den Jodiden, aber gemischt oder verbunden mit Jodmagnesium erhalten worden waren. Diese organischen Magnesiumverbindungen sind merkwürdiger Weise *festе, nicht flüchtige* Stoffe.

Es wurde aber durch besondere Beobachtungen festgestellt, daß Cadmiumdimethyl in einer Kältemischung aus Eis und Salz und die Verbindungen des Zinks und des Quecksilbers mit den Alkoholradicalen in fester Kohlensäure erstarren, also ebenfalls fest erhalten werden können.

Zur Kenntniss der Alkaloïde der Belladonna; von O. Hesse.

(Eingelaufen den 11. October 1890.)

Die Untersuchung des Rohatropins, welches aus einer Belladonnawurzel erhalten worden war, gab mir Veranlassung, mich mit den Alkaloïden der Belladonna oder Tollkirsche näher zu befassen, was dann zur Auffindung eines neuen Alkaloïdes führte. Dasselbe habe ich *Atropamin* genannt, wie aus einer Notiz ersichtlich ist, welche ich über diesen Gegenstand in der Pharmaceutischen Zeitung **35**, 471 bekannt gab.

Bevor ich auf dieses Alkaloïd hier näher eingehe, möge es mir erlaubt sein, die Geschichte der Basen kurz zu berühren, welche in der *Atropa Belladonna* bisher aufgefunden wurden oder in derselben vorkommen sollen.

Bekanntlich galt bis vor etwa 30 Jahren als einziges Alkaloïd der Belladonna das *Atropin*, welches 1831 Mein *)

*) Diese Annalen **6**, 67.

aus der betreffenden Wurzel und später (1833) unabhängig davon Geiger und Hesse*) aus dem Kraute der Tollkirsche und dem daraus bereiteten Extracte abschieden. Aus der Belladonnawurzel erhielten Geiger und Hesse zwar ebenfalls ein Alkaloid, allein dasselbe war amorph und es muß heute dahin gestellt bleiben, ob dasselbe Atropin war, wenigstens in der Hauptsache, wenngleich diese Chemiker an demselben mydriatische Wirkung constatiren konnten. Es wäre nämlich nicht ausgeschlossen, daß dasselbe zu nicht geringem Theil aus *Belladonnin* bestand, das Hübschmann**) 1858 neben Atropin aus einer Belladonnawurzel gewinnen konnte, oder endlich aus Hyoscyamin.

Wie neuestens Will***) berichtete, soll die Belladonnawurzel ja überhaupt kein Atropin enthalten, indem derselbe angiebt, daß auf Grund ausgedehnter fabrikatorischer Erfahrungen aus einer richtig behandelten und gut conservirten Belladonnawurzel nur Hyoscyamin erhältlich sei, das leicht in Atropin übergeführt werden könne.

Bender†), welcher offenbar diese ausgedehnten Erfahrungen machte, läßt das Belladonnin unerwähnt und da Kraut††) vermuthete, dasselbe sei „amorphes Atropin“, so könnte hieraus wohl geschlossen werden, daß das Belladonnin oder *Belladonnin*, wie dieser Name irrthümlich meist geschrieben wird, unter anderen Bedingungen entstehe, als denen, welche bei der Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin stattfinden, die bekanntlich entgegen einer reclamenartigen Mittheilung einer Firma zuerst von E. Schmidt†††) beobachtet wurde.

*) Diese Annalen **5**, 43; **6**, 44.

**) Schweizerische Zeitschrift für Pharmacie 1858, 123.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1719.

†) Chemiker-Zeitung **11**, Nr. 49.

††) Gmelin's Handbuch der Chemie **7**, 1358.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1829.

Dafs übrigens die Belladonnawurzel auch Hyoscyamin enthalte, haben früher schon *Ladenburg* *) und *Schmidt* **) dargestellt.

Was das Belladonnin betrifft, so scheint dasselbe häufiger aus der Belladonnawurzel erhältlich zu sein, als man nach obigem vermuthen könnte. Insbesondere hat sich die Firma *Gehe & Co.* ***) in Dresden mit der Darstellung dieses Alkaloïds befaßt, ohne dafs es derselben gelungen wäre, die Einführung dieser amorphen Substanz in den Handel von einem grofsen Erfolg begleitet zu sehen, obgleich *Chalybäus* †) gefunden haben wollte, dafs dasselbe ganz ähnlich wirke wie Atropin. Da sich das Belladonnin entgegen dem Atropin und Hyoscyamin beim Kochen mit Barytwasser erst nach längerer Zeit verändert, so glaubten *Kraut* und *Merling*, sowie *Ladenburg* und *Roth* in diesem Verhalten einen Fingerzeig gefunden zu haben, um ein wenigstens nahezu reines Präparat zu gewinnen. *Kraut* ††) stellte dann für das so gereinigte Alkaloïd anfänglich die Formel $C_{18}H_{25}NO_4$, später $C_{17}H_{23}NO_3$ auf, *Merling* †††) für die bei 100 bis 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Base $C_{17}H_{21}NO_2$ und für die in ihren Salzen enthaltene $C_{17}H_{23}NO_3$, während *Ladenburg* und *Roth* *) dafür auf Grund der Zersetzung derselben durch Alkali $C_{17}H_{23}NO_4$ annahmen.

Bezüglich des *Oxytropins*, das *Ladenburg* und *Roth* bei dieser Zersetzung gewonnen haben wollten, zeigte freilich *Merling*, dafs beim Kochen des Rohbelladonnins von der-

*) Diese Annalen **206**, 289.

) Dasselbst **206, 216.

***) *Gehe's Drogenbericht*, April 1872.

†) *Archiv für Pharmacie* **150**, 268.

††) Diese Annalen **148**, 236; *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **13**, 165.

†††) *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **13**, 381.

*) Dasselbst **13**, 152.

selben Provenienz mit Barytwasser keineswegs Oxytropin erhalten werde, sondern im wesentlichen ein Isomeres zu Tropin und Pseudotropin. Das davon differirende Resultat von Ladenburg und Roth erklärt Merling damit, dafs diese Chemiker das Platinsalz der betreffenden Base, welches zur Aufstellung der Formel $C_8H_{15}NO_4$ diene, nicht genügend entwässert hätten. Dafs das Vorkommen dieses flüchtigen Alkaloids in dem Rohbelladonnin sonst nichts mit der Sache gemein habe, läfst Merling deutlich durchblicken.

Neuerdings glaubt zwar Schmidt*) eine Erklärung für das Auftreten des vermeintlichen Oxytropins unter den Zersetzungsproducten, welche Ladenburg und Roth bei der Einwirkung von Alkali auf Rohbelladonnin erhielten, geben zu können, indem derselbe anführt, dafs Schütte in der Atropa Belladonna Spuren eines anscheinend nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzten Alkaloids auffand; allein wenn berücksichtigt werden will, dafs bei fraglicher Zersetzung Atropasäure entsteht, so sollte denn das basische Zersetzungsproduct wohl nach der Formel $C_8H_{13}NO_3$ zusammengesetzt sein, vorausgesetzt, dafs die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ für dieses neue, von Bender anfangs für Hyoscin gehaltene, dann unpassend Scopolin genannte Alkaloid zutrifft. Uebrigens hat vordem Dürkopf**) in Uebereinstimmung mit Merling schon dargethan, dafs aus Rohbelladonnin kein Oxytropin erhalten werde; das Rohbelladonnin selbst soll ein Gemenge sein von Belladonnin im engeren Sinne, von Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, sowie von deren Zersetzungsproducten Tropin, Pseudotropin und Tropasäure. Das Vorkommen von Hyoscin im Rohbelladonnin soll nach Dürkopf das Vorhandensein des Pseudotropins in dessen Zersetzungsproducten erklären lassen und wird nun von ihm

*) Apotheker-Zeitung 1890, Nr. 30.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 3183.

als sicher angenommen, daß die von Ladenburg und Roth, sowie von Merling erhaltene flüchtige Base mit Pseudotropin identisch sei. Auszusetzen wäre an dieser Identitätserklärung nur, daß das Platinsalz der fraglichen, von Merling erhaltenen Base in Prismen krystallisirt war und 4,89 pC. Krystallwasser enthielt, während das Pseudotropinplatinsalz keine Prismen bildet und auch kein Krystallwasser enthält. In jedem Falle wäre hiernach das Oxytropin als Zersetzungsproduct des Belladonnins aufzugeben. Damit stimmen auch meine Versuche; nur werde ich zeigen, daß aus dem Belladonnin bei seiner Zersetzung mit Barytwasser anstatt des von Merling behaupteten Tropins *Pseudotropin* entsteht.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Atropin erhielt Pesci*) das Apotropin $C_{17}H_{21}NO_2$, welches also dieselbe Formel hat, die Merling dem bei 110° getrockneten Belladonnin giebt. Dasselbe liefert aber bei der Spaltung mit Barytwasser neben Atropasäure, resp. α -Isatropasäure, als basisches Product *Tropin*.

Atropamin.

Die Darstellung des Atropamins läßt sich sehr leicht ausführen; man hat nur nöthig, die in der Mutterlauge des Atropins enthaltenen Alkaloide in Essigsäure zu lösen und diese Lösung bis zur entstehenden milchigen Trübung mit Kochsalz zu vermischen, worauf salzsaures Atropamin krystallisirt. Ist das Rohalkaloïd, das unmittelbar gewonnen wurde, sehr reich an Atropamin, wie bisweilen bei dem aus Belladonnawurzel erhaltenen der Fall ist, so empfiehlt sich, ohne daß vorher das Atropin abzuscheiden wäre, diese Ausscheidung durch Kochsalz sofort in der essigsauren Lösung der Gesamtalkaloide vorzunehmen. Das in beiden Fällen er-

*) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. 3, 481.

haltene Chlorhydrat wird dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt. In der Regel genügt schon eine einmalige Krystallisation.

Um aus dem Chlorhydrat das Alkaloid für sich zu erhalten, wird dasselbe mit verdünntem Ammoniak und Aether geschüttelt, die ätherische Lösung von der Unterlage getrennt, diese Lösung nochmals mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, um einen kleinen aber hartnäckig zurückgehaltenen Rest von Salzsäure zu beseitigen, dann noch mit Wasser gewaschen und nun im Exsiccator verdunsten gelassen. Dabei bleibt das Alkaloid als ein farbloser Firnifs zurück, der selbst beim längeren Verweilen im Exsiccator nicht soweit fest wird, daſs derselbe zerrieben werden kann. Gegen 60° bildet das Atropamin eine leicht bewegliche geruchlose wasserhelle Flüssigkeit, die wenn vollkommen trocken, weder bei dieser Temperatur noch bei 100° einen Verlust, noch sonst eine Veränderung erleidet und nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_2$ zusammengesetzt ist :

0,2573 g der anfänglich auf 60°, dann auf 100° erhitzten Substanz, wobei kein Verlust stattfand, gaben 0,7115 CO_2 und 0,1825 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_2$	Gefunden
C	75,27	75,41
H	7,74	7,88.

Das Atropamin löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol, wenig in Petroleumbenzin, Petroläther und in Wasser und verursacht in alkoholischer Lösung keine Ablenkung der Polarisationssebene. Seine alkoholische Lösung schmeckt bitter, läßt Phenolphthaleinpapier unverändert, bläut dagegen rothes Lackmuspapier und ist fähig, die Säuren zu neutralisiren. Aus seinen Auflösungen in verdünnten wässrigen Säuren wird es durch Kali- oder Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak oder Barytwasser ölig gefällt. Alle Versuche, es

in krystallisirter Form zu erhalten, blieben erfolglos. Dagegen bildet es mit den Säuren zum Theil sehr leicht krystallisirende Salze, so namentlich mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure.

Das Atropamin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure farblos; beim Erwärmen färbt sich diese Lösung gelblich. Kaliumpermanganatlösung wird reducirt, ohne daß sich irgend welcher Geruch dabei bemerklich macht.

Salze des Atropamins.

Die Salze des Atropamins krystallisiren meist recht gut, verändern sich indeß sehr leicht, wenn sie mit Mineralsäuren befeuchtet dem Sonnenlicht oder der Wärme ausgesetzt werden, indem hierbei das Atropamin zunächst in Belladonnin übergeht.

Salzsaures Atropamin. Dasselbe bildet schöne farblose atlasglänzende wasserfreie Blättchen, welche bei 236° schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser, wobei die Lösung schäumt, sehr wenig in Alkohol oder Aceton, nicht in Aether, sehr schwer in mit Kochsalz gesättigtem Wasser und in starker Salzsäure. In mäßig verdünnter, schwach erwärmter Salzsäure löst es sich ziemlich gut, jedoch unter Aufschäumen. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Eintragen von Kochsalz fast ganz gefällt. In zweiprocentiger wässriger Lösung zeigt es keine Ablenkung der Polarisationssebene. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{21}NO_3.HCl$.

0,251 g lufttrockener Substanz gaben 0,612 CO_2 und 0,1615 H_2O .

0,378 " " " " 0,1815 Ag.Cl

	Berechnet	Gefunden
C	66,31	66,49
H	7,15	7,14
Cl	11,54	11,89.

Das *Chloroplatinat*, durch Fällen der wässerigen Lösung mit Platinchlorid erhalten, bildet kleine, röthlichgelbe Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser lösen und kein Krystallwasser enthalten.

0,357 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.0747 Pt.

	Berechnet für (C ₁₇ H ₂₁ NO ₂) ₂ , PtCl ₆ H ₂	Gefunden
Pt	20,45	20,92.

Das *Chloroaurat*, beim Vermischen der sehr schwach erwärmten wässerigen Lösung mit Goldchlorid entstehend, fällt als flockiger gelber Niederschlag nieder, welcher sich jedoch rasch in kleine glänzende Blättchen umsetzt, die bei 112° schmelzen. Es enthält kein Krystallwasser und ist nach C₁₇H₂₁NO₂, AuCl₄H zusammengesetzt.

0,511 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,165 An.

	Berechnet	Gefunden
Au	32,24	32,28

Das *Quecksilberchloridsalz* entsteht beim Vermischen der schwach erwärmten mäßig concentrirten wässerigen Chlorhydratlösung mit Sublimatlösung und scheidet sich nach vorheriger milchiger Trübung der Lösung in prächtigen atlasglänzenden farblosen Blättchen aus, welche sich ziemlich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser lösen.

Bromwasserstoffsäures Atropamin, aus der essigsäuren Lösung des Alkaloïds durch Bromkalium zu fällen, krystallisirt in farblosen wasserfreien bei 230° schmelzenden Blättchen, welche sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser lösen, schwer in Bromwasserstoffsäure und Bromkaliumlösung.

0,2863 g Substanz gaben 0,1535 AgBr.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₁ NO ₂ , HBr	Gefunden
Br	22,72	22,81.

Jodwasserstoffsäures Atropamin scheidet sich in grossen flächenreichen Krystallen ab, wenn die wässerige Lösung des

Chlorhydrats mit wenig Jodkaliumsolution vermischt wird. Mit Kaliumquecksilberjodid giebt dessen wässerige verdünnte Lösung einen weissen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag von *jodwasserstoffsaurem Atropamin-Quecksilberjodid*, welcher sich sehr schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser löst.

Sulfocyanwasserstoffsaures Atropamin wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats von Rhodankalium als ein farbloses Oel gefällt, das sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser und in Rhodankaliumsolution löst.

Salpetersaures Atropamin bildet atlasglänzende farblose Krystallblätter, die sich in verdünnter Salpetersäure schwerer als in reinem Wasser lösen.

Schwefelsaures Atropamin, neutrales, durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Alkaloïds mit verdünnter Schwefelsäure zu gewinnen, krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösung im Exsiccator meist in farblosen Blättchen. Andernfalls wird ein farbloser Firnifs erhalten, welcher nach dem Befeuchten mit etwas Wasser krystallinisch erstarrt. Dabei geht fast immer ein Theil der Base in Belladonnin über.

Pikrinsaures Atropamin. Die wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt mit pikrinsaurem Kalium eine gelbe amorphe flockige Fällung, welche sich rasch in kleine gestreifte Blättchen umsetzt.

Physiologische Wirkung des Atropamins.

Da in der Belladonna bislang drei Alkaloïde, das Atropin, Hyoscyamin, und Hyoscin, nachgewiesen wurden, welche zweifellos mydriatische Wirkung besitzen, während das aus dem Atropin durch Austritt von 1 Mol. H_2O entstehende Apotropin diese Wirkung nicht besitzt, so war es von besonderem Interesse, das Atropamin in dieser Beziehung kennen zu lernen. Herr Prof. Berlin in Rostock hatte nun die Güte,

die nachbezeichneten Versuche auszuführen, in welchen eine zweiprocentige wässrige Lösung des Chlorhydrats in Anwendung kam. Herr Prof. Berlin schreibt mir :

„Von fraglicher Lösung habe ich einem Kaninchen jederseits einen Tropfen in die Augen getropft. Das Thier schlug sofort mit den Pfoten gegen die Augen, schien also Schmerzen zu empfinden. Nach 20 Minuten war noch keine Erweiterung der Pupille zu bemerken. Erneute Eintröpfelung brachte weder nach $\frac{1}{2}$ Stunde mydriatische Wirkung hervor, noch später. Darauf wurde ein wenig der Salzlösung in die Conjunctiva gebracht. Dieselbe hatte eine Röthung und starke Anschwellung der Conjunctiva mit starker Schleimsecretion zur Folge, aber keinerlei Erweiterung der Pupille. Bei einem 14 jährigen Knaben, welchen ich die Lösung in das linke Auge einspritzte, stellte sich sogleich Brennen und Röthung der Schleimhaut ein, aber keine Mydriasis. Die Schmerzen waren so stark, daß zur Stillung derselben Cocain angewandt werden mußte.“

Darnach zeigt das Atropamin keine mydriatische Wirkung; es ist auch nicht inactiv wie das Apotropin, sondern wirkt geradezu schädlich, so daß es sich in dieser Richtung recht unvortheilhaft von den oben genannten Alkaloiden unterscheidet.

Belladonnin.

Das Belladonnin bildet sich, wenn das salzsaure Atropamin mit etwas Salzsäure befeuchtet am Sonnenlicht stehen gelassen wird, ferner, wie oben angegeben, beim Verdunsten der Sulfatlösung, sowie beim Auflösen des Alkaloids in kalter concentrirter Schwefelsäure, beim Kochen mit Barytwasser, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

Am besten eignet sich zur Darstellung des Belladonnins das folgende Verfahren. Salzsaures Atropamin wird mit mäßig concentrirter Salzsäure auf 80° erwärmt, bis eine Probe der

Lösung, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann mit Kochsalz vermischt, keine krystallinische, sondern eine amorphe harzige Abscheidung giebt. Bei Anwendung von 2 g Chlorhydrat vollzieht sich diese Umwandlung in etwa einer halben Stunde.

Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Alkaloid nach dem Waschen mit Wasser beim Verdunsten als einen farblosen Firnifs zurückläßt. Dieser Firnifs wurde zur Analyse bei 60° im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz ausgetrocknet.

0,2015 g Substanz gaben 0,552 CO₂ und 0,1405 H₂O.

Diese Resultate stimmen befriedigend zu denen, welche Merling für das bei 100 bis 110° getrocknete Belladonnin erhielt, wie aus Nachstehendem ersichtlich ist.

	Berechnet nach C ₁₇ H ₁₁ NO ₂	Gefunden von		
		Merling		Hesse
C	75,27	75,08	74,87	74,71
H	7,74	7,82	8,04	7,74.

Das bei 60° im Exsiccator getrocknete Belladonnin verliert bei 100 bis 110° nichts an Gewicht; bei etwa 80° bildet es eine geschmolzene Masse, die beim Erkalten erstarrt. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Steinkohlenbenzin, wenig in Ligroin und in Wasser, jedoch in der Wärme mehr als bei gewöhnlicher Temperatur. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch und ist fähig, die Säuren zu neutralisiren. Aus seinen Auflösungen in verdünnten wässerigen Säuren wird es durch Kali- oder Natronlauge, Ammoniak oder Barytwasser harzig bis ölig niedergeschlagen. Seine Salze sind amorph.

Das *Chlorhydrat* scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz zu seiner wässerigen Lösung ölig harzig ab und wird allmählich trüb. Es löst sich ziemlich leicht in reinem Wasser. Seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen blafsgelben amorphen

Niederschlag, welcher sich kaum in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser und in Salzsäure löst.

I. 0,2535 g lufttrockene Substanz gaben bei 110° 0,0115 H₂O und beim Verbrennen 0,0499 Pt.

II. 0,4672 g lufttrockene Substanz gaben bei 110° 0,0247 H₂O und 0,093 Pt.

Das Chloroplatinat ist somit nach der Formel (C₁₇H₂₁NO₃)₂, PtCl₆H₂ + 3H₂O zusammengesetzt.

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Pt	19,35	19,68	19,90
3H ₂ O	5,36	5,53	5,28.

Merling fand für das bei etwa 100° getrocknete Platinsalz 20,06 bis 20,54 pC. Pt, im Mittel von 5 Versuchen 20,36 pC., also Werthe, welche recht gut zu der Formel (C₁₇H₂₁NO₃)₂, PtCl₆H₂ stimmen, welche 20,46 pC. Pt verlangt. Auch der von Kraut*) ermittelte Platingehalt stimmt weit besser zu C₁₇H₂₁NO₂ als zu C₁₇H₂₃NO₃.

Das Goldsalz, in analoger Art wie das Platinsalz zu erhalten, ist ein gelber flockiger, amorpher Niederschlag, der sich sehr schwer in kaltem Wasser löst, in kochendem Wasser schmilzt und sich dabei zum Theil auflöst. Für sich schmilzt das im Exsiccator getrocknete Salz erst über 120°.

0,2945 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,372 CO₂, 0,0955 H₂O und 0,0925 Au.

0,2425 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,076 Au.

Merling trocknete sein Salz im Exsiccator. Da jedoch das exsiccatorrockene Salz beim Erhitzen auf 100° keinen Verlust zeigt, so sollte eine Uebereinstimmung der beiderseitigen Resultate wohl stattfinden, was indefs, wie aus der folgenden Zusammenstellung derselben ersichtlich, nicht ganz der Fall ist.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 165.

	Berechnet für	Es fanden		
	$C_{17}H_{21}NO_2 \cdot AuCl_4H$	Merling	Hesse	
C	33,36	32,39	34,44	—
H	3,60	3,89	3,59	—
Au	32,24	31,25	31,40	31,38.

Meine Resultate scheinen dafür zu sprechen, daß das Goldsalz ein basisches Salz beigemengt enthalte. Es wurde deshalb versucht, das Salz aus schwach saurer Lösung zu fällen; allein schon das Aeufere dieses durchaus harzigen Niederschlags befriedigte nicht.

Zersetzung des Atropamins resp. Belladonnins.

Das Atropamin wird beim Kochen mit Barytwasser oder Salzsäure zersetzt nach vorheriger Verwandlung in Belladonnin. Dementsprechend werden aus Belladonnin dieselben Zersetzungsproducte erhalten wie aus Atropamin.

In der Regel kam in meinen Versuchen das salzsaure Atropamin oder die Base selbst in Anwendung, nur einmal das aus Atropamin erhaltene Belladonnin.

Wurde salzsaures Atropamin in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Barythydrat auf ca. 80° am Rückflusskühler erhitzt, so war bei Anwendung von 1,5 g Chlorhydrat selbst nach 10tägigem Erhitzen noch ein kleiner Theil Alkoloïd, der nun aus Belladonnin bestand, unzersetzt. Es wurde nun der Alkohol verjagt, die Lösung auf ein geringes Volumen eingedunstet und mit viel Aether extrahirt. Letzterer hinterliefs nach dem Abdestilliren desselben einen halbkrySTALLINISCHEN Rückstand, der bei etwa 60° flüssig wurde. Die Masse wurde in Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Platinchlorid vermischt, der Niederschlag von Belladonninsalz beseitigt und die Lösung im Exsiccator bei gelinder Wärme verdunstet, wobei sich ein Platinsalz in orangefarbenen KrySTALLAGGREGATEN unterschied, auf welches ich weiter unten zurückkommen werde.

Die durch Baryt alkalisch reagirende und mit Aether extrahirte Lösung wurde von Unlöslichen, welches aus kohlensaurem Baryt mit Spuren des Barytsalzes einer organischen Säure bestand, abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs beim Verdunsten eine ölige Säure; nur an der Wandung des Gefäßes waren ein paar nadelförmige Krystalle zu bemerken.

Genau dasselbe Resultat wurde unter gewissen Bedingungen bei Anwendung von Salzsäure erhalten, so z. B. wenn das Salz mit mäfsig concentrirter Salzsäure am Rückfluskühler gekocht oder dasselbe mit Salzsäure von 1,125 spec. Gew. in einem Rohr eingeschlossen einige Stunden auf 100° erhitzt wurde. Wenn dagegen rauchende Salzsäure auf das Alkaloid im geschlossenen Rohr bei 100° einwirkte, so verlief die Zersetzung in Betreff der Spaltungssäuren etwas anders (s. unten).

Die flüchtige Base.

Nach Merling *) entsteht bei der Spaltung des Belladonnins, das ja ein Umwandlungsproduct des Atropamins ist, eine flüchtige Base, deren Platinsalz bezüglich seiner Zusammensetzung und Krystallform mit dem Tropinplatinsalz übereinstimmen soll. Eine Schmelzpunktsbestimmung von diesem Salze scheint Merling nicht ausgeführt zu haben. Obgleich meine bezüglichen Beobachtungen recht gut zu denen Merling's stimmten, so schien doch aus besonderen Gründen nachträglich eine Vergleichung dieses Platinsalzes mit dem aus Atropin dargestellten salzsauren Tropinplatinchlorid geboten zu sein, wobei sich die Nichtidentität beider ergab. Dagegen stimmt die Krystallform dieses Salzes sehr gut zu jenen Formen, welche Ladenburg **) vom Pseudotropin-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 383.

) Diese Annalen **206, 304.

platinsalz abbildet. Auch das übrige Verhalten der Base spricht dafür, dafs in derselben nicht Tropin, sondern Pseudotropin vorliegt.

Die Base wird aus dem salzsauren Salz durch Natronlauge ölig abgeschieden, löst sich aber sehr schwer in Aether. Beim Verdunsten des Aethers im Exsiccator bleibt ein krystallinischer Rückstand, der sich an der Luft allmählich verflüssigt, sehr leicht in Alkohol und Wasser löst, sehr wenig in Aether und sich beim Erhitzen verflüchtigt.

Die Platinsalze, welche zu den folgenden Analysen dienten, wurden einmal aus Wasser umkrystallisirt. Die zu I dienende Base war mittelst Salzsäure, zu II mittelst Barytwasser erhalten worden. In beiden Fällen war das Salz wasserfrei und schmolz im Roth'schen Apparat unter Zersetzung bei 186° . Den Schmelzpunkt des Tropinplatinsalzes fand ich unter den gleichen Bedingungen zu 201° , während ihn Schmidt zu 198 bis 200° angiebt. Für Pseudotropinplatinchlorid ist eine bezügliche Angabe bisher noch nicht gemacht worden.

- I. 0,2602 g Substanz gaben 0.266 CO_2 , 0,112 H_2O und 0,0732 Pt.
 II. 0,1101 g „ „ 0,0311 Pt.

	Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO})_2 \cdot \text{PtCl}_6\text{H}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	27,75	27,88	—
H	4,62	4,73	—
Pt	28,14	28,12	28,24.

Aus dem Platinsalz wurde das Chlorhydrat der Base wieder dargestellt und dessen wässerige Lösung mit Goldchlorid vermischt. Es schieden sich kleine glänzende concentrisch gruppirte Blättchen ab, welche unter Zersetzung bei 195 bis 198° schmolzen. L a d e n b u r g giebt für Pseudotropingoldchlorid den Schmelzpunkt von 198° an, während das in größeren Tafeln krystallisirende Tropingoldsalz nach S c h m i d t bei 210 bis 212° schmilzt, was ich bestätigen konnte.

Die Spaltungssäuren.

Wenn Atropamin resp. Belladonnin mit Barytwasser oder mäßig concentrirter Salzsäure gespalten werden, so entsteht ein Gemenge von Säuren, das kaum Andeutungen von Krystallisation zeigt, sich in Aether, Benzin und Alkohol leicht löst, beim Verdunsten dieser Lösungen als Oel zurückbleibt und beim längeren Verweilen an der Luft allmählich firnissartig wird. Dieses Gemenge löst sich leicht in Kalkmilch; kocht man diese basische Lösung, so scheidet sich etwas α -isatropasaurer Kalk aus. Die davon getrennte Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure wieder eine ölige Fällung wie anfänglich. Wird dieser Antheil längere Zeit einer Temperatur von 60° ausgesetzt, so bildet sich eine gewisse Menge α -Isatropasäure. Sehr rasch findet diese Bildung beim Erhitzen auf 80 bis 90° statt, wobei jedoch ein Verlust von etwa 4 pC. eintritt. Ob dieser Verlust mit der Bildung von fraglicher Säure in Zusammenhang steht, konnte ich nicht entscheiden. Von der nun α -Isatropasäure enthaltenden Substanz gaben 0,1815 g 0,459 CO_2 und 0,0965 H_2O d. i. 68,93 pC. C und 5,90 pC. H.

Dieses Resultat führt zur Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$, welche sich auflösen läßt in $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$. Da jedoch die Menge von α -Isatropasäure, welche aus diesem Gemisch mittelst Kalk abgeschieden werden konnte, kaum $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge betrug, so wird anzunehmen sein, daß neben der Säure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, die isomer zu Tropasäure sein würde, noch eine Säure von der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ zugegen sein mußte. Wir würden es somit mit zwei amorphen Säuren zu thun haben, wovon die eine nach $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, die andere nach $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ zusammengesetzt wäre. Da diese amorphe Partie mit Kaliumpermanganat beim Erwärmen Bittermandelöl entstehen läßt, so scheint sie zu den Zimmtsäuren in naher Beziehung zu stehen.

Auch von Anderen sind diese amorphen Säuren bei

gewissen Zersetzungen bemerkt worden. So erwähnt Lossen *), daß bei der Zersetzung des Atropins mit Salzsäure aus der verdünnten Sodalösung der betreffenden Säuren sich ein Gemenge von α -Isatropasäure und einer amorphen Säure zuerst abscheide, wenn diese Lösung mit Salzsäure übersättigt werde. Kraut **) beobachtete ferner, daß sich beim 10 stündigen Erhitzen von Atropin mit Salzsäure neben Atropasäure eine amorphe, in Aether leicht lösliche Säure bildete, welche dieselbe Zusammensetzung wie Atropasäure befaßt. Andererseits erhielten Fittig und Wurster ***) beim Erhitzen von Tropasäure mit Barythydrat neben Atropasäure erhebliche Mengen einer „amorphen Säure“ und Merling beim Erhitzen von Belladonnin mit Barythydrat eine ölige Säure, deren Zusammensetzung sich jener der Formel $C_9H_{10}O_3$ näherte. Durch Kochen dieser Säure mit überschüssigem Barytwasser konnte Merling eine ansehnliche Menge α -Isatropasäure darstellen und aus der Mutterlauge des Barytsalzes eine ölige Säure gewinnen, deren Zusammensetzung sich schon bedeutend jener näherte, welche sich aus der Formel $C_9H_8O_2$ ergibt.

Läßt man rauchende Salzsäure einige Stunden bei 100° auf Atropamin wirken, so tritt die Bildung der amorphen Partie sehr zurück; dagegen entsteht in der Hauptsache eine krystallisirbare Säure, die sich bei Vergleichung mit der unter den gleichen Bedingungen aus reinem Atropin erhaltenen Atropasäure damit identisch erwies. Den Schmelzpunkt dieser Säure fand ich im Roth'schen Apparat bei 107° .

Was die für α -Isatropasäure angesprochene Säure betrifft, die aus der oben erwähnten öligen Partie hin und wieder abgeschieden werden konnte, so wurde dieselbe namentlich

*) Diese Annalen **138**, 232.

) Daselbst **148, 241.

***) Daselbst **195**, 147.

beobachtet, als Atropamin mit Salzsäure von 1,125 spec. Gew. 24 Stunden lang auf 120° erhitzt worden war. Alsdann hatten sich in dem betreffenden Rohr neben Oeltröpfchen kugliche Krystallwarzen abgeschieden, und zeigten einzelne Oeltröpfchen auf ihrer Oberfläche eine mehr oder weniger in dieselben eingreifende Krystallisation. Da fragliche Säure aus Eisessig sehr schön ausgebildete Krystalle bildete und sich dieselbe ferner nicht unerheblich in Aether löste, so war ich geneigt, dieselbe für verschieden von α -Isatropasäure zu halten, die ja nach Fittig und Wurster fast unlöslich in Aether sein und aus Eisessig nur eine undeutliche Krystallisation oder Krusten bilden soll. Auch hier ergab die nachträgliche Vergleichung mit der aus Atropasäure dargestellten α -Isatropasäure die Identität der beiden Säuren.

Der Schmelzpunkt der aus Atropamin erhaltenen α -Isatropasäure ergab sich im Roth'schen Apparat bei 239° *) und die Zusammensetzung wie folgt :

0,1449 g bei getrockneter Substanz 0,3845 CO₂ und 0,073 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	72,97	72,37
H	5,41	5,59.

Ich möchte mir hier erlauben beizufügen, dafs ich bei den verschiedenen Versuchen, welche ich zur Orientirung in dem betreffenden Gebiet namentlich auch mit den aus Atropin erhaltenen Säuren machte, schliesslich dahin gelangt bin, die α -Isatropasäure aus ihrem Gemisch mit Tropa- und Atropasäure durch Kochen mit Kalkmilch abzuscheiden, sie dagegen aus einem Gemenge mit Atropasäure allein mittelst kochenden Petroläthers zu trennen.

Aus Obigem ist ersichtlich, dafs die Zersetzung des Atro-

*) Fittig und Wurster geben den Schmelzpunkt der *reinen* α -Isatropasäure zu 240 bis 240,5° an, später Fittig 237 bis 237,5° (nicht corr.) (diese Annalen **200**, 36). Letztere Angabe hat anscheinend überall Eingang gefunden.

pamins und Belladonnins bei Anwendung von rauchender Salzsäure hauptsächlich nach der Gleichung I erfolgt :

während bei Anwendung von Barythydrat oder einer weniger starken Salzsäure die Zersetzung offenbar in dem Sinne stattfindet :

Die in II und III entstehenden Säuren sind amorph und daher nicht identisch mit Tropasäure resp. Atropasäure. Nebenher scheint aber auch die Zersetzung nach I stattzufinden; wenigstens deuten die spärlichen Krystallbildungen, die anfänglich wiederholt bemerkt wurden, auf Atropasäure hin.

Was nun die Beziehungen des Atropamins zu andern Atropaalkaloiden betrifft, so ergibt sich aus dem Vorstehenden, daß es in demselben Verhältniß zu Hyoscin steht, wie das Apotropin zu Atropin. Wegen seiner geringen Beständigkeit dürfte sich zwar aus Hyoscin mittelst Salpetersäure kaum Atropamin darstellen lassen, wohl wäre es aber möglich, in solcher Art Belladonnin zu gewinnen.

Wie das Hyoscin, so ist auch das Atropamin kein ständiger Bestandtheil der Belladonna. In hier cultivirter Belladonna habe ich Atropamin überhaupt nicht finden können; ingleichen nicht in den Blättern der wildwachsenden Pflanze, während die Wurzeln der wildgewachsenen Belladonna in der Regel nur Spuren von Atropamin enthielten. Dagegen wurde es in einer Belladonnawurzel von unbekannter Herkunft in bedeutender Menge gefunden. Das Vorkommen von Atropamin scheint sich daher überhaupt nur auf die Belladonnawurzeln zu beschränken.

Diese Nachforschungen gaben mir auch Gelegenheit, mich

über das Vorkommen des Atropins in der Belladonna informieren zu können. Dabei wurde beobachtet, daß das Kraut von cultivirter Belladonna fast ausschließlich Atropin enthält, das sofort vom Schmelzpunkt 115° erhalten wurde, während absolut reines Atropin im Roth'schen Apparat bei $115,8^{\circ}$ schmilzt. Etwas weniger rein wurde es unmittelbar aus den Blättern der wildgewachsenen Belladonna erhalten und in geringer Menge aus den betreffenden Wurzeln, die frisch gesammelt und mit aller der Vorsicht verarbeitet wurden, welche die Umwandlung des etwa vorhandenen Hyoscyamins in Atropin ausschließen würde. Demnach würde das Atropin auch fernerhin als ein Bestandtheil der Belladonnawurzel anzusehen sein, wenn auch zugegeben werden muß, daß die Menge von Atropin, welche aus dieser Wurzel erhalten wird, unter Umständen größer sein kann, als sie ursprünglich war.

Nachschrift. — Nach Absendung der vorstehenden Mittheilung an die Redaction der Annalen erhielt ich erst Kenntniss von einer Publication von E. Schmidt*) über die Alkaloide der Atropa Belladonna und anderer Solaneen, in welcher derselbe anführt, daß nach Versuchen, die unter seiner Leitung Schütte ausgeführt habe, junge Belladonnawurzeln nur Hyoscyamin enthielten, ältere Wurzeln dagegen neben viel Hyoscyamin auch wenig Atropin. In den Blättern von wild wachsender Belladonna wurde im Frühjahr und im Herbst neben viel Hyoscyamin stets auch etwas Atropin gefunden, hingegen in den reifen Früchten nur Atropin.

Der Vollständigkeit halber erlaube ich mir dies meiner obigen Mittheilung nachzutragen; ich möchte nur noch anfügen, daß eine ältere Belladonnawurzel, die ich inzwischen

*) Apotheker-Zeitung 5, 511.

zu untersuchen hatte, zwar viel Hyoscyamin enthielt, aber kein Atropin. Der Gehalt der Belladonna an Atropin ist somit großen Schwankungen unterworfen.

Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren*);

von *Alex. Crum Brown* und *James Walker*.

Erste Abhandlung.

(Eingelaufen den 12. November 1890.)

Es ist vor vierzig Jahren von Kolbe**) gezeigt worden, daß, wenn eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumacetat durch den elektrischen Strom zerlegt wird, an der Anode ein wesentlich aus Kohlensäure und Aethan bestehendes Gasmisch entweicht, während an der Kathode Kaliumhydroxyd und Wasserstoff als Zersetzungsproducte auftreten. Dagegen geben verdünnte Lösungen unter sonst gleichen Umständen an der Anode Sauerstoff und Essigsäure anstatt der vorhin genannten Körper. Der Unterschied zwischen den beiden Fällen muß nach den jetzigen Ansichten über das Wesen der Elektrolyse dem Einfluß secundärer Reactionen zugeschrieben werden. Der primäre Vorgang ist immer die Ueberführung der elektrischen Theilmolekeln oder Ionen nach den entsprechenden Polen, wo sie ihre Ladungen aufgeben, und dadurch in den Stand kommen, mit einander oder mit benachbarten Molekeln zu reagiren: denn für sich sind sie dann im Allgemeinen nicht existenzfähig.

*) Gelesen vor der Royal Society of Edinburgh und mit Genehmigung des Vorstands an dieser Stelle veröffentlicht.

) Kolbe, diese Annalen **60, 257. 1849.