

Berechnet für $[C_{23}H_{23}(OCH_3)_9]$:	Gefunden:
6,54 Proz. Methoxyl	6,59 und 7,45 Proz. Methoxyl.

Beim Pentaacetylaloin lieferten:

1. 0,2888 g 0,0967 g AgJ = 4,43 Proz. Methoxyl.
2. 0,2980 g 0,1059 g „ = 4,70 „ „

Berechnet für $[C_{23}H_{18}(OCH_3)(C_2H_3O)_5O_9]$:	Gefunden:
4,53 Proz. Methoxyl	4,43 und 4,70 Proz. Methoxyl.

Wie aus diesen Bestimmungen hervorgeht, ist in dem Natalaloin eine Methoxylgruppe enthalten.

Marburg, im Juni 1889.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

21. Über die Bestandteile der *Scopolia atropoides*.

Von Dr. C. Siebert-Marburg.

(Eingegangen den 15. XI. 1889.)

Durch die Untersuchungen von Eykman¹, sowie besonders von E. Schmidt und H. Henschke² wurde der Nachweis geliefert, daß in der Wurzel von *Scopolia japonica* Hyoscyamin neben geringen Mengen von Hyoscin und Atropin³ enthalten ist. Da von

¹ Abhandl. d. Tokio Daigaku 1882.

² Diese Zeitschr. 226, 185.

³ In letzterer Zeit habe ich ein neues Quantum Wurzel von *Scopolia japonica* auf ihren Gehalt an mydriatisch wirkenden Alkaloiden in der Weise untersucht, daß ich das von Alkohol befreite Extrakt mit Ammoniak alkalisch machte und dasselbe dann sofort mit einer größeren Menge Äther ausschüttelte. Die hierdurch extrahierten Alkaloide wurden hierauf durch Schütteln der ätherischen Lösung mit wenig salzsäurehaltigem Wasser in Hydrochloride übergeführt, deren Lösung partiell mit Goldchlorid gefällt und die einzelnen Fällungen aus heißem Wasser wiederholt umkrystallisiert. Neben wenig Hyoscingoldchlorid vom Schmelzpunkte 198 bis 199° C. resultierte hierbei fast nur Hyoscyamingoldchlorid vom Schmelzpunkte 159 bis 160° C. Atropingoldchlorid vom Schmelzpunkte 136 bis 138° C. konnte dagegen nur in sehr kleiner Menge aus den letzten Mutterlaugen der Golddoppelsalze isoliert werden.

E. Schmidt (l. c.) auch in *Scopolia Hladnikiana* die Gegenwart von Hyoscyamin konstatiert wurde, so mußte es von Interesse sein, auch die Bestandteile der in Deutschland einheimischen, derselben Gattung angehörenden *Scopolia atropoides* zu studieren, um so mehr als sich letztere Species nur durch die außen glänzend braune, im Innern matt olivenfarbige Blütenhülle von *Scopolia Hladnikiana* unterscheidet.

Als Untersuchungsmaterial standen mir 3,5 kg der ganzen blühenden Pflanze, welche durch gütige Vermittelung des Herrn Hofapothekers Hassenkamp im Schloßgarten zu Karlsruhe gesammelt worden war, sowie 1,2 kg frischer Blätter und 0,9 kg frischer Wurzeln aus dem botanischen Garten zu Marburg zur Verfügung.

Die Wurzel und die Blätter wurden bei der Prüfung auf mydriatisch wirkende Alkaloide gesondert untersucht, ohne daß dabei jedoch qualitativ besondere Unterschiede konstatiert werden konnten. Die betreffenden Pflanzenteile wurden zu diesem Zwecke zerkleinert, dann mit Alkohol von 90 Proz. bei 25 bis 30° C. erschöpft und die erzielten Auszüge hierauf durch Destillation und Eindampfen vollständig vom Alkohol befreit. Diese Extrakte habe ich alsdann zunächst auf mydriatisch wirkende Alkaloide, hierauf auf Scopoletin, den von Eykman und von Henschke (l. c.) aus *Scopolia japonica* isolierten Schillerstoff, und endlich auf das Vorhandensein von Betaïn und Cholin untersucht.

Da bei diesen Versuchen jedoch kein Atropingoldchlorid aus den ersten Anteilen der durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorid erzielten Niederschläge gewonnen werden konnte, während dies sonst bei Anwendung atropinhaltiger Rohalkaloide der Fall ist, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß jene geringe Menge von Atropin erst bei der Gewinnung der Alkaloide, vielleicht auch erst bei dem Umkrystallisieren der Goldsalze, durch Umwandlung von Hyoscyamin, entstanden ist.

Nach dieser Beobachtung muß ich es auch dahingestellt sein lassen, ob das Atropin, welches ich früher in Gemeinschaft mit Herrn H. Henschke aus Scopolia wurzel anderer Provenienz isolierte, in derselben bereits präexistierte, oder ob es, wenigstens zum Teil, erst bei der Verarbeitung des Rohmaterials durch Umlagerung von Hyoscyamin gebildet wurde. Zu jener Zeit (1887) war uns wohl die von mir durch sechsstündiges Erhitzen auf etwa 110° C. realisierte quantitative Überführung von Hyoscyamin in Atropin bekannt, dagegen entzog sich naturgemäß die später von W. Will publizierte (Ber. d. chem. Ges. 1888, 1717), unter dem Einflusse von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehende Umlagerung dieser Base, noch unserer Kenntnis.

E. Schmidt.

I. Mydriatica.

Das nach obigen Angaben gewonnene braune, dickflüssige, sauer reagierende Extrakt wurde zur Isolierung der mydriatisch wirkenden Alkaloide mit Kaliumcarbonatlösung alkalisch gemacht und hierauf sofort mit einer größeren Menge Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des stark fluorescierenden Äthers verbleibende Rückstand wurde alsdann, behufs weiterer Reinigung, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und die erzielte Lösung, nach dem Filtrieren, einer fraktionierten Fällung mit Goldchlorid unterworfen.

Bei den beiden ersten Fällungen resultierten braune, harzartig zusammengeballte Massen, die sich unter Zurücklassung von reduziertem Gold nur zum Teil in Wasser lösten. Diese reichliche Abscheidung von metallischem Gold dürfte wohl auf die reduzierende Einwirkung des mit in Lösung gegangenen Scopoletins zurückzuführen sein.

Bei den weiteren Fällungen schieden sich dagegen gelb gefärbte, zunächst flockige, jedoch alsbald krystallinisch werdende Niederschläge aus, die sich leicht aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren ließen. Die Schmelzpunkte dieser Rohgold-Doppelsalze lagen zwischen 150 und 160° C.

Durch Vereinigung der bei derselben Temperatur schmelzenden Doppelsalze und erneute Umkrystallisation aus Wasser resultierten etwa 3 g des bei 159 bis 160° schmelzenden Hyoscyamingoldchlorids, eine sehr geringe Menge von Atropingoldchlorid vom Schmelzpunkte 136 bis 138° C., sowie eine noch kleinere Quantität eines bei 178 bis 180° C. schmelzenden, vermutlich aus einem Gemisch von Hyoscin- und Hyoscyamingoldchlorid bestehenden Doppelsalzes.

Hyoscyamingoldchlorid.

Das Golddoppelsalz des Hyoscyamins, welches den wesentlichen, mydriatisch wirkenden Bestandteil der Wurzel und des Krautes von *Scopolia atropoides* bildet, resultierte in den charakteristischen, stark glänzenden, gelben Blättchen, welche bei 159 bis 160° C. schmolzen. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab folgende Daten:

1. 0,1573 g lieferten 0,1853 g CO₂ und 0,0568 g H₂O und 0,049 g Au
2. 0,1464 g " 0,1709 " " " 0,0564 g " " 0,0455 " "

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{17}H_{23}NO_3, HCl + AuCl_3$:
C	32,12	31,83	32,48 Proz.
H	4,01	4,28	3,82 „
Au	31,14	31,07	31,23 „

Atropingoldchlorid.

Dieses Doppelsalz resultierte in Gestalt von kleinen, warzenförmigen, glanzlosen Aggregaten, welche bei 136 bis 138° C. schmolzen. Beim Auflösen in heißem Wasser flossen dieselben zunächst zu Öltröpfchen zusammen, um sich dann allmählich zu einer Flüssigkeit zu lösen, die sich nach dem Erkalten zwar sofort trübte, jedoch erst nach längerem Stehen Krystalle ausschied. Die Menge dieses Doppelsalzes war eine so geringe, daß dieselbe zur Analyse nicht ausreichte.

Wenn auch an der Identität dieses charakteristischen Doppelsalzes mit Atropingoldchlorid keine Zweifel obwalten, so muß ich es doch zunächst unentschieden lassen, ob diese geringe Menge Atropin als solches bereits in der *Scopolia atropoides* existierte, oder erst bei der Reindarstellung des Hyoscyamins durch molekulare Umlagerung aus letzterem gebildet worden ist.

Hyoscingoldchlorid.

Das Golddoppelsalz des Hyoscins konnte von mir, aus Mangel an Rohmaterial, nicht in chemischer Reinheit isoliert werden. Das gewonnene Doppelsalz bildete zwar gelbe, wenig glänzende Prismen die in dem Äußeren mit Hyoscingoldchlorid vollkommen übereinstimmten, jedoch lag der Schmelzpunkt derselben etwas niedriger als beim Hyoscingoldchlorid.¹

¹ Nach Abschluß der Untersuchungen des Herrn C. Siebert gelang es mir im Sommer 1889, bei Verarbeitung von ungarischer Scopolia-wurzel Hyoscingoldchlorid in chemischer Reinheit zu isolieren. Kurz zuvor hatte auch bereits Herr C. J. Bender die große Freundlichkeit gehabt, mir einen 1,5 cm langen, 1 cm breiten und fast 1 cm dicken, prächtig ausgebildeten Krystall von Hyoscinhydrobromid, sowie gut ausgebildete Krystalle von Hyoscin zu übermitteln, die von ihm bei der Verarbeitung von etwa 100 kg *Scopolia atropoides* gewonnen waren. Ich werde hierauf demnächst in einer besonderen Notiz zurückkommen.

E. Schmidt.

II. Scopoletin.

Bei dem Ausschütteln des ursprünglichen, zuvor alkalisch gemachten, *Scopolia*-Extraktes mit Äther zeigte letzterer, wie bereits erwähnt, eine starke Fluorescenz. Eine ähnliche Erscheinung ist bereits früher von verschiedenen Seiten bei der Darstellung von Atropin aus Belladonna-wurzel, sowie von Hyoscyamin etc. aus der Wurzel von *Scopolia japonica* beobachtet worden. Die Identität dieser fluorescierenden, von Kunz als Chrysatropasäure, von Eykman als Scopoletin bezeichneten Körper ist später durch Henschke (l. c.) erwiesen worden.

Zur Darstellung dieses Schillerstoffes aus den Wurzeln und Blättern von *Scopolia atropoides* habe ich die von Alkaloiden befreiten Extrakte mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem mit Äther ausgeschüttelt. Da hierdurch jedoch nur eine sehr geringe Menge des gesuchten Körpers resultierte, so suchte ich die Ausbeute davon dadurch zu erhöhen, daß ich das restierende Extrakt, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, zunächst noch 6 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure kochte, um hierdurch die in dem Extrakte noch enthaltene glykosidische Grundsubstanz dieses Schillerstoffes, das Scopoletin (?), zu spalten. In der That konnten dem derartig behandelten Extrakte durch Ausschütteln mit Äther neue Mengen dieses fluorescierenden Körpers, wenn auch in unreinem Zustande, entzogen werden. Da durch direkte Umkrystallisation eine genügende Reinigung dieser Verbindung nicht erzielt werden konnte, löste ich die ganze Menge derselben in Alkohol, versetzte diese Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, entbleite das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und dampfte die nur noch schwach gelb gefärbte, vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit zur dünnen Extraktkonsistenz ein. Aus dem durch Bleiacetat hervorgerufenen Niederschlag konnte durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff nichts von dem gesuchten Körper isoliert werden, dagegen ging das aus dem Filtrate erhaltene Extrakt allmählich beim Stehen über Schwefelsäure in eine feste krystallinische Masse über. Nach dem Pressen zwischen porösen Thonplatten und wiederholten Umkrystallisationen der restierenden gelblichen Krystallmasse aus absolutem Alkohol resultierte die gesuchte Verbindung in glänzenden, fast farblosen, bei 198° C. schmelzenden Nadeln. Letztere stimmten in allen ihren Eigenschaften mit den Präparaten überein, welche mir aus *Atropa Belladonna* (von Kunz isoliert) und aus *Scopolia japonica* (von Henschke isoliert) zum Vergleiche damit vorlagen.

Reichte auch die Menge des von mir isolierten Schillerstoffes zur Analyse nicht aus, so liefen doch die überaus charakteristischen Reaktionen, welche ich mit demselben, vergleichend mit der Chrysatropasäure und mit dem Scopoletin, ausführte, unter Berücksichtigung der Übereinstimmung, welche in dem Äußeren, dem Schmelzpunkte und in den Löslichkeitsverhältnissen obwalteten, keinen Zweifel an der Identität dieser Verbindungen (siehe auch die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinende Abhandlung von Professor E. Schmidt über Hyoscin und Scopoletin der *Scopolia atropoides*).

III. Betaïn.

Zur Isolierung des Betaïns behandelte ich das mit verdünnter Schwefelsäure gekochte und hierauf mit Äther ausgeschüttelte Extrakt der *Scopolia atropoides*, nach den Angaben von Husemann und Marmé,¹ in folgender Weise: Das stark mit Wasser verdünnte Extrakt wurde mit Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und nach dem Verjagen des letzteren mit Phosphowolframsäure, bei Gegenwart von Schwefelsäure, im Überschufs versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde hierauf mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, mit Calciumcarbonat eingetrocknet und die trockene Masse alsdann mit Alkohol extrahiert. Nach dem Verjagen des Alkohols verblieb ein syrupartiger Rückstand, dessen salzsaure Lösung beim freiwilligen Verdunsten mit Goldchlorid eine gelbe, krystallinische Masse lieferte. Letztere wurde hierauf zur Entfernung anorganischer Salze mit Alkohol extrahiert, die erzielte Lösung bei mäßiger Wärme verdunstet, der verbliebene Rückstand mit wenig salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und die Lösung abermals der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei schieden sich allmählich gelbe, nadelförmige Krystalle aus, die sowohl in der Form als auch in den Löslichkeitsverhältnissen und in dem Schmelzpunkte (223 bis 225° C.) mit dem Betaïngoldchlorid übereinstimmten, welches ich zum Vergleich aus *Lycium barbarum* dargestellt hatte. Zu einer Analyse reichte die Menge des gewonnenen Doppelsalzes nicht aus.

IV. Cholin.

Nach den Beobachtungen von E. Schmidt und H. Henschke (l. c.) enthält das Extrakt der Wurzel von *Scopolia japonica* Cholin; dieser

¹ Annalen d. Chemie 1862 und 1863, Sp. 2, 383.

Umstand veranlafste mich, auch das Extrakt der *Scopolia atropoides* hierauf zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat des durch Phosphowolframsäure abgeschiedenen Niederschlages auf ein kleines Volumen eingedampft, die ausgeschiedenen Salze beseitigt und die so erzielte konzentrierte Lösung mit gesättigter Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung nach den Angaben von R. Böhm¹ im geringen Überschufs versetzt. Der hierdurch gebildete gelbe Niederschlag wurde alsdann, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, mit feuchtem Silberoxyd zerlegt und das Filtrat, nach Entfernung des gelösten Silbers, mit Platinchlorid versetzt. Die bei der freiwilligen Verdunstung dieser Lösung ausgeschiedenen Krystalle konnten durch Umkrystallisieren leicht in die charakteristischen Formen des Cholinplatinchlorids übergeführt werden.

Die Analyse des erzielten Doppelsalzes ergab folgende Daten:

0,265 g Substanz lieferten 0,0839 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für
		$(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$:
Pt	31,66	31,60 Proz.

Ob das nach vorstehenden Angaben isolierte Cholin bereits in der *Scopolia atropoides* präexistierte, oder, was nicht unwahrscheinlich ist, erst durch Spaltung der darin enthaltenen Lecithine gebildet ist, muß ich dahingestellt sein lassen.

22. Notiz über die Bestandteile von *Anisodus luridus*.

Von Dr. Carl Siebert-Marburg.

(Eingegangen den 15. XI. 1889.)

Anisodus luridus ist eine in Nepal am Himalayagebirge einheimische Solanacee, die von De Candolle in seinem „*Prodomus systematis naturalis regni vegetabilis*“ in folgender Weise beschrieben wird: Die Pflanze besitzt einen krautartigen, aufrechten, astreichen Stengel mit kantigen Zweigen. Die Blätter sind gestielt, spitz-eiförmig, runzelig, auf der unteren Seite weiß-grau, filzig. Die Blüten sind axelständig, einzeln stehend, hängend; Kelch und Krone sind fünfteilig, glockenförmig.

Das mir zur Verfügung gestellte Material verdanke ich dem botanischen Garten zu Marburg. Dasselbe bestand aus 900 g des frischen, mit Blüten versehenen Krautes und aus 1200 g der teilweise

¹ Archiv f. exp. Patholog. u. Pharmakol. 19, 70.