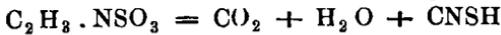


Die Spaltungsprodukte durch die Wärme sind also sehr einfach. Der Stickstoff der Nitrosogruppe tritt als Rhodan aus; ausserdem entstehen beim Erhitzen der freien Säure in der wässrigen Lösung noch Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:



oder graphisch ausgedrückt:



Beim Erhitzen der trockenen Barytverbindung entstehen correspondirend Sulfoeyanbaryum und Baryumcarbonat, während von beiden am Baryum concurrirenden Säuren kleine Antheile entweichen.

Graz, Februar 1880.

154. A. Ladenburg: Beziehungen zwischen Hyoscyamin und Atropin und Verwandlung des einen Alkaloids in das andere.

(Eingegangen am 13. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon in einer früheren Mittheilung habe ich über die Zersetzungsprodukte des Hyoscyamins, Hyoscinsäure und Hyoscin berichtet. Die Säure zeigte die grösste Aehnlichkeit mit Tropasäure: sie hat dieselbe Zusammensetzung, denselben Schmelzpunkt, liefert wie jene bei der Oxydation Bittermandelöl und Benzoësäure, bei der Behandlung mit Baryt Tropasäure. Meine früheren Angaben über Hyoscin waren noch unvollständig, ich will sie heute ergänzen.

Ich hatte gezeigt, dass das Platindoppelsalz des Hyoscins dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Aussehen wie Tropinplatinchlorid besitzt. Ich lasse heute die Resultate der Krystallmessungen beider folgen, welche inzwischen von Hrn. Dr. Bodewig ausgeführt wurden.

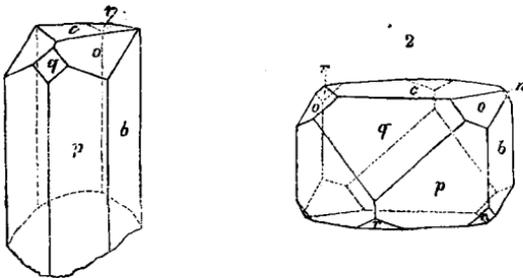


Fig. 1 ist Tropinplatinchlorid, Fig. 2 Hyoscinplatinchlorid.

Die Krystalle sind identisch. Krystallsystem monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.55317 : 1 : 0.9794,$$

$$\beta = 87^{\circ} 32'.$$

Formen: $c = oP = 001$, $q = -P\infty = 101$, $r = +\frac{1}{2}P\infty = \bar{2}01$,
 $o = -\frac{3}{4}P3 = 134$, $n = +\frac{3}{2}P3 = 132$,
 $p = \infty P = 110$, $b = \infty P\infty = 010$.

Am Tropinplatinchlorid kommen nur p , b , q , o , c , r vor (vergl. Fig. 1) und sind die Krystalle langprismatisch.

$$\text{Normalenwinkel: } \Delta p : p = 110 : \hat{1}10 = 57^{\circ} 51',$$

$$\Delta p : q = 110 : 101 = 39^{\circ} 57',$$

$$\Delta q : c = 101 : 001 = 58^{\circ} 41'.$$

Die Krystalle sind ohne nachweisbare Spaltbarkeit. Die Ebene der optischen Axen ist \perp zu $\infty P\infty = 010$.

Um auch die freie Base selbst mit dem Tropin genau vergleichen zu können, habe ich mir eine grössere Quantität davon durch Zerlegung des Daturins verschafft, dessen Identität mit Hyoscyamin ich inzwischen erwiesen habe. Aus 20 g käuflichen Daturins wurden 10 g Hyoscin gewonnen, welche bei der Destillation genau bei 229° siedeten. Das bald erstarrende Produkt wurde aus Toluol umkrystallisirt, wo grosse, schöne, wasserhelle Krystalle erhalten wurden, die an der Luft rasch, offenbar unter Abgabe von Toluol, verwittern. Dieselben wurden auf dem Wasserbad geschmolzen, nach dem Erkalten und Erstarren pulverisirt und mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt lag dann bei 62° und die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_8H_{15}NO$	Gefunden
C	68.08	67.89
H	10.63	10.95.

Die Base ist ausserordentlich hygroskopisch und schon nach sehr kurzem Verweilen an der Luft fällt der Schmelzpunkt bis gegen 50° und daraus erklären sich meine früheren Angaben über Hyoscin. Alle diese Beobachtungen wurden genau in derselben Weise auch beim Tropin aus Atropin gemacht, so dass ein Unterschied zwischen Tropin und Hyoscin nicht aufgefunden werden konnte.

Die Thatsache nun, dass 2 isomere aber verschiedene Alkaloide Atropin und Hyoscyamin identische Spaltungsprodukte liefern, erschien mir zunächst so auffallend, dass ich glaubte weitere unwiderlegliche Beweise dafür beibringen zu müssen. Solche schienen mir gegeben, wenn es gelang aus den Zersetzungsprodukten des Hyoscyamins nach der kürzlich von mir angegebenen Methode Atropin herzustellen. Ich habe diesen Versuch eben seiner Wichtigkeit wegen in 3 facher Weise ausgeführt.

Es wurde 1) Tropin aus Atropin und Hyoscinsäure aus Daturin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad behandelt;

2) Hyoscin aus Hyoscyamin und Tropasäure aus Atropin ebenso behandelt;

3) Hyoscin aus Hyoscyamin und Hyoscinsäure aus Hyoscyamin ebenso behandelt.

Die entstandenen Alkaloide wurden je durch Kaliumcarbonat gefällt, der Niederschlag durch Chloroform aufgenommen und dieses verdunstet. Der Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt. Die entstehenden öligen Salze erstarren bald und wurden aus Wasser umkrystallisirt. In allen 3 Fällen war Atropingold entstanden, was sowohl durch das charakteristische Aussehen, als an dem Schmelzpunkt erkannt wurde. Hierdurch ist die Verwandlung von Hyoscyamin in Atropin ausgeführt, und jeder Zweifel über die Identität ihrer Spaltungsprodukte beseitigt.

In welcher Weise die Isomerie beider Alkaloide aufzufassen ist, wird durch diese Versuche noch nicht endgültig entschieden, vielleicht sind dieselben nur als physikalisch isomer anzusehen. Jedenfalls erscheint auch eine Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin als durchaus möglich, und ich bin mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt.

Während des Schreibens dieser Mittheilung erhalte ich das 4te Heft der Berichte, in welchem Ernst Schmidt einige Beobachtungen über Atropin und Daturin angibt, bei denen keine Verschiedenheit zwischen beiden Alkaloiden zu Tage tritt. Mir scheint die Frage nach der Identität derselben solange nicht discutirbar, bis meine Beobachtungen über die charakteristisch verschiedenen Goldsalze als irrtümlich erkannt sind. Auffallenderweise gibt aber Schmidt die näheren Eigenschaften der Goldsalze nicht an, so dass nicht einmal zu entscheiden ist, ob er das gleiche Material wie ich unter Händen hatte. Meine Angaben über Daturin beziehen sich nur auf ein Merck'sches Präparat, das ich gemeinschaftlich mit Meyer als bestimmt von Atropin verschieden und mit Hyoscyamin identisch erkannt habe. Und aus meinen Untersuchungen geht unzweifelhaft hervor, dass in der Natur zwei isomere und einander sehr nahe stehende aber verschiedene Alkaloide $C_{17}H_{23}NO_3$ vorkommen, welche dieselben Spaltungsprodukte liefern und von denen schon jetzt das eine in das andere verwandelt werden kann.