir derselbe freundlichst mitteilte. Die mir bei dieser Gelegenheit als krystallisiertes Hyoscin in kompakten, gut ausgebildeten Krystallen übermittelte Base scheint jedoch ein anderes Alkaloid zu sein, wenigstens weisen die Analysen, welche von der freien Base und von den in stark glänzenden, sehr schwer löslichen, bei 215° C schmelzenden Nadeln oder Blättchen krystallisierenden Golddoppelsalze ausgeführt wurden, entschieden darauf hin. Die Untersuchung dieser Base ist jedoch noch nicht vollständig zum Abschlufs gelangt, und verweise ich daher, mir ausführliche Mitteilungen vorbehaltend, zunächst nur auf die bezügliche Publikation in der „Apotheker-Zeitung“ (1890, p. 186).

## II. Scopoletin.

Sowohl Eykman<sup>1</sup> als auch H. Henschke<sup>2</sup>, welcher die Identität des Schillerstoffes der *Scopolia japonica* mit der Kunz'schen Chrysatropasäure des Belladonnaextraktes<sup>3</sup> konstatierte, sprachen die Vermutung aus, dafs dieser, durch eine starke Fluoreszenz seiner Lösungen ausgezeichnete Körper als Methyl-Äsculetin anzusprechen sei.

Das Vorkommen dieser eigentümlichen Verbindung ist nicht nur auf die *Scopolia japonica* und die *Atropa Belladonna* beschränkt, vielmehr findet sich dieselbe, wie die Untersuchungen, welche ich im hiesigen Laboratorium über das Auftreten mydriatisch wirkender Alkaloide im Pflanzenreiche ausführen liefs und noch ausführen lasse, lehren, als Spaltungsprodukt noch in einer gröfseren Zahl von Solanaceen vor. In Erwägung der immerhin bemerkenswerten Verbreitung des Scopoletins gerade in letzterer Pflanzenfamilie schien es mir nicht ohne Interesse zu sein, die von Eykman und von Henschke (l. c.) über die chemische Natur dieser Verbindung ausgesprochene Vermutung durch weitere Versuche auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Unter der Annahme, dafs das Scopoletin nur der Methyläther des Äsculetins ist:



<sup>1</sup> Phytochem. Notizen über japanische Pflanzen.

<sup>2</sup> Diese Zeitschrift 1888.

<sup>3</sup> Ibidem 1885, 728.

musste sich einestheils der Nachweis des Vorhandenseins einer Methoxylgruppe:  $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ , im Scopoletin führen, andererseits sich auch eine Überführung von Scopoletin in Äsculetin bewirken lassen. Die bezüglichlichen Versuche, bei denen ich durch Herrn Apotheker Dr. F. Schmidt in dankenswerter Weise unterstützt wurde, haben in der That die Richtigkeit dieser Erwägungen bewiesen. Das Scopoletin ist somit hierdurch als Methyl-Äsculetin charakterisiert.

Während ich mit der Ausführung dieser Versuche beschäftigt war, erschien eine den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit von Djuntaro Takahashi<sup>1</sup>, in welcher die Identität des Scopoletins mit Methyl-Äsculetin dadurch bewiesen wird, daß sich dasselbe durch Methylierung in Dimethyl-Äsculetin überführen läßt, eine Verbindung, die identisch ist mit dem Dimethyl-Äsculetin, welches F. Tiemann und W. Will<sup>2</sup> durch Einwirkung von Jodmethyl auf Äsculetin darstellten. Da dieser Weg ein wesentlich anderer ist als der, welchen ich zur Identifizierung von Scopoletin mit Methyl-Äsculetin einschlug, so dürften die im nachstehenden beschriebenen Versuche kaum an Interesse verlieren, um so mehr, als dieselben bereits im wesentlichen zum Abschlufs gekommen waren, als die von Herrn Takahashi zur Publikation gelangten.

Ein Theil des zu diesen Versuchen verwendeten Scopoletins war von mir selbst aus *Scopolia japonica* und *Scopolia atropoides* isoliert worden, einen weiteren, ebenfalls aus *Scopolia atropoides* dargestellten Teil dieser Verbindung verdanke ich in nahezu chemischer Reinheit der Liberalität von Herrn C. J. Bender. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Scopoletin stimmte in allen seinen Eigenschaften mit den bezüglichlichen Angaben von Eykman, Henschke und Kunz (l. c.) überein. Den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 199 bis 200° C. (unkorr.) Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen: 0,205 g Substanz lieferten 0,466 g  $\text{CO}_2$  und 0,0762 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden:	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ :
C 62,29	62,50
H 4,13	4,16.

Die nach der Zeisel'schen Methode<sup>3</sup> (durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Überführen des gebildeten Jodmethyls in Jodsilber

<sup>1</sup> Chem. Centralbl. 1888, 1364.

<sup>2</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2076.

<sup>3</sup> Monatsh. für Chemie VI.

durch alkoholische Silbernitratlösung) von Herrn F. Schmidt ausgeführten Methoxylbestimmungen ergaben, daß in dem Scopoletin in der That nur eine Methoxylgruppe vorhanden ist:

1.	0,2804 g Substanz	ergaben	0,3345 g AgJ
2.	0,2329 g „	„	0,2817 g „
Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{10}H_8O_4$ :
O. CH <sub>3</sub>	15,73	15,94	16,14.

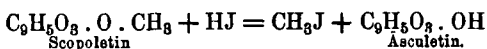
Zur Isolierung des bei der Behandlung des Scopoletins mit Jodwasserstoffsäure eventuell gebildeten Äsculetins wurde der bei obigen Methoxylbestimmungen restierende Destillationsrückstand, im Verein mit dem Reaktionsprodukte, welches aus einer größeren Menge Scopoletins unter den gleichen Bedingungen resultierte, zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand wiederholt mit kleinen Mengen wässriger, schwefeliger Säure gewaschen und hierauf in siedendem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst. Die hierdurch erzielte Lösung wurde sodann mit einer kleinen Menge Bleiacetatlösung versetzt, der entstandene geringe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat, nach abermaligem Zusatz von etwas Bleiacetatlösung, heiß mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das entbleite, nahezu entfärbte Filtrat lieferte nach dem Eindampfen glänzende, bläsgelb gefärbte Krystalle, welche durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser leicht weiter zu reinigen waren. Es resultierten auf diese Weise fast farblose, stark glänzende Nadeln oder Blättchen, welche in dem Äußeren, in den Reaktionen und in der Zusammensetzung mit Äsculetin übereinstimmten. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag ebenso wie der des als Vergleichsobjekt benutzten Äsculetins etwas oberhalb 250° C.

Die Analysen, welche Herr F. Schmidt von dieser Verbindung ausführte, ergaben folgende Zahlen:

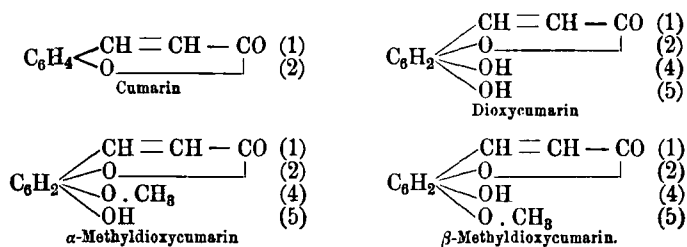
1. 0,200 g der bei 100° getrockneten Verbindung lieferten 0,4476 g CO<sub>2</sub> und 0,0610 g H<sub>2</sub>O.
2. 0,2632 g lieferten 0,5891 g CO<sub>2</sub> und 0,0803 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_9H_6O_4$ :
C	61,03	61,04	60,67
H	3,38	3,38	3,37.

Aus diesem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure geht somit hervor, daß das Scopoletin als Methyläsculetin anzusprechen ist:



Da das von Tiemann und Will (l. c.) durch direkte Methylierung von Äsculetin dargestellte Methyläsculetin schon bei 184° C., das Scopoletin erst bei 199 bis 200° C. schmilzt, so ist anzunehmen, daß das eine als  $\alpha$ -, das andere als  $\beta$ -Methyläsculetin, bezüglich das eine als  $\alpha$ -, das andere als  $\beta$ -Methyldioxyecumarin anzusehen ist:



Welches von den beiden Methyläsculetinen als die  $\alpha$ -, bezüglich als die  $\beta$ -Verbindung anzusprechen ist, muß allerdings zunächst dahingestellt bleiben.

Das Scopoletin ist, wie schon Eykman nachgewiesen hat, in den betreffenden Drogen nicht oder nur zum geringen Teil als solches vorhanden, sondern tritt erst als Spaltungsprodukt eines mit dem Namen Scopolin belegten Glykosids auf. Ob letztere Verbindung, entsprechend dem als Methyläsculetin erkannten Scopoletin, als Methyläsculin aufzufassen ist, muß ich ebenfalls zunächst dahingestellt sein lassen, da ich diese Verbindung bisher nicht in ausreichender Menge in Händen hatte. Die von Eykman (l. c.) für das Scopolin ermittelten analytischen Daten dürften mit dieser Vermutung nicht im Widerspruch stehen.

Eykman fand	Berechnet für Methyläsculin
im Mittel:	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ :
C 50,55	50,56
H 5,38	4,50

### III. Phytosterin.

Herr Dunstan (l. c.) bezeichnet es als auffallend, daß H. Henschke die Gegenwart von Phytosterin in der Wurzel von *Scopolia japonica* nicht nachwies. Es findet dies dadurch eine einfache Erklärung, daß

wir seiner Zeit keine Veranlassung hatten, speziell auf diesen, wohl in allen pflanzlichen Fetten in geringer Menge vorkommenden Körper zu prüfen. Nachdem jedoch durch Herrn W. Kerstein ein etwas beträchtlicheres Vorkommen von Phytosterin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* und durch Herrn Ch. Stubbe in der Wurzel von *Berberis aquifolium* im hiesigen Laboratorium konstatiert worden war, habe ich beiläufig auch die Fette der Wurzeln von *Scopolia japonica*, *Scopolia atropoides* und von *Atropa Belladonna* nach dieser Richtung hin untersucht. Wie zu erwarten war, hat sich auch hier nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren<sup>1</sup> ein cholesterinartiger Körper ohne Schwierigkeiten isolieren lassen, der, soweit dies durch die Krystallform, die Löslichkeitsverhältnisse, durch den Schmelzpunkt (133 bis 134° C.), durch die Reaktionen und durch die Analyse konstatiert werden konnte, mit Phytosterin identisch ist.

---

## 26. Über Papaveraceenalkaloide.

(Dritte Mitteilung von Ernst Schmidt.)<sup>2</sup>

### Über die Alkaloide von *Chelidonium majus*.

Von Dr. F. Selle.

(Eingegangen den 2. I. 1890.)

Von den Alkaloiden der Wurzel und des Krautes von *Chelidonium majus* sind bisher nur zwei isoliert worden, das Chelidonin und das Chelerythrin. Von diesen Basen ist die erstere von A. Henschke<sup>3</sup> näher charakterisiert worden, während die Untersuchung der zweiten, mit welcher sich Herr G. Koenig beschäftigt, erst ihrem Abschluss entgegengeht.

Chelidonin und Chelerythrin sind jedoch nicht die beiden einzigen Alkaloide, welche in der Chelidoniumwurzel vorkommen. E. Schmidt<sup>4</sup> gibt bereits an, daß ihm von der Firma E. Merck in Darmstadt nicht weniger als drei neue Basen, welche bei dem Fabrikbetriebe aus dieser Pflanze gewonnen waren, zur Untersuchung zugegangen seien. Obschon

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschrift 1890, p. 73.

<sup>2</sup> Vergl. diese Zeitschrift 1888, 623 und 1890, 5. 96.

<sup>3</sup> Diese Zeitschrift 1888, 624.

<sup>4</sup> Ibidem.