

## Benzildianil.

Das Benzildianil  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  wurde erhalten durch sechsstündiges Erhitzen von Benzil und Anilin mit Phosphorsäureanhydrid im Rohr auf 200°. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt aus einer festen, dunklen Masse und einer dicken, braunen Flüssigkeit. Erstere war zum grössten Teil in Wasser löslich und wurde nicht weiter untersucht. Letztere schied beim Ein giessen in Alkohol gelbe Krystalle ab, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die reine Substanz bildet glänzende, gelbe Blättchen, und schmilzt bei 141°—142°.

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
C	86.68	86.72 pCt.
H	5.55	5.70 »
N	7.78	7.99 »

Der Körper ist in Alkohol, Aether und Ligroïn schwer löslich, etwas leichter in Benzol, leicht in Chloroform. Aus 5 g Benzil wurden etwa 2 g reines Dianil erhalten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

## 382. Ernst Schmidt: Ueber das Hyoscin (Scopolamin).

(Eingegangen am 6. August.)

In dem letzten Hefte dieser Zeitschrift hat sich Herr A. Ladenburg veranlasst gesehen, an eine von mir vor Kurzem publicirte ausführliche Abhandlung über das Scopolamin<sup>1)</sup> einige in Form und Inhalt so befremdende Bemerkungen zu knüpfen, dass ich mich genöthigt sehe, zur Klärung der Sachlage, etwas näher auf dieselben einzugehen. Es scheint mir dies umsomehr geboten zu sein, als Ladenburg einen Vergleich zwischen seinen und meinen Angaben dadurch erschwerte, dass er, im Gegensatz zu einer kurzen, den gleichen Gegenstand behandelnden Notiz von O. Hesse<sup>2)</sup>, unterliess anzugeben, wo meine experimentellen Untersuchungen zur Publication gelangten.

<sup>1)</sup> Archiv der Pharmacie 1892, 207—231.

<sup>2)</sup> Pharmaceut. Zeitung 1892, 232.

Ladenburg giebt an, dass ich aus anderem Material als er ein in den Eigenschaften dem Hyoscin sehr nahestehendes, aber anders zusammengesetztes Alkaloid gefunden, und gezeigt habe, dass einige seiner Analysen auch mit der Formel meines Alkaloids annähernd übereinstimmen. Ferner soll ich angegeben haben, dass eine Handelsprobe von Hyoscin im Wesentlichen aus meinem Alkaloid, dem Scopolamin, bestand, und dass dieses sich auch im Hyoscyamus und in der Duboisia findet, worin Ladenburg Hyoscin nachgewiesen hatte. Hieraus soll ich dann geschlossen haben, dass die von Ladenburg gefundene Base nicht die Formel  $C_{17}H_{23}NO_3$  besitzt, sondern mit dem Scopolamin identisch und ihre Zusammensetzung durch  $C_{17}H_{21}NO_4$  auszudrücken ist.

Diese Angabe ist durchaus ungenau. Ich habe durch meine Untersuchungen nur den experimentellen Nachweis geführt, dass die Base, welche seiner Zeit<sup>1)</sup> Ladenburg als »Hyoscin« neben Hyoscyamin und Atropin aus dem Hyoscyamussamen isolirte, der Hauptmenge nach jedenfalls kein Isomeres letzteren Alkaloids war, sondern vielmehr mit dem von mir zunächst aus der Wurzel von Scopolia atropoides isolirten Scopolamin zu identificiren ist. Die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins, als eines weiteren Isomeren des Atropins und Hyoscyamins, habe ich keineswegs in Abrede gestellt, im Gegentheil ausdrücklich hervorgehoben, dass die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen ist, dass sich ein derartiges Isomeres in der Hyoscyamuspflanze oder in einer anderen Solanacee vorfindet.

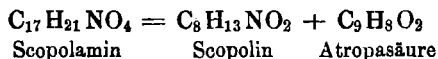
Ladenburg behauptet ferner, dass ich Analysen, welche gegen meine Ansicht sprechen, in meiner Abhandlung übergangen hätte. Es ist mir unerfindlich, wie Ladenburg eine derartig verletzende Behauptung aufstellen kann, da ich allen analytischen Daten Ladenburg's, welche für die von mir eingehender untersuchten Verbindungen in Betracht kamen, ohne Auswahl, zum Vergleich mit den von mir ermittelten angeführt habe. Die beiden Analysen des Hyoscingoldchlorids, welche Ladenburg zum Beweis seiner Behauptung anführt, kommen für den fraglichen Gegenstand gar nicht in Betracht. Es handelt sich bei denselben um »Hyoscin« aus Daboisiablättern, während ich ausdrücklich nur das »Hyoscin« aus Hyoscyamussamen ins Auge gefasst habe. Da es anatomisch kaum zu unterscheidende Duboisiablätter giebt, welche Hyoscyamin, andere welche Scopolamin als Mydriaticum enthalten, so dürfte gerade hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, dass es auch Handelssorten dieser Droge giebt, welche wirklich Hyoscin enthalten.

Im Gegensatze hierzu wird von Ladenburg das umfangreiche analytische Material, durch welches ich den exacten Nachweis er-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 206, 299 und diese Berichte XIV, 1870.

bracht habe, dass das käufliche Hyoscinhydrobromid — Ladenburg im Wesentlichen nur aus dem Hydrobromid des Scopolamins:  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3H_2O$ , und nicht aus dem des Hyoscins:  $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr + 3\frac{1}{2}H_2O$ , besteht, ohne Weiteres mit Stillschweigen übergangen. An dessen Stelle führt Ladenburg nur zwei ziemlich werthlose Analysen eines Golddoppelsalzes an, welches ich gelegentlich früherer Untersuchungen nur in sehr geringer, eine eingehendere Untersuchung ganz ausschliessender Menge erhielt, vielleicht weil jene Daten die einzigen sind, die von den von mir gewonnenen, auf die Möglichkeit der Existenz des Hyoscins hinweisen könnten.

Bei der Untersuchung der Spaltungsproducte des Scopolamins habe ich nur das freie Scopolin und dessen höchst charakteristisches Golddoppelsalz eingehender in Betracht gezogen. Das durch Einwirkung von Barytwasser auf Scopolamin, neben Atropasäure, gebildete Scopolin:



wurde in farblosen, bei  $110^\circ$  schmelzenden und bei  $241-243^\circ$  (uncorrig.) siedenden, nadelförmigen Krystallen erhalten. Das Pseudotropin siedet nach Ladenburg ebenfalls bei  $241-243^\circ$ .

Da Ladenburg von dem Pseudotropin selbst keine Analyse mittheilt, so konnte zum Vergleich mit dem Scopolin naturgemäss nur das benutzt werden, was Ladenburg über dessen Golddoppelsalz angiebt.

Für das Scopolingoldchlorid (Schmp.  $223-225^\circ$ ) ermittelte ich folgende Daten:

Au	39.53	39.69	39.82	39.70	—	—	pCt.
C	—	—	—	19.17	19.40	19.13	›
H	—	—	—	3.04	2.96	2.86	›

Berechnet für

$C_8H_{13}NO_2 \cdot HCl + AuCl_3$		$C_8H_{13}NO \cdot HCl + AuCl_3$	Ladenburg:
Au	39.74	40.90	— pCt.
C	19.41	19.99	19.56 ›
H	2.82	3.33	3.22 ›

Die Analysen des freien Scopolins ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{13}NO_2$
C	61.63	—	61.93 pCt.
H	8.52	—	8.38 ›
N	—	9.10	9.03 ›

Bei der Untersuchung des weniger charakteristischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Scopolinplatinchlorids, habe ich mich auf eine Bestimmung des Wasser- und Plattingehaltes beschränkt, da gerade

in letzterem die Doppelsalze des Scopolins und Hyoscins wesentlich von einander abweichen:

	Gefunden			Berechnet für	
				$(C_8H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	$(C_8H_{15}NO \cdot HCl)PtCl_4$
H <sub>2</sub> O	2.14	2.44	—	—	— pCt.
Pt	27.14	27.09	27.03	28.10	»

Da von dem Pseudotropin-Platinchlorid durch Ladenburg nur der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ermittelt wurde, dagegen Angaben über den Wasser- und Platingehalt überhaupt nicht vorliegen, so liegt es wohl auf der Hand, dass diese Daten daher nicht zu einem Vergleich mit den von mir ermittelten benutzt werden konnten.

Es ist mir daher durchaus unverständlich, wie Ladenburg behaupten kann, ich hätte seine, für die Zusammensetzung des Pseudotropins beweisenden Analysen des Platinsalzes »unterdrückt«. Es muss diese Aeusserung umsomehr befremden, als Ladenburg selbst aus meinem umfangreichen, das Scopolamin und seine Abkömmlinge betreffenden analytischen Materiale nur zwei, mit seiner Ansicht einigermassen im Einklang stehende, an sich ziemlich werthlose Analysen auswählt, alle übrigen jedoch, die das Gegentheil hiervon beweisen, aber gänzlich unberücksichtigt lässt.

Wie weit die neuerdings von Ladenburg für Hyoscingoldchlorid und Pseudotropinplatinchlorid mitgetheilten Analysen für die Existenz des Hyoscins:  $C_{17}H_{23}NO_3$ , beweisend sind, mag zunächst dahingestellt bleiben. Auffallend ist, dass Ladenburg über die Provenienz dieser Präparate keine Angabe macht.

Am Schluss seiner neuesten Publication giebt Ladenburg zu, dass das Hyoscin des Handels bisweilen Scopolamin enthält. Dem gegenüber muss ich bemerken, dass das Hyoscin, welches ich unter der Bezeichnung »Hyoscinum hydrobromicum - Ladenburg« wiederholt von E. Merck bezog, ebenso wie andere Hyoscinpräparate des Handels, im Wesentlichen nur Scopolamin enthielten.

Das von E. Merck bezogene, durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Hyoscinum hydrobromicum-Ladenburg stimmte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in der Krystallform und in der Zusammensetzung mit dem Salze überein, welches Ladenburg seiner Zeit<sup>1)</sup> als Hyoscinhydrobromid beschrieben hat. Es wurde gefunden:

C	—	—	—	52.70	53.20	52.82	—	—	pCt.
H	—	—	—	6.11	6.08	5.81	—	—	»
Br	20.62	20.85	21.11	—	—	—	—	—	»
N	—	—	—	—	—	—	3.67	3.40	»
H <sub>2</sub> O	12.24	12.11	12.34	—	—	—	—	—	»

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1870.

Ladenburg fand dagegen:

C	53.27 pCt.
H	6.17 »
Br	20.84 »
H <sub>2</sub> O	12.27 »

Berechnet für

	$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$	$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O$
C	53.12	53.82 pCt.
H	5.73	6.59 »
Br	20.84	21.11 »
N	3.64	3.69 »

Während jedoch Ladenburg dieses Salz als »Hyoscinhydrobromid« anspricht und für dasselbe aus den von ihm ermittelten analytischen Daten die Formel  $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O$  (bei 100<sup>o</sup> getrocknet) berechnet, habe ich diese Verbindung als Scopolaminhydrobromid,  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$  (bei 100<sup>o</sup> getrocknet) characterisirt. Es geschah dies nicht nur auf Grund obiger Daten, sondern vor Allem unter Berücksichtigung der Werthe, welche die Analysen der aus diesem Hydrobromid dargestellten freien Base, des Acetylderivates derselben, des Golddoppelsalzes, sowie des als Spaltungsproduct gewonnenen Scopolins angaben. Auch die von dem Hydrochlorid, Hydrojodid und Sulfat des Scopolamins ausgeführten Analysen, bezüglich deren ich auf meine ausführliche Arbeit (l. c.) verweise, führen zu der Formel  $C_{17}H_{21}NO_4$  und nicht zu der des Hyoscins,  $C_{17}H_{23}NO_3$ .

An dieser Stelle mögen nur die Analysen des höchst charakteristischen, leicht zu reinigenden Golddoppelsalzes, sowie die der freien Base und des Hydrochlorids Erwähnung finden:

		Gefunden:			
Au	30.60	30.50	30.50	—	pCt.
C	—	—	—	31.71	»
H	—	—	—	3.73	»

Vergleicht man diese Werthe, sowie die, welche ich bei der Analyse von Scopolamingoldchlorid anderer Provenienz fand:

Au	30.53	30.46	30.56	—	—	—	pCt.
C	—	—	—	31.74	31.80	31.53	»
H	—	—	—	3.60	3.56	3.60	»

mit denen, welche seiner Zeit Ladenburg für Hyoscingoldchlorid aus Hyoscyamussamen ermittelte, so ergaben sich namentlich im Goldgehalte nur geringe Differenzen. Ladenburg fand<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 206, 300 u. 306.

								Mittel
Au	—	30.66	—	—	30.81	30.49	—	30.65 pCt.
C	32.26	—	31.71	31.80	—	—	31.67	31.85 »
H	4.20	—	3.44	3.28	—	—	3.54	3.61 »

Hyoscingoldchlorid, welches besonders gereinigt worden war, ergab nach Ladenburg:

Au	30.63	30.69	—	—	pCt.
C	—	—	32.17	32.24	»
H	—	—	3.97	3.52	»

Es berechnen sich dagegen für

	$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl + AuCl_3$	$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl + AuCl_3$
Au	30.57	31.23 pCt.
C	31.76	32.48 »
H	3.42	3.82 »

Erwägt man die grosse Differenz, welche in dem Goldgehalte dieser beiden Doppelsalze hervortritt, dessen Ermittlung durch vorsichtiges Glühen kaum mit erheblichen Fehlerquellen behaftet ist, so wird man zugeben, dass die von Ladenburg für Hyoscingoldchlorid aus Hyoscyamussamen ermittelten analytischen Werthe ungezwungen auch zu der Formel  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl + AuCl_3$  führen.

Die Analyse der diesem Goldsalz und dem im Vorstehenden erwähnten Hydrobromid entsprechenden freien Base lieferten nach allmählichem Trocknen bis auf 100° folgende Zahlen:

			Berechnet für	
			$C_{17}H_{21}NO_4$	$C_{17}H_{23}NO_3$
C	66.85	66.96	67.32	70.58 pCt.
H	7.08	6.98	6.93	7.96 »

Die Analysen des bei 100° getrockneten Hydrochlorids ergaben:

					Berechnet für	
					$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$	$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl$
Cl	10.47	10.45	—	—	10.31	10.91 pCt.
C	—	—	59.91	59.85	60.08	62.67 »
H	—	—	6.60	6.66	6.48	7.37 »

Meine Angaben haben bereits durch O. Hesse<sup>1)</sup> im vollen Umfange eine Bestätigung gefunden. Hesse hat gefunden, dass das von Ladenburg als Spaltungsproduct des Hyoscins beschriebene Pseudotropin nicht der Formel  $C_8H_{15}NO$ , sondern der von mir für das Scopolin aufgestellten  $C_8H_{13}NO_2$  entspricht, sowie dass das Alkaloid, aus welchen dieses Pseudotropin als Spaltungsproduct gewonnen wurde (das Hyoscin) nicht  $C_{17}H_{23}NO_3$ , sondern  $C_{17}H_{21}NO_4$

<sup>1)</sup> Pharmaceut. Zeitung 1892, 232.

zusammengesetzt ist. Hesse behält sich ferner vor, demnächst in einer ausführlichen Mittheilung zu zeigen, dass Ladenburg bei seiner Untersuchung des Hyoscins meist Werthe erhielt, die vorzüglich zu der neuen Formel stimmen, somit ein Hyoscin von der Formel  $C_{17}H_{23}NO_3$  nicht existirt.

Ob ein Hyoscin:  $C_{17}H_{23}NO_3$ , thatsächlich, entsprechend der Ansicht von Hesse nicht existirt, oder ob sich ein solches doch noch in dem Hyoscyamussamen oder in einem anderen Solanacee findet, was ja immerhin möglich ist, werden wohl die weiteren Untersuchungen lehren, jedenfalls bestanden die Handelshyoscine, die mir bisher als Marke-Ladenburg und unter anderer Bezeichnung vorlagen, nicht daraus, sondern im Wesentlichen nur aus Scopolamin:  $C_{17}H_{21}NO_4$ , einer Base, deren Vorkommen ich in der Wurzel von *Scopolia atropoides*, in dem Samen von *Hyoscyamus niger* und *Datura Stramonium*, in den Blättern von *Duboisia myoporoides* und auch in der *Belladonnawurzel* constatirte.

Ladenburg beliebt meine, auf der Basis exacter Beobachtungen sich objectiv bewegendende ausführliche Arbeit in der Art der Beweisführung als originell, wenn auch nicht als nachahmungswerth zu bezeichnen. Ich stelle es dem Urtheil der HHrn. Fachgenossen anheim, ob diese Bezeichnung für meine Untersuchungen oder für die Mittheilung von Ladenburg, in der in keiner Weise versucht wird meine Beobachtungen sachlich zu widerlegen, zutreffend ist.

Marburg, den 4. August 1892.

### 383. J. Tcherniac: Zur Geschichte des Rhodanacetons.

(Eingegangen am 25. Juli; vorgetragen von Hrn. A. Reissert.)

Im Jahre 1883 haben R. Hellon und ich eine Substanz dargestellt, die wir als Rhodanaceton beschrieben haben<sup>1)</sup>. Frühere Versuche, diesen Körper durch die Einwirkung von Rhodankalium oder Rhodanammonium auf Monochloraceton zu erhalten, waren ohne Erfolg geblieben; erst als wir Rhodanbaryum benutzten, ein Agens, welches damals zum ersten Male für die organische Synthese dienstbar gemacht wurde, gelang es uns, die gewünschte Umsetzung zu erzielen; doch war damit die Aufgabe nur halb gelöst. Ein Oel von den Eigenschaften des entstandenen Rhodanacetons aus einem compli-

<sup>1)</sup> Comptes rendus 96, 587; diese Berichte, XVI, 348.