Die Alkaloïde der Mandragora:

von *Felix B. Ahrens*.

(Aus dem phyto-chemischen Laboratorium des pflanzenphysiologischen Instituts zu Breslau.)

Schon in den frühesten Zeiten genoss die Mandragora den Ruf eines ausgezeichneten Heilmittels; ihre weingeistigen oder Essig-Auszüge wurden als Schlafmittel und als Anästhetikum vor chirurgischen Operationen gereicht; andererseits wurden die in der Pflanze und namentlich in der Wurzel schlummernden geheimnissvollen Kräfte auch oft geweckt, um in Liebestränken verbrecherischen Zwecken Vorschub zu leisten und dazu war sie vermöge ihrer erschlaffenden und die Sinne erregenden Wirkungen wohl geeignet.

In späterer Zeit ward dann die Mandragorawurzel zum wunderthätigen „Alraun“, der eine ganz ähnliche Wirkung auf das Leben und Wohlbefinden des glücklichen Besitzers ausüben sollte, wie die „grofse Medicin“ der Alchemisten, der Stein der Weisen. — —

Ueber die physiologischen Eigenschaften der Mandragora-Auszüge werden uns von Dioscorides und Plinius genaue Berichte geliefert, aus denen hervorgeht, dafs die Wirkungen sehr ähnlich denen von Atropin sind.

Neuere Angaben *) besagen, dafs der alkoholische Auszug der Mandragora die mydriatischen Eigenschaften der Belladonna-Alkaloïde zeigen.

Die Mandragora (autumnalis seu officinarum und vernalis) ist eine Solanacee Süd-Europas, die der Atropa äufserst nahe steht, so nahe, dafs man sie selbst mit Atropa bezeichnet hat. Dieser Umstand, wie die eigenthümlichen physiologischen Wirkungen des Mandragoraauszuges, liefsen den Schlufs

*) Richardson, Pharm. Journal; „Fortschritt“, Genf, August 1888.

ziehen, daß die beiden Pflanzen auch in chemischer Beziehung nahe verwandt sein müßten.

Herr Geheimrath Prof. Dr. Ferd. Cohn, dem ich die Anregung zu den nachstehenden Untersuchungen verdanke, hatte die große Freundlichkeit, mir auch das Material zu denselben, das ihm von Herrn Apotheker Werner hierselbst übergeben war, zu überlassen. Beiden Herren bin ich daher zu vielem Danke verpflichtet.

Von den 1000 g Wurzel, welche mir zur Verfügung standen, war leider die größere Hälfte durch Alter — die Wurzel war nachweislich mehr als hundert Jahre alt — und Wurmfrass für die Untersuchung unbrauchbar geworden, sie lieferte kein Alkaloid. Die Ausbeute an letzterem war daher nur sehr gering; ich erhalte jedoch in einiger Zeit frische Wurzel, die mir dann zu *eingehenden Untersuchungen, die ich mir hiermit vorbehalte*, genügend Material liefern dürfte.

Die Verarbeitung auf Alkaloid wurde auf folgende Weise vorgenommen :

Die gepulverte Wurzel wurde mit Alkohol acht Tage lang macerirt, darauf ausgeprefst, nach dem Absetzen und Filtriren der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit saurem Wasser extrahirt und die Lösung nach dem Uebersättigen mit Kaliumcarbonat mit Aether so lange ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnahm. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Alkaloid in Form eines wenig gefärbten, nach dem Stehen über Schwefelsäure spröden Harzes, das an der Luft feucht wurde. Dasselbe schmolz gegen 77 bis 79°; seine ätherische Lösung reagirte alkalisch.

Mit Schwefelsäure neutralisirt hinterblieb beim Eindunsten der Lösung ein in weissen, glänzenden Schuppen krystallisirendes, zerfließliches Sulfat, dessen Lösung, ins Auge gebracht, bedeutende Pupillenerweiterung hervorrief.

Zur Charakterisirung des Alkaloïds wurden ferner folgende Doppelsalze dargestellt :

Das Aurat : Beim Zusammenbringen der Lösung des Chlorhydrats des Alkaloïds mit Goldchloridlösung trat ölige Trübung ein; allmählich setzten sich gelbe leichte Flocken ab; sie wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildeten dann charakteristische lebhaft fettglänzende Blättchen, die bei 153 bis 155° schmolzen. Kaum löslich in kaltem, leicht in heissem, leichter in salzsäurehaltigem Wasser.

0,1014 g lieferten bei der Elementaranalyse 0,11875 CO₂ und 0,0402 H₂O.

0,1000 g hinterliess beim Glühen 0,0312 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃ · HCl · AuCl ₃	
C	32,48	31,94
H	3,8	4,4
Au	31,21	31,2

Das Chloroplatinat krystallisirt nach einiger Zeit in hübschen kleinen Warzen, die nach dem Waschen mit Aetheralkohol und Trocknen bei 194 bis 196° unter Zersetzung schmolzen.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt nach kurzer Zeit in hübschen, feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich sind, bei 160 bis 161° schmolzen.

Das Mandragora-Alkaloïd ist damit wohl sicher als neues Isomeres der Belladonnaalkaloïde charakterisirt, für das der Name „Mandragorin“ wohl der naturgemässe ist.

Das Mandragoringold ist dem Hyoscyamingold äusserlich sehr ähnlich, auch liegen die Schmelzpunkte nahe genug aneinander. Doch gehen die Eigenschaften der übrigen bisher studirten Salze beider Alkaloïde weit auseinander. Zum Schlusse dieser Mittheilung soll eine diesbezügliche Zusammenstellung Platz finden.

Noch sei erwähnt, dass das Mandragorin auch bei län-

gerem Stehen mit concentrirter Alkalilösung nicht in Atropin überging.

Die Prefsrückstände des alkoholischen Auszuges wurden mit saurem (HCl) Wasser ausgezogen. Der Auszug wurde eingedampft, mit Kaliumcarbonat übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung hinterblieb ein öliger Rückstand, der auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte.

Das Sulfat, durch Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, wurde nicht krystallisirt erhalten. Seine Lösung bewirkte ebenfalls Pupillenerweiterung.

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung des Alkaloids einen hellgelben, flockigen, krystallinisch werdenden Niederschlag. Nach dem Waschen mit Alkohol-Aether und Trocknen schmolz das Salz bei 179 bis 181°, nachdem es bei 176° bereits etwas zusammengesintert war.

Beim Zusatz von Goldchloridlösung zur Lösung des Chlorhydrates entsteht zunächst eine ölige Trübung, die sich fast momentan in feine goldgelbe Nadelchen auflöst. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet das Aurat (je nach der Menge des Lösungsmittels) fettglänzende Blättchen oder Nadeln. Das Salz beginnt bei 147° zu schmelzen und ist erst gegen 153° völlig geschmolzen. Auch durch nochmaliges Umkrystallisiren wurde daran nichts geändert.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt allmählich in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, breiten, federkielartigen Nadeln, die beim Trocknen auf dem Wasserbade weiß und undurchsichtig werden, aber ihren Glanz behalten.

Ueber die Formel dieses Alkaloids konnte der äußerst geringen Substanzmenge wegen noch nichts ermittelt werden; doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch hier ein Isomeres der Atropaalkaloide vorliegt.

Schließlich seien noch zum Vergleiche die in Betracht

kommenden Doppelsalze der isomeren Alkaloide $C_{17}H_{23}NO_3$ zusammengestellt.

	Aurat	Chloroplatinat	Hg-chloriddoppelsalz
Atropin	Oel, allmählich krystallisirend. Schmp. 135—137°.	Gelber, harztartig. Niederschl. Monokline Krystalle d. Verdunsten der Lösung.	Pflasterartiger Niederschlag.
Hyoscyamin	Starkglänzende, unregelmäßig begrenzte Blättchen. Schmp. 160° (162°).	Triklone Krystalle b. Verdunsten der Lösung. Schmp. 207 bis 210°.	Oel, das bald zu Tafeln erstarrt.
Hyoscin	Glänzende, breite, gelbe Prismen. Schmp. 198°.	Kl. Octaëder, lösl. in Aether-Alkohol.	Amorph oder ölig.
Mandragorin	Fettglänzende, mattgelbe Blättch. Schmp. 153 bis 155°.	Schwer lösliche Warzen. Schmp. 194 bis 196°.	Schwer lösliche Nadelchen. Schmp. 160 bis 161°.
?	Blättchen oder Nadeln. Schmp. 147 bis 153°.	Hellgelbes Krystallpulver. Schmp. 179 bis 181°.	Breite, durchsichtige, federkielartige Nadeln.

Breslau, im November 1888.

Ueber Rischbieth's γ -Valerooximidlacton, ein Beitrag zur Kenntniss des Methylsuccinimids;

von *J. Bredt* und *W. Boeddinghous*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Seit längerer Zeit ist es bekannt, daß die Isonitrosoverbindungen, welche aus γ -Aldehydocarbonsäuren mittelst Hydroxylamins entstehen, beim Erhitzen in Säureimide übergehen. So liefert die aus o-Phtalaldehydsäure mittelst Hydroxylamin gewonnene Isonitroso-o-toluylsäure beim Erhitzen auf ihren