

enthält auch eine bedeutende Menge eines sauerstoffhaltigen, hochsiedenden, pfeffermünzartig riechenden Oels.

Noch sei erwähnt, dass wir eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Colophoniums bei der Destillation gemacht haben. Von der Gegenwart unzersetzt gebliebenen Colophoniums im Roböle haben wir nichts bemerkt und möchten wir daher in Frage ziehen, ob nicht die von Hrn. Kelbe bemerkten „grossen Mengen unzersetzt gebliebenen Colophoniums“ absichtlich zur Verfälschung dem Oele zugesetzt worden sind.

376. A. Ladenburg: Ueber das Hyoscin.

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon früher habe ich mitgetheilt (diese Berichte XIII, 910), dass in dem Hyoscyamus neben dem Hyoscyamin noch ein zweites Alkaloid vorkommt, welches bisher zuweilen als amorphes Hyoscyamin von dem krystallinischen Hyoscyamin, über dessen chemische Natur meine früheren Untersuchungen einige Aufklärungen gegeben haben, unterschieden wurde. Dasselbe bleibt nach der Entfernung des langsam auskrystallisirenden Alkaloids in der Mutterlauge zurück und kommt als brauner, zäher Syrup im Handel vor. In dieser Form habe auch ich es von Merck in Darmstadt bezogen.

Zur Abscheidung eines reinen Alkaloids aus diesem Rohprodukt, welches noch beträchtliche Mengen von krystallinischem Hyoscyamin enthält, eignet sich auch hier wieder das Golddoppelsalz. Dasselbe fällt allerdings zunächst barzig, kann aber nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, gut ausgebildeten, mässig glänzenden, breiten, gelben Prismen gewonnen werden, während aus den Mutterlauen desselben nahezu reines, gegen 160° schmelzendes Hyoscyamingold dargestellt werden konnte.

Von diesem unterscheidet sich das neue Goldsalz durch seine geringere Löslichkeit, durch seinen geringeren Glanz, durch seine besser ausgebildeten Krystalle und durch seinen weit höheren Schmelzpunkt, der nach gehöriger Reinigung bei 196° — 198° unter Zersetzung der Substanz liegt. Im Folgenden gebe ich verschiedene Analysen dieses Salzes, die von verschiedenen Darstellungen, d. h. von verschiedenen Rohprodukten herrühren, und durch eine ungleiche Zahl von Krystallisationen, die schliesslich bis auf 6 erhöht wurden, erhalten worden waren.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel
C	32.26	—	31.67	31.71	—	—	—	31.80	31.86
H	4.20	—	3.54	3.28	—	—	—	3.44	3.61
N	—	—	—	—	—	—	2.21	—	2.21
Au	—	30.66	—	—	30.81	30.49	—	—	30.65.

Auf die Formel des Atropingoldes stimmen diese Analysen nicht gut, denn diese verlangt

Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3 HClAuCl_3$	
C	32.48
H	3.82
N	2.20
Au	31.23.

Immerhin sind aber die Zahlen nahe genug, um die Differenzen als durch geringe Verunreinigung bedingt anzunehmen. Ich habe deshalb weiter versucht, die Zusammensetzung des Alkaloids durch die Analyse andere Derivate desselben festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des möglichst gereinigten Goldsalzes durch Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwefelgold filtrirt und das Filtrat eingedampft.

Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats wurde durch Kaliumcarbonat das Alkaloid ausgefällt, welches sich ölig ausschied und selbst nach mehreren Stunden nicht erstarrte. Es wurde deshalb mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses über kohlen saurem Kali getrocknet und dann abdestillirt. Ein farbloser, zäher Syrup bleibt zurück, der trotz vielfachen Bemühens in keiner Weise erstarren wollte. Von einer Analyse desselben wurde deshalb abgesehen.

Die Base wurde von Neuem in Chlorhydrat verwandelt und dieses in Platindoppelsalz übergeführt. Die concentrirte wässrige Lösung des letzteren krystallisirt beim Stehen in kleinen oktaëdrischen Krystallen, doch konnten diese wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser und auch in Aetheralkohol von dem Platinchlorid kaum getrennt und daher nicht analysirt werden.

Das Pikrat der Base fällt aus der salzsauren Lösung durch Pikrinsäure zunächst amorph, verwandelt sich aber bald in ein Oel, das langsam krystallisirt. Dieses wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in schönen Prismen gewonnen. Die Analyse ergab mit der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ wenig übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	51.82	51.88	53.28
H	5.19	5.07	5.10.

Nun wurde versucht, durch Bestimmung der Zersetzungsprodukte zur Erkenntniss der Zusammensetzung des Alkaloids zu gelangen und zwar wurde zunächst das käufliche sog. amorphe Hyoscyamin durch Barytwasser zu spalten versucht, indem 1 Th. Alkaloid mit 2 Th. krystallisirten Baryts in 12 Th. Wasser gelöst, auf 60° erwärmt wurde. Nach einigen Stunden war alles in Lösung gegangen, die verdünnte und erkaltete Lösung wurde dann durch Kohlensäure gefällt, vom

kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat nach mässiger Concentration durch Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Die vom Aether aufgenommene Säure hinterblieb nach Destillation des Lösungsmittels als Oel, welches nach Zusatz einer Spur Tropasäure sofort erstarrte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag nach mehrfacher Krystallisation bei 115.5—116.5° (Tropasäure schmilzt bei 117—118°). Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	65.14	65.06
H	6.13	6.03.

Da diese Säure auch das Aussehen und die Löslichkeit der Tropasäure besass, so war es sehr wahrscheinlich, dass sie damit identisch war.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether hinterbleibende, salzsaure Lösung wurde stark eingedampft, dann mit Kali versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über Aetzkali getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein Syrup, der nicht erstarrte. Derselbe löste sich leicht in verdünnter Salzsäure, welche Lösung durch Platinchlorid nicht getrübt wurde, aber nach starkem Eindampfen hübsche orangerothe Prismen eines Platindoppelsalzes lieferte. Dieses gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. f. $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$
C	27.43	27.67
H	4.45	4.61.

Danach hatten also die Zersetzungsprodukte des amorphen Hyoscyamins dieselbe Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften, wie ich sie früher für das krystallinische Hyoscyamin festgestellt hatte. Unter diesen Umständen war es nothwendig, wenn man jeden Irrthum ausschliessen wollte, die Zersetzung mit möglichst gereinigtem Alkaloid auszuführen, da ja das Handelsprodukt krystallinisches Hyoscyamin enthält und dessen Zersetzungsprodukte: Tropasäure und Tropin, event. für die des daneben vorkommenden Alkaloids, für welches ich den Namen Hyoscin ¹⁾ hiermit einführe, gehalten werden konnten.

Es wurde daher abermals eine grössere Menge von möglichst reinem Hyoscingold dargestellt und daraus in oben beschriebener Weise etwa 9 g syrupförmiges Hyoscin gewonnen. Dieses wurde, wie oben, durch Barytwasser zerlegt.

Die jetzt gewonnene Säure hatte wieder das Aussehen u. s. w. der Tropasäure, schmolz nach dreimaliger Krystallisation bei 116.5° und gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

¹⁾ Der Name Hyoscin ist von Höhn und Reichardt für das basische Zersetzungsprodukt des Hyoscyamins vorgeschlagen worden. Da ich aber gezeigt habe, dass dieses mit Tropin identisch ist (vgl. diese Berichte XIII, 607), so kann der Name sehr passend hier verwendet werden.

	Gefunden	Berechnet
C	64.78	65.06
H	6.52	6.03.

An der Identität dieser Säure mit Tropasäure hege ich keinen Zweifel und habe nicht geglaubt, weitere Beweise dafür beibringen zu müssen.

Die durch Zersetzung des Hyoscins gewonnene Base wurde diesmal zur Reinigung und weiteren Charakterisirung der Destillation unterworfen und ging dabei zwischen 241° und 243° über. Das Destillat erstarrte sofort zu einer weissen Krystallmasse.

Durch diesen Siedepunkt ist das basische Zersetzungsprodukt des Hyoscins als verschieden von dem Tropin erkannt¹⁾. Es scheint auch viel hygroskopischer als dieses zu sein, da die Krystalle sehr bald feucht wurden und zerflossen. Unter diesen Verhältnissen habe ich auf eine weitere Untersuchung der freien Base, für welche ich den Namen Pseudotropin vorschlage, verzichtet und diese durch ihre schönen Salze näher charakterisirt. Am genauesten wurde das Platindoppelsalz studirt und durch Bestimmung seiner krystallographischen Eigenschaften seine Verschiedenheit von Tropinplatinchlorid festgestellt.

Schon oben ist das Platindoppelsalz erwähnt, bei der Darstellung desselben aus reinem, destillirtem Pseudotropin habe ich die dort angegebenen Eigenschaften wieder gefunden, auch die Analyse gab ähnliche Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$
C	27.46	27.67
H	4.96	4.61.

Trotz der Kleinheit der erhaltenen Krystalle hatte Hr. College Professor v. Lasaulx die Güte, dieselben zu bestimmen und mir darüber folgende Angaben zu machen.

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.702 : 1 : 0.879.$$

Beobachtete Formen:

$P(111)$ und $\frac{3}{2}\check{P}\infty(023)$, [Fig. 1] zuweilen noch eine nicht bestimmbare Pyramide $m\check{P}n$ der brachydiagonalen Reihe [Fig. 2].

Fig. I.

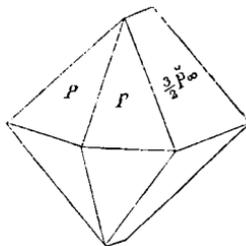
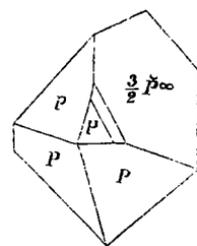


Fig. II.



¹⁾ Um jeden Irrthum auszuschliessen, habe ich alsbald nach dieser Destillation mit demselben Thermometer Tropin destillirt, welches wie sonst bei 229° überging.

Winkel der Normalen:

	Berechnet	Gefunden
Brachydiagonale Polkante von P	—	57° 30'
Makrodiagonale - - -	86° 30'	87°
Winkel des Domas (023)	74° 20'	75°
Winkel der brachydiagonalen Polkanten von P	77° 12'	77° 30'
- - makrodiagonalen - - -	82° 26'	82° 45'

Die zur Bestimmung dienenden Kryställchen hatten nur eine Grösse von 0.5 mm. Eine Messung am Reflexionsgeniometer gestattete nur die brachydiagonale Polkante der Pyramide. Zur Berechnung des Axenverhältnisses dienten dann ausserdem die unter dem Mikroskop ziemlich gut bestimmbaren Hauptschnittswinkel. Die Krystalle sind selten so regelmässig gebildet wie Fig. 1. In der Regel tritt die eine Pyramidenfläche ganz zurück und erscheinen zudem die Krystalle wie hemimorph, indem das Doma (023) fast immer nur an dem einen Ende auftritt wie in Fig. 2. Die Ebene der optischen Axen liegt in $\infty P \infty$. Bissectrix ist die Verticalaxe.

Der rhombische Charakter wird auch durch die parallele Orientierung in den 3 Hauptschnitten erwiesen.

Das Golddoppelsalz des Pseudotropins, welches etwa die Löslichkeit des Tropicgoldes zu besitzen scheint, unterscheidet sich davon wesentlich durch das Aussehen der Krystalle, welche in kleinen, glänzenden, scharf begrenzten, wahrscheinlich rhombischen Formen erhalten wurden. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}NO, HCl, AuCl_3$
C	19.58	19.96
H	3.17	3.33.

Auch das Pikrat und Quecksilberdoppelsalz des Pseudotropins wurden in hübschen Krystallen gewonnen, aber nicht weiter untersucht.

Das Studium der Zersetzungsprodukte des Hyoscins ergibt also, dass diese, Tropasäure und Pseudotropin, von derselben Zusammensetzung sind wie die Spaltungsprodukte von Atropin und Hyoscyamin. Daraus folgt dann unmittelbar die Isomerie dieser drei Alkaloide. Ich hatte nun gehofft durch direkte Synthese des Hyoscins aus seinen Spaltungsprodukten dieses im absolut reinen, mit der zur Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ genau stimmenden Zusammensetzung zu erhalten. Der Versuch, der allerdings nur in kleinem Maassstabe in der zur Darstellung von künstlichem Atropin angegebenen Weise ausgeführt wurde, lieferte aber eine so mangelhafte Ausbeute, dass ich ihn vorerst ganz aufgeben musste.

Ich habe dann nochmals versucht durch veränderte Reinigungsmethode das Hyoscingold in der von der Theorie angezeigten Zusammensetzung zu erhalten und habe dies schliesslich auch erreicht

durch Kochen des Chlorhydrats mit Thierkohle. Das daraus dargestellte Goldsalz war sofort krystallinisch und hatte nach dreimaliger Krystallisation den constanten Schmelzpunkt 198° . Die Analyse ergab jetzt:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HClAuCl_3$
C	32.24	32.17	—	—	32.48
H	3.52	3.97	—	—	3.82
Au	—	—	30.69	30.63	31.22.

Was die qualitativen Reactionen des Hyoscins betrifft, so sind sie denen des Hyoscyamins ähnlich: in der verdünnten und sauren Lösung des Chlorhydrats erzeugt Kaliumquecksilberjodid einen hellgelben, amorphen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine amorphe, manchmal auch ölige Ausscheidung, durch Jod in Jodkalium wird ein schwarzes, öliges Perjodid gewonnen, Ferrocyankalium giebt einen weissen, amorphen Niederschlag.

Die mydriatische Wirkung des Alkaloids ist nach Versuchen meines Collegen, Professor Völkers, der des Atropins sehr analog und mindestens ebenso stark. Ueber seine übrigen physiologischen und therapeutischen Wirkungen sind noch Versuche im Gange.

Interessant ist eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten, stark mydriatisch wirkenden Alkaloide:

1) Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

2) Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

3) Hyoscin, $C_{17}H_{23}NO_3$, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Pseudotropin, $C_8H_{15}NO$.

4) Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, spaltet in Mandelsäure, $C_8H_8O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

Es geht hieraus hervor, dass die bis jetzt bekannten, in der Natur vorkommenden Mydriatica untereinander isomer sind.

377. Oscar Jacobsen: Ueber Anhydrosulfaminisophtalsäure.

(Berichtigung.)

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Oxydation des α -Metaxyloisulfamids oder der zunächst daraus entstehenden Sulfamintoluylsäure mittelst Kaliumpermanganat erhielt ich sulfaminisophtalsaures Kalium und aus diesem eine bei 289° schmelzende Sulfaminsäure. Remsen, mit dessen ersten Angaben diese Beobachtung vollständig übereinstimmte, verbesserte sich