

besteht somit aus Luft, welche durch das Sperrwasser in dieser langen Zeit hindurchgewandert ist, während das verloren gegangene Methan den umgekehrten Weg gemacht hat.

Daß das Volumen des Gases der Probe C. im Laufe der Zeit geringer geworden ist, hat seinen guten Grund in dem Unterschiede der Löslichkeitskoeffizienten von Luft und Methan. Der Koeffizient für Methan ist = 0,03498, für Luft dagegen = 0,01704, ist also für ersteres Gas etwas über doppelt so groß, sodaß das Verschwinden des Methans rascher erfolgen muß, als der Ersatz durch Luft.

Die hier mitgeteilten Fälle dürften übrigens ein erfreuliches Bild von der Diffusionsdichtigkeit der gewöhnlichen Hahnfette ergeben, mit denen in der Regel die eingeschliffenen Glasstöpsel und Glashähne versehen werden. Auch sind sie ein Belag für den sich geltend machenden Einfluß von Wasser als Sperrflüssigkeit auf die Zusammensetzung der über demselben aufbewahrten Gase.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

194. Ueber die mydriatisch wirkenden Alkaloide der Daturaarten.

Von Ernst Schmidt.

I. *Datura alba*.

Gelegentlich der Untersuchung der Alkaloide einiger mydriatisch wirkender Solanaceen, über welche ich vor kurzem im Archiv der Pharmazie Mitteilung machte, wies ich auf die eigentümlichen Verhältnisse hin, die nach den vorliegenden Literaturangaben bezüglich der Qualität der Alkaloide in den verschiedenen Organen von *Datura alba* Nees obwalten sollen. Während die Blüten der in China heimischen Pflanze nach Browne 0,485, nach Hesse sogar 0,51% Scopolamin enthalten, konnten J. Shimoyama und F. Koshima (Apoth.-Ztg. 1892, 458) aus den Samen der in der Provinz Chibo wild wachsenden *Datura alba* fast ausschließlich nur Hyoscyamin, neben sehr wenig Atropin isolieren.

Nach Dragendorff (Die Heilpflanzen) und anderen Autoren ist *Datura alba* Nees identisch mit der als *Datura fastuosa* bezeichneten Solanacee. Da mir von den Samen letzterer Daturaart, zu Kulturzwecken, von J. C. Schmidt in Erfurt bezogen, 450 g zur Verfügung

standen, erschien es mir, im Anschluß an meine früheren Arbeiten, nicht ohne Interesse zu sein, dieselben einer Prüfung zu unterziehen. Von diesen Samen war die eine Hälfte als *Datura fastuosa*, flor. alb. plen., die andere Hälfte als *Datura fastuosa*, flor. coerul. plen. bezeichnet. Beide Proben wurden, obschon sie äußerlich keine wesentlichen Verschiedenheiten zeigten, getrennt untersucht.

Das zur Isolierung der in diesen Samen enthaltenen Alkaloide benutzte Verfahren, war das von mir für die Untersuchung anderer Solanaceen verwendete.

Die grob gepulverten, sehr fettreichen Samen wurden mit Alkohol bei 30—40° möglichst extrahiert, die erhaltenen Auszüge bei mäßiger Wärme von Alkohol befreit, die Rückstände mit Wasser verdünnt und durch Ausschütteln mit Petroleumäther von Fett befreit. Die in den Petroleumäther mit übergegangenen Alkaloide wurden demselben durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen.

Um die in den von Fett befreiten Extrakten enthaltenen Basen zu isolieren, wurden dieselben mit Natriumbikarbonat alkalisiert und alsdann wiederholt mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt. Dem Aether-Chloroform konnten hierauf die aufgenommenen Alkaloide leicht durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser wieder entzogen werden. Die auf diese Weise erhaltenen Alkaloidlösungen waren kaum gefärbt, sodaß dieselben direkt zur Fällung mit Goldchlorid verwendet werden konnten.

Die in obiger Weise erschöpften Extrakte wurden alsdann mit viel Aether-Chloroform übergossen, hierauf mit konzentrierter Pottaschelösung versetzt und sofort in der Schüttelmaschine ausgeschüttelt. Dem Aether-Chloroform wurde dann das noch aufgenommene Alkaloid ebenfalls durch salzsäurehaltiges Wasser entzogen und diese Auszüge gesondert mit Goldchlorid einer Prüfung unterzogen. Außer einigen Kryställchen eines, aus Hyoscyamin- und Atropingoldchlorid bestehenden Gemisches, resultierten hier jedoch nur kleine, zur weiteren Untersuchung unzureichende Mengen von amorphen Golddoppelsalzen.

A. Samen von *Datura fastuosa*, flor. coerul. plen.

(230 g.)

Goldchlorid rief in den Lösungen, welche durch Ausschütteln des Petroleumäthers und der Aether-Chloroformauszüge des mit Natriumbikarbonat alkalisierten Extraktes mit salzsäurehaltigem Wasser erhalten waren, eine reichliche, krystallinische Fällung hervor. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser wurden hieraus 1,05 g eines bei 207—209° unter Aufschäumen schmelzenden Doppelsalzes erhalten, welches nach seiner charakte-

ristischen Form, dem Schmelzpunkte und dem Goldgehalte aus Scopolamingoldchlorid bestand.

0,346 g enthielten 0,1056 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$, $HCl \cdot AuCl_3$:
Au 30,52	30,57.

Aus dem Filtrate der direkten Fällung mit Goldchlorid, sowie aus den Mutterlaugen des durch Umkrystallisation gereinigten Scopolamingoldchlorids schieden sich nach dem Eindampfen und darauf folgendem freiwilligen Verdunstenlassen zunächst noch einige Kryställchen von Scopolamingoldchlorid ab, alsdann erfolgte eine Abscheidung von wenig glänzenden, zu kleinen Rosetten gruppierten feinen Krystallfittern. Mit letzterer Krystallisation, bzw. nach derselben, erfolgte die Abscheidung eines öligen Goldsalzes in rotgelben, durchscheinenden Tröpfchen. Da letztere bei der Aufbewahrung jener Flüssigkeit im Eisschranke alsbald erstarrten, so ließen sich dieselben leicht sowohl von dem direkt in Rosettenform ausgeschiedenen Golddoppelsalze, als auch von der Mutterlauge (M) durch Auslesen trennen.

Bei der Umkrystallisation aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser verwandelte sich das zunächst rosettenförmig ausgeschiedene Golddoppelsalz in glänzende, bei 161—162° schmelzende Blättchen, die nach dem Aeußeren, dem Schmelzpunkte und dem Goldgehalte aus Hyoscyamingoldchlorid bestanden. Die Menge dieses Doppelsalzes betrug 0,170 g.

0,170 g enthielten 0,05305 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_6$, $HCl \cdot AuCl_3$:
Au 31,21	31,30.

Das zunächst ölig ausgeschiedene Golddoppelsalz lieferte, nachdem es krystallinisch erstarrt, alsdann in heißem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst und schließlich die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen war, zunächst noch eine kleine Menge von Hyoscyamingoldchlorid (Schmp. 159—161°), alsdann vereinzelt mattgelbe, knöpfchenartige, bei 136—138° schmelzende Gebilde von Atropingoldchlorid. Schließlich resultierten noch geringe Mengen von klebrigen Massen, welche ebensowenig wie die aus der Mutterlauge (M) ausgeschiedenen Produkte ähnlicher Beschaffenheit weiter untersucht wurden, da die Gesamtmenge zu gering war.

B. Samen von *Datura fastuosa*, flor. alb. plen.

(220 g.)

Die Resultate, welche bei der Untersuchung der Samen dieser Daturaart erzielt wurden, stimmen im wesentlichen mit denen überein, welche sich bei der im vorstehenden eingehender dargelegten Prüfung

der *Datura fastuosa flor. coerulea. plen.* ergaben. Die Menge der im reinen Zustande isolierten Golddoppelsalze war jedoch etwas geringer, als dort. Dagegen war die Quantität der aus den letzten Mutterlaugen abgeschiedenen klebrigen, amorphen Golddoppelsalze etwas beträchtlicher, als bei den Samen von *Datura fastuosa, flor. coerulea. plen.*

An reinem Scopolamingoldchlorid vom Schmp. 206—209° gewann ich hier 0,91 g.

0,222 g enthielten 0,0678 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4, HCl \cdot AuCl_2$:
30,54.	30,57.

An reinem Hyoscyamingoldchlorid vom Schmp. 160—162° erhielt ich 0,11 g; Atropingoldchlorid beobachtete ich nur in vereinzelten kleinen, warzenförmigen Gebilden (Schmp. 134—136°).

Vergleicht man die Resultate der vorstehenden Untersuchungen mit denen, welche Shimoyama und Koshima bei der Prüfung der japanischen Samen von *Datura alba* erzielten, so macht sich qualitativ und quantitativ ein großer Unterschied bemerkbar. Genannte Forscher erhielten aus 1 kg Samen etwa 0,90 g Hyoscyamingoldchlorid, entsprechend einem Gehalte von 0,041% Hyoscyamin, und kaum 0,05 g Atropingoldchlorid, wogegen ich aus 230 g der Samen von *Datura fastuosa, flor. coerulea. plen.* mehr als 1,05 g Scopolamingoldchlorid, entsprechend einem Gehalte von 0,216% Scopolamin, und mehr als 0,170 g Hyoscyamingoldchlorid, entsprechend einem Gehalte von 0,034% Hyoscyamin, isolierte. Die Samen von *Datura fastuosa, flor. alb. plen.* lieferten mir 0,20% Scopolamin und 0,023% Hyoscyamin.

Wie weit die großen Differenzen, welche in den von Shimoyama und Koshima erzielten Resultaten im Vergleich zu den von mir gemachten Beobachtungen obwalten, auf den Einfluß klimatischer oder sonstiger Verhältnisse zurückzuführen sind, vermag ich nicht zu entscheiden. Daß das Alter der Pflanzen und das Entwicklungsstadium derselben einen gewissen Einfluß auf die Qualität und Quantität der Mydriatika ausüben, habe ich früher bei *Atropa Belladonna* bereits beobachtet. Aehnliches konnte Herr Dr. A. Kircher bei *Datura arborea* konstatieren, wie aus nachstehender Mitteilung hervorgeht.

II. *Datura arborea.*

Von Dr. Adolf Kircher.

Im Anschluß an die Untersuchungen über die mydriatisch wirkenden Alkaloide der *Datura arborea* (Arch. d. Pharm. Bd. 243, S. 323) wurden auch die Samen genannter Pflanze einer diesbezüglichen Prüfung unterworfen.

Die Isolierungsmethode der Alkaloid-Golddoppelsalze, welche ich bei dem, in einer Menge von 50 g vorliegenden Material anwandte, habe ich bereits bei der Verarbeitung der Organe von *Datura Metel* eingehend erörtert (Arch. d. Pharm. Bd. 243, S. 311).

A. Mit Natriumbikarbonat alkalisierter Auszug.

Die erhaltene, schwach salzsaure Lösung der Pflanzenbasen lieferte mit Goldchloridlösung durch fraktionierte Fällung zunächst zwei Goldsalze mit Fp. 190° und 154°. Nach dem Umkrystallisieren ergab die erste Fraktion die typischen, sägeförmig ausgezackten Krystalle des Scopolamingoldchlorids (Fp. 208°), und die zweite die charakteristisch kleinen, zu moosähnlicher Form gruppierten Blättchen des Hyoscyamingoldchlorids (Fp. 161°). Das Mengenverhältnis beider Doppelsalze war etwa 1:3.

B. Mit Kaliumkarbonat nunmehr stark alkalisierter Auszug.

Nach der Umwandlung der noch vorhandenen Alkaloide in die Hydrochloride erhielt ich durch Goldchloridlösung noch kleine Mengen von Hyoscyamingoldchlorid (Fp. 151°, umkrystallisiert 160°) und einige ölige Tropfen, vermutlich von Atropingoldchlorid.

Abgesehen von den kleinen, vielleicht präexistierend vorhandenen Mengen Atropins, enthält somit auch der Samen von *Datura arborea*, Scopolamin und Hyoscyamin, jedoch in einem Verhältnis von etwa 1:4 und nicht, wie ich nach meinen früheren Untersuchungen der übrigen Organe dieser Pflanze erwarten konnte, Scopolamin als Hauptalkaloid.

Bei den früheren Untersuchungen von *Datura arborea*, welche mit einem stattlichen, im hiesigen botanischen Garten kultivierten, blühenden Exemplare zur Ausführung gelangten, ergab sich, daß dieselbe in allen zur Prüfung gelangten Teilen als Hauptalkaloid das Scopolamin enthielt, obschon sich überall auch Hyoscyamin als Nebenalkaloid nachweisen ließ.

Die bemerkenswerten Unterschiede, welche in der Qualität der Alkaloide bei den untersuchten Samen, im Vergleich zu den früher geprüften sonstigen Organen der *Datura arborea* obwalten, dürften auf die verschiedenen äußeren Verhältnisse zurückzuführen sein, unter denen die betreffenden Pflanzen gewachsen waren. Das frühere Untersuchungsmaterial war im hiesigen botanischen Garten kultiviert, wogegen die jetzt geprüften Samen, welche durch J. C. Schmidt in Erfurt bezogen waren, von ausländischen Pflanzen stammten, da die hier gezogenen Exemplare unter dem Einflusse der klimatischen Verhältnisse nicht zur Samenreife gelangen.

Um zu sehen, ob auch bei den hier kultivierten Pflanzen das Alter und das Entwicklungsstadium einen Einfluß auf die Art der vorhandenen Alkaloide ausübt, habe ich 100 g der getrockneten Achse und 60 g der Wurzel einer bereits verblühten und zum größten Teil entblätterten *Datura arborea* von neuem auf die Art der vorhandenen Pflanzenbasen geprüft.

Die Untersuchung der Achse ergab als Resultat die Gegenwart von relativ viel Hyoscyamin und wahrscheinlich wenig Scopolamin. Bei der Gewinnung der Aurochlorate nämlich erhielt ich besonders eine zweite Fraktion, die umkristallisiert sich in seiner typischen Form als reines Hyoscyamingoldchlorid erwies (Fp. 162°). Die erste Fällung, an Menge sehr gering, gestattete nicht ein Umkristallisieren, jedoch lag, nach dem Aussehen und Schmelzpunkt derselben zu urteilen, wohl unreines Scopolamingoldchlorid vor.

Die Wurzel enthielt nur wenig Hyoscyamin und etwas mehr Atropin, welches als Goldsalz zunächst in öligen Tropfen zur Abscheidung gelangte.

Die im vorstehenden skizzierten, von den Resultaten meiner früheren Untersuchungen abweichenden Befunde können nur durch die verschiedene Beschaffenheit der untersuchten Pflanzen eine Erklärung finden.

Die früher von mir untersuchten Organe der *Datura arborea*: Blüten, Blätter, Stamm und Wurzel, stammten, wie bereits erwähnt, von einer älteren, etwa 1,5 m hohen, noch in normaler Entwicklung begriffenen, blühenden Pflanze, wogegen die jetzt untersuchten Organe: Achse und Wurzel, einer jüngeren, bereits verblühten und zum größten Teil entblätterten, mehr oder minder im Absterben begriffenen, etwa 1 m hohen Pflanze angehörten. Da die früher untersuchte und die jetzt geprüfte Pflanze sonst unter gleichen Bedingungen im hiesigen botanischen Garten kultiviert waren, so kann die Verschiedenheit in dem Alkaloidgehalte derselben nur durch die wesentliche Differenz in dem Alter und in dem Entwicklungsstadium bedingt sein.

Daß jedoch eine *Datura*-Spezies unter gleichen biologischen Verhältnissen in einem bestimmten Entwicklungsstadium fortgesetzt die gleiche Art der Alkaloide erzeugt, zeigt die der *Datura arborea* verwandte *Datura Metel*. Diese Pflanze, welche im hiesigen botanischen Garten in den Jahren 1902, 1903, 1904 und 1905 unter gleichen Bedingungen kultiviert worden war, habe ich fortgesetzt in dem gleichen Entwicklungsstadium: zur Blütezeit, auf die Art der Alkaloide untersucht und hierbei meine frühere Beobachtung, daß wir es hier mit einer „typischen“ Scopolaminpflanze zu tun haben, nur bestätigt gefunden.
