

Das bei der rhombischen Form nicht auftretende  $\bar{P}\infty$  macht mit  $a$  einen Winkel von  $52^{\circ} 7'$ .  $oP$  mit  $P\infty$  bei der monoklinen Form einen Winkel von  $55^{\circ} 22'$ .

Ich muss noch hinzufügen, dass das durch Schwefelsäure dargestellte Tropicidin sich nach dem Lösen in Wasser durch Hinzufügen von mehr Wasser nicht trübt, und dass sich das salzsaure Salz beim Eindampfen nicht färbt, sondern als farblose Krystallmasse zurückbleibt. Ich halte die entgegenstehenden Angaben meiner frühern Mittheilung durch Verunreinigung bedingt.

### 68. A. Ladenburg: Ueber das Hyoscyamin.

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Auffindung der Tropeine, über welche ich der chemischen Gesellschaft kürzlich Mittheilung gemacht habe, wurde ich zu einer näheren Untersuchung der dem Atropin nahestehenden, mydriatisch wirkenden Alkaloide angeregt und ich habe über das Hyoscyamin schon einige Angaben machen können, durch welche die früheren Ansichten über die Zusammensetzung dieser Verbindung umgestossen, und dieses als mit dem Atropin isomer nachgewiesen wurde.

Um einen näheren Einblick in die Constitution der Base zu gewinnen, wurde sie mit einer wässrigen Lösung von krystallisiertem Baryt auf  $60^{\circ}$  erwärmt, wodurch sehr bald vollständige Zersetzung erreicht wurde. Die erhaltene Lösung wurde durch Kohlensäure von Baryt befreit, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Von der aus der ätherischen Lösung gewonnenen Säure habe ich schon mitgetheilt, dass sie grosse Aehnlichkeit mit Tropasäure, und deren Zusammensetzung besitzt. Ich kann heute noch einige Thatsachen mittheilen, welche für die Identität beider sprechen.

Die Hyoscinsäure schmilzt bei  $116-117^{\circ}$ , die reinste Tropasäure bei  $117-118^{\circ}$ , aus Wasser krystallisiren beide beim langsamen Verdunsten in Tafeln. Die wässrige Lösung der Hyoscinsäure wird durch 5procentiges übermangansaures Kali in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen tritt sofort sehr deutlich Bittermandelölgeruch auf. Es wurde solange von der Oxydationsflüssigkeit zugesetzt, bis dieser Geruch verschwunden war und die Farbe des Permanganats beim Erwärmen beständig blieb, dann filtrirt und das Filtrat mit schwefeliger Säure behandelt. Die entstandene, trübe Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser dann verdunstet. Es hinterblieb eine farblose, krystallinische Säure, die aus Wasser umkrystallisirt, bei  $120^{\circ}$  schmolz und daher Benzoësäure ist. Die Tropasäure verhält sich ebenso. Es wurde ferner 1 g Hyoscinsäure mit 2 g Barythydrat in

concentrirter, wässriger Lösung während 7 Stunden gekocht und dann die Lösung durch Salzsäure gefällt. Es schied sich eine gut krystallisirte Säure aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 105—106° schmolz und ganz das Aussehen von Atropasäure hatte. Auch die Analyse stimmt auf die Formel  $C_9 H_8 O_2$  der Atropasäure.

	Gefunden	Berechnet
C	73.01	72.97
H	5.54	5.41.

In derselben Weise hat Fittig die Tropasäure in Atropasäure umgewandelt, deren Schmelzpunkt von Kraut zu 106.5° angegeben wird.

Trotz dieser Uebereinstimmung halte ich die Identität von Tropasäure und Hyoscinsäure noch nicht für zweifellos erwiesen, wenn auch sehr wahrscheinlich. Es steht nämlich auch die aus dem Hyoscyamin durch Zerlegung mittelst Baryt gewonnene Base, das Hyoscin, dem Tropin sehr nahe. Zur Gewinnung des Hyoscins wurde der nach Entfernung der Hyoscinsäure erhaltene Rückstand eingedampft, mit Kali übersättigt, erwärmt und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird durch Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Aether abdestillirt. Es bleibt ein sehr bald krystallinisch erstarrendes Oel. Die aus etwa 12 g Hyoscyamin erhaltene Ausbeute davon, die etwa 3 g betrug, wurde der Destillation unterworfen. Es ging constant bei 229° über, d. h. bei derselben Temperatur, bei welcher auch das Tropin siedet. Das übergegangene Oel erstarrt ziemlich leicht wieder und wird durch Krystallisation aus Aether in farblosen Tafeln erhalten, die sich an der Luft nach und nach etwas gelblich färben. Die Analyse dieser Substanz ergab Zahlen, die auf ein wasserhaltiges Tropin, etwa auf die Formel  $C_8 H_{15} NO, \frac{1}{2} H_2 O$  stimmen, ähnlich wie sie Kraut früher (Ann. Chem. Pharm. 133) gefunden hat. Auch der Schmelzpunkt dieser Substanz ist wesentlich niedriger, wie der von reinem Tropin, nämlich bei 47—50°, während wasserfreies Tropin bei 61.5° schmelzen soll (Kraut). Uebrigens habe ich wiederholt bei reinem, aus Atropin dargestellten, destillirten Tropin den Schmelzpunkt von 50° gefunden, während ich bei andern Präparaten einen um 10 oder 12° höhern Schmelzpunkt fand. Wahrscheinlich hängt diese Erniedrigung des Schmelzpunkts mit einer Wasseraufnahme zusammen und Stud. Meyer ist in meinem Laboratorium damit beschäftigt, diese Thatsachen genauer zu verfolgen und aufzuklären. Jedenfalls ist der Schmelzpunkt des Tropins keine genügend bestimmte und charakteristische Eigenschaft desselben, die zur Vergleichung mit andern ähnlichen Basen benutzt werden kann.

Dass übrigens das Hyoscin dieselbe Zusammensetzung wie das Tropin und nicht, wie Höhn und Reichardt angeben, die Formel

$C_8 H_{15} N$  besitzt, zeigt die Analyse des Platindoppelsalzes, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist und daraus in grossen, orangegelben Prismen gewonnen werden kann:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8 H_{15} N O HCl)_2 Pt Cl_4$
C	27.65	27.67
H	4.78	4.61
Pt	28.00	28.36.

Dieses Platindoppelsalz zeigt auch in seinen sonstigen Eigenschaften sehr grosse Aehnlichkeit mit der gleich zusammengesetzten Tropinverbindung. Von der letztern giebt Kraut an, dass sie reguläre, bisweilen auch, wenn das Tropin aus durch Salzsäure zerlegtem Atropin stamme, monokline Krystalle bilde, während nach Lossen die Krystalle dem rhombischen, vielleicht auch klinorhombischen System zugehören. Die Messungen von Tropin- und Hyoscinplatinchlorid sind bereits im Gang und ich werde über das Resultat demnächst berichten. Hier will ich noch hinzufügen, dass das Pikrat und das Golddoppelsalz des Hyoscins genau wie die entsprechenden Tropinsalze erhalten werden und aussehen, so dass also bis jetzt zwischen beiden Basen keine wesentliche Verschiedenheit hat constatirt werden können.

Soweit die Thatsachen jetzt bekannt sind, sind doch noch drei Möglichkeiten vorhanden, welche die meines Erachtens zweifellos erwiesene Verschiedenheit zwischen Atropin und Hyoscyamin erklären können:

1. Die Hyoscinsäure ist verschieden von der Tropasäure.
2. Das Hyoscin ist verschieden von Tropin.
3. Die Zersetzungsprodukte von Atropin und Hyoscyamin sind identisch, aber die Componenten in den beiden Alkaloiden verschieden gebunden, so dass ihre Isomerie ähnlich aufzufassen wäre, wie die zwischen Gaultheriaöl und Methylsalicylsäure.

Einstweilen erscheinen mir alle 3 Hypothesen gleich unwahrscheinlich und ich bin daher sehr befriedigt eine Methode gefunden zu haben, welche die Frage definitiv lösen wird und über deren Resultate ich demnächst berichten werde. Hier füge ich noch hinzu, dass die Entscheidung über das Isomerieverhältniss zwischen Atropin und Hyoscyamin um so wichtiger ist, als Duboisin und Daturin mit Hyoscyamin identisch sind. Den Nachweis der ersteren Thatsache lasse ich hier gleich folgen, während die Untersuchung des Daturins, die ich mit Stud. Meyer gemeinschaftlich ausführe, erst demnächst veröffentlicht werden wird.