

104. Ernst Schmidt: Zur Kenntniss des Daturins.

(Eingegangen am 28. Februar 1880.)

In dem letzten Heft dieser Berichte (S. 256) findet sich eine Notiz von Hrn. A. Ladenburg über die Identität von Daturin und Hyoscyamin, deren Nachweis demnächst veröffentlicht werden soll. Seit längerer Zeit mit einer vergleichenden Untersuchung von Daturin und Atropin beschäftigt, erlaube ich mir die bis jetzt gewonnenen Resultate kurz mitzuthemen.

Nach den Untersuchungen von Planta (Ann. Chem. Pharm. 74, S. 252) sind die Basen Atropin und Daturin identisch, nach den Angaben von Poebl (Chem. Centrbl. 1878, 108) dagegen von einander verschieden, und zwar soll sich diese Verschiedenheit einestheils in dem Verhalten gegen das polarisirte Licht, andernteils in dem Verhalten gegen Platinchlorid und gegen Pikrinsäure bemerkbar machen. Da ferner auch das Daturin stärker mydriatisch wirken soll, als das Atropin, so schien es mir von Interesse zu sein, diese beiden Basen in ihren Eigenschaften und in ihren Zersetzungsprodukten mit einander zu vergleichen.

Als Material zu diesen Untersuchungen dienten Atropine und Daturine, welche von Gehe, Schuchardt und Trommsdorff bezogen waren und zuletzt Basen, die ich mir im Laufe des letzten Sommers und Herbstes selbst bereitet habe. Bei den käuflichen Basen ist es mir bis jetzt nicht gelungen eine chemische Verschiedenheit nachzuweisen. Dasselbe Verhältniss scheint auch zwischen dem selbstbereiteten Atropin und Daturin obzuwalten, jedoch sind die Untersuchungen mit letzterem Materialen, ebenso die optischen und krystallographischen Vergleiche noch nicht zum Abschlusse gekommen.

Atropin und Daturin von Trommsdorff schmolzen übereinstimmend bei 115.5° . Ladenburg giebt für Trommsdorff'sches Atropin ebenfalls den Schmelzpunkt 115.5° an, für reinstes Handelsprodukt dagegen 113.5° ¹⁾. Beide Präparate waren in ihrem Aeussern nicht zu unterscheiden; sie bildeten mehrere Millimeter lange, durchsichtige, glänzende Krystalle.

Atropin von Gehe, Schuchardt und aus hiesiger Sammlung schmolz bei 112.5° , nach je zweimaliger Umkrystallisation bei 114.5° . Daturin aus denselben Bezugsquellen schmolz bei $105-106^{\circ}$, nach nochmaliger Umkrystallisation bei $113.5-114.5^{\circ}$. Selbst dargestelltes Daturin schmolz bei 113.5° ; ein Präparat, welches ich der Freundlichkeit des Hrn. Apotheker Dr. Hornemann verdanke, besitzt einen Schmelzpunkt von $114-114.5^{\circ}$.

¹⁾ Diese Berichte XII, 942 und 943.

Sämmtliche Atropine und Daturine, die ich zu obigen Bestimmungen benutzte, besaßen die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$.

Alle bis jetzt von mir geprüften Atropinsorten erwiesen sich als optisch activ; sie drehten den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links. Am schwächsten war die Ablenkung der Trommsdorff'schen Präparate (spiessige Krystalle bis zu 0.5 und 0.6 cm Länge), deren mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung (1:10) nur 0.6 Grade nach links drehte.

Das Daturin von Gehe (Schmelzp. 106.5°), von Schuchardt (Schmelzp. 105°), von Hornemann (Schmelzp. $114-114.5^{\circ}$) und selbst bereitetes (Schmelzp. 113.5°) drehten sämmtlich schwächer oder stärker nach links.

Nach Buignet (Jahresb. 1861, 49) ist Atropin schwach links drehend, nach Poehl (l. c.) dagegen inactiv.

Nach den Beobachtungen letzteren Forschers soll dagegen Daturin schwach linksdrehend sich verhalten. Im Gegensatze zu der Beobachtung Poehl's und der meinigen, erwies sich das Trommsdorff'sche Daturin (Schmelzp. 115.5°) in einer Lösung von verdünntem Alkohol (1 Thl. Daturin, 10 Thl. verdünntem Alkohol) als inactiv.

Ob die beobachtete optische Activität dem Atropin und dem Daturin wirklich eigenthümlich ist, wie es den Anschein hat, oder ob dieselben nur einer geringen, selbst die Bildung grosser Krystalle (Schmelzp. $114-115.5^{\circ}$) nicht beeinträchtigender Beimengung zu zuschreiben ist, sollen die mich gegenwärtig beschäftigenden weiteren Untersuchungen mit selbst dargestellten Basen entscheiden.

Ich habe die Beobachtung gemacht, dass die Platindoppelsalze des Atropins und Daturins, entgegen den vorliegenden Angaben, sich leicht in sehr schönen, durchsichtigen Krystallen erhalten lassen. Zu diesem Zweck ist es nur erforderlich die verdünnte Lösung derselben freiwillig an der Luft verdunsten zu lassen. Auf diese Weise habe ich vom Atropin- und vom Daturinplatinchlorid Krystalle von mehreren Millimetern Durchmesser erhalten, welche weder in dem Aussehen, noch in der Art der Abscheidung, noch in der Zusammensetzung ($C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl$)₂ PtCl₄, noch in den Schmelzpunkten unter Zersetzung bei $207-208^{\circ}$, irgend welche Verschiedenheiten beobachten lassen.

Aus diesen Doppelsalzen habe ich die Basen abermals abgeschieden, jedoch dieselben bisher noch nicht in den optischen Verhalten näher studiren können.

In analoger Weise lassen sich auch die Golddoppelsalze des Atropins und Daturins, allerdings in weniger schön ausgebildeten Krystallen, erhalten. Ich habe dieselben bis jetzt nur in rosettenförmiger Gruppierung oder in moosförmiger Verzweigung zur Ab-

scheidung gebracht. Die Zusammensetzung beider Salze entspricht der Formel $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl + AuCl_3$.

Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich Atropin und Daturin vollkommen gleich.

Je 0.5 ccm der salzsauren Lösung beider Basen erlitt durch Platinchloridlösung (1:20) keine Fällung, ebenso wenig durch einen Tropfen Pikrinsäurelösung. Wurde jedoch von letzterem Reagens mehr zugefügt, so entstand in beiden Lösungen eine starke, gelbe Fällung, die beim Stehen sich in gelbe Krystallblättchen verwandelte. Lösungen von Goldchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Cadmiumjodid-Jodkalium und Jod-Jodkalium verursachten starke Fällungen. Der rothbraune, durch Jod-Jodkalium verursachte Niederschlag verwandelte sich alsbald in blaugrüne, metallglänzende Krystalle eines Perjodids.

In je 0.5 ccm der 1:1000 verdünnten salzsauren Atropin- und Daturinlösung erzeugten Platinchlorid und Pikrinsäure keine Fällung mehr, wohl aber die übrigen, oben erwähnten Reagentien. Bei einer Verdünnung von 1:10000 (je 1 ccm) gaben nur Jod-Jodkalium und Phosphomolybdänsäure Fällungen; Phosphowolframsäure verursachte eine schwache Trübung; die übrigen oben erwähnten Reagentien bewirkten keine Veränderung. Dieselben Erscheinungen, wie bei 1:10000, liessen sich auch noch in einer Verdünnung von 1:100000, für je 1 ccm Lösung, beobachten.

Durch 12—13 stündiges Kochen mit Baryhydratlösung wurden Atropin und Daturin in Tropine u. Atropasäuren zerlegt. Die aus beiden Basen abgeschiedenen Säuren zeigten weder in dem Aussehen, noch in der Art der Abscheidung, noch in der Zusammensetzung $C_9H_8O_2$, noch in den Schmelzpunkten 106.5° , Verschiedenheiten, so dass die aus Daturin gewonnene Säure wohl mit der aus Atropin entstehenden Atropasäure identisch ist.

Eine gleiche Uebereinstimmung, wie zwischen jenen beiden Säuren, waltet auch zwischen den aus Daturin und Atropin erhaltenen Tropinen ob. Beide Tropine resultirten aus wasserfreiem Aether als seidenglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 63° (Kraut giebt für Tropin aus Atropin den Schmelzpunkt 61.2° an). Die Zusammensetzung der beiden freien Basen habe ich wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht ermittelt, wohl aber die der Platin- und Golddoppelsalze. Die Tropinplatinchloride und Atropin und Daturin scheiden sich in gleicher Weise, entsprechend den Angaben von Kraut und Lossen über Tropinplatinchlorid des Atropins, in grossen, rothen, wohlausgebildeten Krystallen ab, die in der Art der Abscheidung und dem Aussehen keine Verschiedenheit erkennen lassen. Die Zusammensetzung beider

Salze wurde als $(C_8 H_{15} NO \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$ ermittelt. Der Schmelzpunkt beider Salze liegt bei $198 - 200^\circ$ (unter Zersetzung).

Die Golddoppelsalze beider Tropine scheiden sich bei langsamer Verdunstung in grossen, gelben, tafelförmigen Krystallen ab, deren Analyse die Formel $C_8 H_{15} NO \cdot HCl + Au Cl_3$ ergab. Beide Salze sind in ihrem Aeusseren nicht zu unterscheiden; sie schmelzen unter Zersetzung bei $210 - 212^\circ$. Auf das optische Verhalten sind die Zersetzungsprodukte des Atropins und Daturins bis jetzt noch nicht geprüft worden.

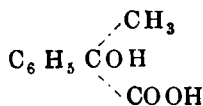
Die Einzelheiten dieser Untersuchungen werde ich demnächst in einer ausführlichen Mittheilung veröffentlichen.

Halle a./S., Universitätslaboratorium, 26. Febr. 1880.

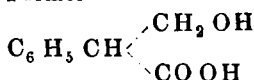
105. A. Ladenburg und L. Rügheimer: Künstliche Bildung der Tropasäure.

(Eingegangen am 28. Februar 1880.)

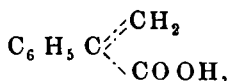
In ihren Untersuchungen „über die Atropa- und Isatropasäure“¹⁾ gelangen Fittig und Wurster zu dem Schlusse, dass der Tropasäure die Formel



zuzuschreiben sei. Die Formel

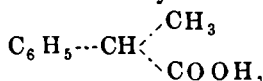


geben sie der von ihnen durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die Atropasäure,



und nachherigen Austausch des Bromatoms der so entstehenden Bromhydratropasäure gegen Hydroxyl dargestellten Atrolactinsäure.

War diese Ansicht über die Constitution der Tropasäure richtig, so konnte man hoffen, sie durch Oxydation der Hydratropasäure,



mit übermangansaurem Kali zu erhalten. Richard Meyer²⁾,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 145.

²⁾ Diese Berichte XI, 1283, 1787.