

### 36. Ernst Schmidt<sup>1)</sup>: Ueber die Alkaloïde der Belladonnawurzel und des Stechapfelsamens.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XIII, 6, 370) machte ich die Mittheilung, dass es mir nicht gelungen sei, eine chemische Verschiedenheit zwischen dem käuflichen Atropin und Daturin nachzuweisen und dass das gleiche Verhältniss auch zwischen den selbst dargestellten Basen obzuwalten schiene, ohne dass jedoch, wie ich ausdrücklich bemerkte, die Untersuchungen mit letzteren Materialien, ebenso wie die optischen und krystallographischen Vergleiche zu jener Zeit bereits zum Abschluss gediehen waren. In dem nämlichen Hefte der Berichte fand ich zu meiner Ueberraschung eine Mittheilung der HH. Ladenburg u. Meyer, in welcher diese Forscher auf Grund ihrer Versuche, namentlich die constatirte Uebereinstimmung in dem Aussehen und den Schmelzpunkten der Golddoppelsalze, glaubten die Identität von Daturin, Hyoscyamin und Duboitin behaupten zu dürfen. Dieser Widerspruch zwischen den Beobachtungen jener Forscher und den meinigen fand kurze Zeit darauf durch Hrn. Ladenburg (diese Berichte XIII, 6, 909) insofern eine Erklärung, als er nachwies, dass in der *Atropa Belladonna* mindestens zwei Alkaloïde, nach ihrem specifischen Gewichte als schweres und leichtes Atropin unterschieden, enthalten seien, von denen das schwere mit dem von mir, sowie von Geiger und Hesse entdeckten Atropin, das leichte mit dem Hyoscyamin identisch ist. Auch in der *Datura stramonium* sind nach Ladenburg diese beiden Alkaloïde enthalten, nur herrscht in dieser Pflanze das leichte Alkaloïd: Hyoscyamin, im Gegensatze zur *Belladonna* wesentlich vor.

Im weiteren Verfolge meiner vergleichenden Untersuchungen der in der Wurzel von *Atropa Belladonna* und in dem Samen von *Datura stramonium* enthaltenen Alkaloïde, bin ich zu Resultaten gelangt, welche meine früheren, an den käuflichen Basen gemachten Beobachtungen vollkommen bestätigen, die aber auch andererseits im Einklange stehen mit den letzteren Untersuchungen Ladenburgs, indem es auch mir gelungen ist, in den aus den betreffenden Pflanzentheilen selbst dargestellten Basen und im Rohmaterial von *Atropa*- und *Datura*alkaloïden, für deren Ueberlassung ich Hrn. H. Trommsdorff in Erfurt zu besonderem Dank verpflichtet bin, das gleichzeitige Vorhandensein von Atropin, bezüglich von Daturin und Hyoscyamin nachzuweisen.

<sup>1)</sup> Aus dem Sitzungsberichte der naturf. Gesellschaft zu Halle vom 18. December 1880.

Ladenburg hat den Nachweis des Vorhandenseins von Hyoscyamin in den Basen der *Atropa Belladonna* und dem *Datura stramonium* durch Isolirung eines bei 159° C. schmelzenden Goldsalzes geführt, welches in dem Aussehen — glänzende, gelbe Blättchen — der Zusammensetzung und dem Schmelzpunkte mit der entsprechenden, aus Hyoscyamin dargestellten Verbindung übereinstimmt. In Anbetracht der geringen Unterschiede, welche die freien Basen in ihrem Aeusseren, den Schmelzpunkten, den meisten Salzen und dem sonstigen Verhalten zeigen, Unterschiede, die durch kleine Verunreinigungen noch wesentlich verwischt werden, habe ich früher und auch jetzt zur weiteren Charakterisirung und Unterscheidung der in der *Belladonna*-wurzel und in dem *Stechapfelsamen* enthaltenen Alkaloide die Platindoppelsalze benutzt, welche, wie ich bereits mittheilte (l. c.), sich in messbaren Individuen erhalten lassen. Herr Dr. O. Lüdecke hat die Güte gehabt, sich der Untersuchung der optischen und krystallographischen Eigenschaften der von mir aus jenen Basengemischen dargestellten Platindoppelsalze zu unterziehen. Die hierbei erzielten Resultate haben in Uebereinstimmung mit den auf der Eigenschaft der Golddoppelsalze basirenden Beobachtungen Ladenburgs den Nachweis geliefert, dass in der Wurzel von *Atropa Belladonna* und in dem Samen von *Datura stramonium* je neben Atropin auch Hyoscyamin vorhanden ist. Da die Platindoppelsalze des Atropins, Daturins und Hyoscyamins sich nicht in der Zusammensetzung unterscheiden, auch in dem Aeusseren und in den Schmelzpunkten kaum merkliche Abweichungen von einander zeigen, so erschien mir der angedeutete Weg der Vergleichung der Krystallformen hier als der einzige, welcher eine sichere Entscheidung in dieser Frage ermöglichte.

Ich benutze die Gelegenheit, um Hrn. Dr. O. Lüdecke für seine vielen Mühewaltungen, die er mit der Untersuchung jener Krystalle gehabt hat, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herr Lüdecke theilt mir über die Formen des Atropin-, Daturin- und Hyoscyaminplatinchlorids Folgendes mit:

Die Krystalle des Atropinplatinchlorids und die des Daturinplatinchlorids gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Die betreffenden Combinationskanten rechts und links von der Symmetrieebene sind einander vollständig gleich; es sind Combinationen von  $\infty P$  mit  $OP$  und verschiedenen abgeleiteten positiven Pyramiden. Die Säulenwinkel des Daturinplatinchlorids weichen von denen des Atropinplatinchlorids um  $\frac{1}{2}^{\circ}$  ab; gleiche Abweichungen zeigen die übrigen Winkel; demnach kann an der Isomorphie beider nicht gezweifelt werden, da die betreffenden Winkel an verschiedenen Krystallen des einzelnen Salzes ebenfalls beträchtlich differiren. Die optischen Elasticitätsaxen sind der Symmetrieebene parallel.

Die Krystalle des Hyoscyaminplatinchlorids zeigen einige Aehnlichkeit in dem Säulenwinkel; derselbe differirt nur um  $1^\circ$  von dem der oben genannten Körper; aber die Basis OP ist auf die Säulenflächen schief aufgesetzt, auch die optischen Elasticitätsaxen liegen, auf welche Flächen man die Krystalle auch legen mag, immer gegen die Kanten geneigt. Die Krystalle gleichen in ihrer einfachen Gestalt sehr einem Rhomboëder, doch sind die drei Kanten unter einander verschieden; es ist eine Combination von  $\infty P'_1$  mit  $\infty_1 P$  und OP des triklinen Systems. Dass diese Krystalle mehrfache Zwillinglamellen bergen, lehrt uns die Betrachtung im convergenten Licht, wo man z. B. durch eine Fläche drei Axenbilder sieht.

In dem bereits früher von mir untersuchten (l. c.) Atropin und Daturin, welches ich von der chemischen Fabrik H. Trommsdorff in Erfurt in wohlausgebildeten, säulenförmigen oder spiessigen, bis zu 0.5—0.6 cm langen Krystallen erhielt und welches ich in der gleichen Qualität aus verschiedenen käuflichen und selbst dargestellten Präparaten durch wiederholte Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol abschied (Schmelzp.  $115\text{—}115.5^\circ\text{ C.}$ ), ist es mir nicht möglich gewesen, weder auf dem oben angedeuteten Wege noch durch Ueberführung in die Golddoppelsalze, Hyoscyamin nachzuweisen, so dass diese Alkaloïde, entsprechend meinen früheren Angaben (l. c.), entschieden als einheitliche und zwar identische Körper zu betrachten sind, umso mehr, als es nicht gelang durch häufiges Umkrystallisiren weder das Aussehen derselben zu ändern noch den Schmelzpunkt,  $115\text{—}115.5^\circ\text{ C.}$ , zu erhöhen. Die Mutterlauge, welche bei der Umkrystallisation des von Hrn. Trommsdorff mir übermittelten Rohdaturins, sowie der von mir selbst dargestellten Daturine resultirten, enthielten neben Atropin und Hyoscyamin nicht unbeträchtliche Mengen von Tropin. Auch in den Mutterlauge der den gleichen Quellen entstammenden Rohatropine liess sich neben Tropin auch Hyoscyamin, wenn auch in ungleich geringerer Menge als in den Daturinmutterlauge, nachweisen.

Ob das in den Mutterlauge der Rohalkaloïde aufgefundene Tropin auch in den betreffenden Pflanzentheilen vorkommt, muss ich dahin gestellt sein lassen; in diese Mutterlauge ist es wahrscheinlich erst in Folge einer Zersetzung von Atropin und Hyoscyamin, welche sich während der langwierigen Operation der Umkrystallisation vollzogen hat, hineingelangt.

Aus je 10 g selbst dargestellten, gelblich-weissen Rohatropins resultirten durch wiederholte Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol 5—6 g glänzender, in spiessiger Form sich abscheidender, scharf bei  $115\text{—}115.5^\circ\text{ C.}$  schmelzender Krystalle von reinem Atropin; aus 10 g Rohatropin, welches mir durch Herrn Trommsdorff gütigst zur Verfügung gestellt wurde, etwas über 6 g.

Bei dem Rohdaturin war die Ausbeute an meiner, mit obigem Atropin identischen Base, etwa die gleiche, wie die aus den Rohatropinen. Ich bemerke jedoch, dass die ölige, allmählig krystallinisch erstarrende Mutterlauge noch beträchtliche Mengen von Atropin und Daturin enthielt, welche vermuthlich nur durch die vorhandenen Beimengungen anderer Basen an der Krystallisation verhindert wurden. Die aus diesen Mutterlaugen dargestellten Platindoppelsalze erwiesen sich als ein Gemisch von Atropin und Hyoscyaminplatinchlorid. In den mir vorliegenden, aus Belladonnawurzel und aus Stechapfelsamen grösstentheils selbst dargestellten Rohbasen bestand somit die Hauptmenge aus Atropin, bezüglich dem damit identischen Daturin vom Schmelzpunkte 115—115.5°. Dieses Mengenverhältniss scheint jedoch kein constantes zu sein, wenigstens giebt Ladenburg an, dass in dem *Datura stramonium*, im Gegensatz zu *Belladonna* das leichte Alkaloid, Hyoscyamin, wesentlich vorherrsche.

Ausser den monoklinen Krystallen des Atropin-, bezüglich Daturinplatinchlorids und dem triklinen des Hyoscyaminchlorids fanden sich unter den Platindoppelsalzen, welche aus den Mutterlaugen der Rohbasen dargestellt wurden, noch mikroskopische, sechsseitige Tafeln, welche entweder dem hexagonalen oder dem regulären System angehören. Ob das Auftreten dieser Krystalle durch das Vorhandensein eines weiteren Isomeren des Atropins oder dem einer anderen Base bedingt wird — Tropinplatinchlorid krystallisirt nach Bodewig<sup>1)</sup> monoklin — habe ich vorläufig nicht ermitteln können.

Das Hyoscyaminplatinchlorid, welches zum Vergleiche mit den Platindoppelsalzen aus den Basen der *Atropa Belladonna* und des *Datura stramonium* verwendet wurde, war aus käuflichem (Trommsdorff) Hyoscyamin vom Schmp. 105° C., entsprechend dem Atropin- und Daturinplatinchlorid, bereitet worden. Neben den triklinen Formen dieses Platinsalzes waren bei der mikroskopischen Prüfung der auf Objektgläsern freiwillig verdunsteten Lösung der zuerst angeschossenen Krystalle, auch monokline Krystalle in beträchtlicher Anzahl zu bemerken, welche in ihrer Form eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Atropinplatinchlorids zeigten. Ob die betreffende Base jedoch wirklich Atropin ist, habe ich nicht näher untersucht, um nicht mit den Arbeiten Ladenburgs über das Hyoscyamin zu collidiren.

Die ausführlichen Mittheilungen über meine Untersuchungen der *Atropa*- und *Datura*alkaloide finden sich in dem November-Decemberheft der Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften (Halle).

Halle, 15. Januar 1881.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 607.