

240. A. Ladenburg: Die Alkaloide aus Belladonna, Datura, Hyoscyamus und Duboisia<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 30. April.)

Meine früheren Angaben über die natürlich vorkommenden und mydriatisch wirkenden Alkaloide kann ich heute bis zu einem gewissen Grad vervollständigen und ich danke dies zumeist der Freundlichkeit des Hrn. Merck, der mir eine Reihe von Präparaten zur Verfügung stellte, welche das wesentlichste Material zu dieser Untersuchung bildeten.

Atropa Belladonna enthält mindestens zwei Alkaloide, welche ihres verschiedenen specifischen Gewichts wegen, zunächst als schweres und leichtes Atropin bezeichnet werden mögen.

Das schwere Atropin ist das unter dem Namen Atropin bekannte Alkaloid, welches Meyn zuerst rein dargestellt hat und für welches Liebig die richtige Formel  $C_{17}H_{23}NO_3$  auffand. Es ist durch ein bei 135—137° schmelzendes, glanzloses Goldsalz charakterisirt, welches bereits v. Planta rein in Händen hatte. Kraut und Lossen haben ziemlich gleichzeitig die Spaltungsprodukte desselben aufgefunden und mir ist im vorigen Jahr gelungen, es aus diesen zu regeneriren.

Das leichte Atropin schmilzt bei 107°, bildet ein kaum krystallinisches, leichtes Pulver, liefert beim Umkrystallisiren kleine Nadeln und lässt sich leicht in das bei 159° schmelzende Goldsalz verwandeln, dessen Goldbestimmung folgende Werthe ergab:

|    |                                         |          |
|----|-----------------------------------------|----------|
|    | Ber. f. $C_{17}H_{23}NO_3, HCl, AuCl_3$ | Gefunden |
| Au | 31.23                                   | 31.18.   |

Dieses Alkaloid muss demnach als mit dem Hyoscyamin identisch angesehen werden.

Die Frage, ob auch Belladonnin damit identisch ist, habe ich, um die Arbeiten Anderer nicht zu stören, nicht in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen.

Datura stramonium enthält auch zwei Alkaloide, die zunächst wieder als schweres und leichtes Daturin unterschieden werden mögen. Bei dieser Pflanze herrscht im Gegensatz zur Belladonna das leichte Alkaloid wesentlich vor.

Das schwerer lösliche, schwere Daturin schmilzt bei 113.5—114° und muss als ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin betrachtet werden.

Es liefert zunächst ein zwischen 135° und 150° schmelzendes, schwach glänzendes Goldsalz, aus dem man durch wiederholtes, sechsfaches Umkrystallisiren unter Vernachlässigung der Mutterlauge reines

<sup>1)</sup> Der franz. Akademie den 12. April mitgetheilt.

Hyoscyamingold vom Schmelzpunkt 158—160° darstellen kann. Aus den Mutterlaugen dieses Salzes gewinnt man durch Eindampfen nahezu reines Atropingoldchlorid (Schmelzp. 135—140).

Wird das schwere Daturin mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so lässt sich daraus reines Atropin isoliren; das so gewonnene Alkaloid schmilzt bei 113,5—114,5° und liefert ein glanzloses, bei 135—139° schmelzendes Goldsalz.

Der hierdurch geführte Nachweis von Atropin in *Datura stramonium* giebt eine Erklärung für die kürzlich von Schmidt gemachten Angaben<sup>1)</sup>.

Das leichte Daturin ist das von Meyer und mir untersuchte Alkaloid, für welches wir die Identität mit Hyoscyamin nachweisen konnten<sup>2)</sup>.

Auch der *Hyoscyamus* enthält zwei Alkaloide, welche jetzt als krystallinisches und amorphes Hyoscyamin unterschieden werden.

Ueber das krystallinische Hyoscyamin, das ich kurzweg Hyoscyamin nenne, habe ich eine ziemlich ausführliche Untersuchung gemacht, deren wesentliche Resultate der Gesellschaft bereits bekannt sind<sup>3)</sup>. Es unterscheidet sich namentlich durch sein bei 159° schmelzendes, in glänzenden Blättern krystallisirendes Goldsalz, welches in kochendem Wasser nicht schmilzt, von dem Atropin, welches ein in siedendem Wasser schmelzendes, glanzloses Goldsalz liefert. Die Löslichkeit des Hyoscyamingolds in Wasser von 60° ist wesentlich kleiner, als die des Atropingoldchlorids. Das Hyoscyamin schmilzt bei 108,5° das Atropin bei 113,5—114,5°. Das erstere scheidet sich aus seinen Lösungen bisweilen als Gallerte ab, und ist in ganz reinem Zustand nur in kleinen Nadeln zu erhalten. Nach Versuchen meines Collegen Hrn. Prof. Völkers ist die mydriatische Wirkung des Hyoscyamins mit der des Atropins im Allgemeinen identisch, in gewissen Fällen scheint aber das Hyoscyamin anders als Atropin zu wirken, wie man dies aus der Verwendung des Duboisins schliessen darf, dessen Identität mit Hyoscyamin ich schon erwiesen habe<sup>4)</sup>. Nach Hellmann ist auch die sonstige physiologische Wirkung des Hyoscyamins der des Atropins durchaus ähnlich.

Das amorphe Hyoscyamin, das im Handel als braunes, zähes Harz vorkommt, enthält ein bisher unbekanntes Alkaloid, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Es ist durch ein sehr schönes Golddoppelsalz charakterisirt, das sich vom Atropin- und Hyoscyamingoldchlorid durch seinen viel höheren Schmelzpunkt und durch die

1) Diese Berichte XIII, 370.

2) Diese Berichte XIII, 380.

3) Diese Berichte XIII, 109, 254 und 607.

4) Diese Berichte XIII, 257.

Krystallform unterscheidet. Ueber Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Alkaloids werde ich demnächst berichten.

Aus *Duboisia myoporoides* habe ich nur ein einziges Alkaloid isoliren können, dessen Identität mit Hyoscyamin ich schon früher erwiesen habe<sup>1)</sup>.

#### 241. Wilhelm Koenigs: Synthesen des Chinolins.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 30. April.)

Die glatte und elegante Ueberführung des Hydrocarbostyrils in Chinolin, welche Baeyer vor einiger Zeit gelungen ist (Diese Berichte XII, 460 u. 1320), hat die bis dahin gänzlich unbekannte Constitution dieser Base mit einem Schlage aufgeklärt. Andere Darstellungsmethoden können neben dieser nur dann noch in Betracht kommen, wenn sie, von leichter zu beschaffenden Verbindungen ausgehend, in einfacher und ergiebiger Weise Chinolin liefern. Seit der Auffindung meiner ersten Chinolinsynthese aus Allylanilin habe ich mich bemüht diese Methode durch eine bequemere zu ersetzen und ich sehe mich veranlasst die in dieser Richtung erhaltenen Resultate jetzt mitzuthemen, da Herr Skranp in einer der Wiener Akademie (Sitzung vom 8. April) vorgelegten, vorläufigen Mittheilung, für deren Uebersendung ich demselben zu grossem Dank verpflichtet bin, Versuche ähnlicher und zum Theil ganz gleicher Art ankündigt.

Zunächst fand ich, dass man aus Acroleinanilin durch trockene Destillation mit Leichtigkeit Chinolin erhält (etwa 7 pCt) ähnlich der Gewinnung des Picolin aus Acroleinammoniak nach Baeyer (Ann. Chem. Pharm. 155, 281). Das Acroleinanilin wurde nach der Vorschrift von Schiff dargestellt (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 343) und die getrocknete, röthlichgelbe, spröde Masse in Portionen von ca. 25g aus kleinen Retorten destillirt; es blieb ziemlich viel Koble zurück. Das Destillat wurde auf die von Baeyer für die Reinigung des Picolins (l. c.) angegebene Weise durch Behandlung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium gereinigt. Dem Chinolin ist eine höher siedende Base beigemengt; der Siedepunkt des nach einmaliger Oxydation erhaltenen Produktes schwankte zwischen 215<sup>o</sup> und 270<sup>o</sup>, und das daraus dargestellte Platinsalz ergab zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff und zu wenig Platin. Nach nochmaligem Kochen der Fraktion 215<sup>o</sup>—245<sup>o</sup> mit dem Oxydationsgemisch wurde das aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetriebene Chi-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII. 257.