

401. Felix B. Ahrens: Ueber das Mandragorin.

[Aus dem phytochemischen Laboratorium des pflanzenphysiologischen Instituts zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit machte ich eine vorläufige Mittheilung über die Alkaloïde der *Radix Mandragorae*. Durch Extraction der gepulverten Wurzel mit Alkohol wurde ein unreines Alkaloïd in Form eines spröden, gelblichen Harzes gewonnen, das durch das Golddoppelsalz identificirt und »Mandragorin« genannt wurde. Dasselbe wurde als neues Isomeres des Atropins etc. $C_{17}H_{23}NO_3$ angesprochen.

Aus dem Pressrückstande wurden durch saures Wasser Spuren eines Alkaloïdes gewonnen, das sich in gut krystallisierende Doppelsalze überführen liess; diese zeigten sich in ihren Schmelzpunkten verschieden von den entsprechenden Salzen des Mandragorins und so wurde die Vermuthung ausgesprochen, es läge hier ein zweites Mandragora-Alkaloïd vor. Diese Vermuthung wurde in der Folge nicht bestätigt gefunden; die betreffenden Doppelsalze dürften unreine Mandragorinpräparate sein.

Um das Mandragorin genauer studiren und seine Eigenschaften feststellen zu können, habe ich eine grössere Menge frischer Wurzel verarbeitet und zwar drei Sorten verschiedener Abstammung: 1. Mandragora Sicilien (dieselbe sollte von *Mandragora vernalis* stammen), 2. Mandragora Venedig, 3. Mandragora Triest. Von diesen drei Sorten lieferte nur die dritte nennenswerthe Mengen Alkaloïd.

Ob das daran lag, dass die Wurzeln von verschiedenen Species (*M. vernalis* und *M. autumnalis*) herrührten, oder ob der Gehalt der Wurzeln an Alkaloïd sich mit dem Entwicklungszustande der Pflanze ändert, muss dahin gestellt bleiben.

Die Wurzeln wurden in der früher angegebenen Weise verarbeitet. Das rohe Alkaloïd wurde in das Quecksilberdoppelsalz (s. u.) übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung des Chlorhydrates mit kohlsaurem Kali übersättigt und mit Chloroform-Aether ausgeschüttelt. Das so dargestellte reine Mandragorin ist nach dem Stehen über Schwefelsäure eine farblose, geruchlose, durchsichtige, glasartige Masse, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Sie löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet meist baumförmig verästelte, beiderseits gezackte, zerfliessliche Nadeln.

Das Sulfat wurde schon früher beschrieben.

Zur Feststellung der Formel war man wegen der Zerfliesslichkeit des Alkaloïdes und seiner einfachen Salze auf die gut krystallisirenden Doppelsalze angewiesen.

Das Golddoppelsalz wurde schon früher beschrieben. Es bildet dem Hyoscyamingolde sehr ähnliche, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 153—155°.

0.1014 g Aurat lieferte 0.11875 g Kohlensäure und 0.0402 g Wasser.

0.1 g Aurat hinterliess nach dem Glühen 0.0312 g Gold.

Demnach wurde

		Gefunden	
		C	31.94 pCt.
		H	4.4 »
		Au	31.2 »
Berechnet für			
$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	$C_{17}H_{25}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	$C_{17}H_{27}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	
C	32.48	32.38	32.28 pCt.
H	3.8	4.12	4.43 »
Au	31.21	31.11	31.01 »

Das Platindoppelsalz krystallisirt nach einiger Zeit in hübschen, rothen Warzen aus; bildet aus heissem Wasser gelbe, glänzende Blättchen, die unter Zersetzung bei 193—194° schmelzen.

0.1001 g Chloroplatinat lieferte 0.05175 g Wasser und 0.152 g Kohlensäure.

0.1195 g Chloroplatinat hinterliess nach dem Glühen 0.0238 g Platin.

Demnach wurde

		Gefunden	
		C	41.41 pCt.
		H	5.74 »
		Pt	19.99 »
Berechnet für			
$2(C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$	$2(C_{17}H_{25}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$	$2(C_{17}H_{27}NO_3 \cdot HCl)PtCl_4$	
C	41.33	41.17	41.00 pCt.
H	4.87	5.36	5.63 »
Pt	19.7	19.6	19.5 »

Das Quecksilberdoppelsalz wird am besten durch Vermischen wässriger Chlorhydratlösung mit heisser, concentrirter Sublimatlösung dargestellt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in zu Drusen vereinigten Nadeln. Es bildet zackige, glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser); lange, feine, büschelförmige Nadeln (aus Alkohol, worin es leicht löslich). Schmelzpunkt 159.5—160.5°.

0.1125 g Salz lieferte 0.0588 g Kohlensäure und 0.02025 g Wasser.

Gefunden	
C	14.17 pCt.
H	2.00 »

Berechnet für

$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot 4HgCl_2$	$C_{17}H_{25}NO_3 \cdot HCl \cdot 4HgCl_2$	$C_{17}H_{27}NO_3 \cdot HCl \cdot 4HgCl$
C 14.49	14.45	14.36 pCt.
H 1.73	1.84	1.98 »

Die gefundenen Zahlen geben freilich keinen sicheren Aufschluss darüber, ob das Mandragorin ein Isomeres der Belladonna-Alkaloide oder ob darin eine Hydroverbindung zu erblicken ist; doch wird das letztere wahrscheinlicher gemacht. Ich werde versuchen, hydrirte Atropine darzustellen; vielleicht trägt ein Vergleich derselben mit dem Mandragorin zur Klärung der Frage bei.

Die Lösungen des Mandragorins und seiner einfachen Salze erzeugen sowohl innerlich, wie direct ins Auge gebracht, Mydriasis.

Reactionen:

Wässrige Pikrinsäurelösung bildet mit Mandragorinchlorhydrat nach einiger Zeit ein in hellgelben Nadeln ausfallendes Pikrat.

Phosphorwolframsäure erzeugt einen weissen Niederschlag.

Jodjodkalium ein öliges Perjodid.

Ferrocyankalium giebt keine Fällung.

Concentrirte Mineralsäuren bringen keine Farbenreaction hervor.

Breslau, im August 1889.

402. Th. Curtius: Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe (N_2)".

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. August.)

Lässt man Hydrazinhydrat auf Diketone einwirken, oder auf Körper, welche eine Ketogruppe in einem kohlenstoff- oder auch kohlenstoffstickstoffhaltigen Ringe enthalten, so wird der Sauerstoff der Ketogruppen durch die Hydrazogruppe (N_2H_2)" ersetzt, indem mit jedem Sauerstoffatom ein Molekül Hydrazinhydrat in Reaction tritt.

So entsteht aus Benzil zunächst Monohydrazobenzil,

$$\begin{array}{c} (N_2H_2)C \cdot C_6H_5 \\ | \\ COC_6H_5 \end{array}$$

(Schmelzpunkt 151°), und weiter Dihydrazobenzil,

$$\begin{array}{c} (N_2H_2)C \cdot C_6H_5 \\ | \\ (N_2H_2)C \cdot C_6H_5 \end{array}$$