

Es treten also zwei Moleküle Harnstoff zusammen mit drei Molekülen Formaldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser.

Starke Säuren zersetzen die Verbindung, Alkalien sind ohne Einfluss darauf.

Auch bei Abwesenheit von Säure entsteht der Körper, doch ist er dann schwer rein zu erhalten.

Möglicherweise eignet sich der Körper zur Bestimmung von Harnstoff, da die Fällung eine fast quantitative zu sein scheint.

Was die Constitution der Verbindung anlangt, so könnte sie sein:



wenn man den Körper nicht als Hexahydroisoharnsäure:



auffassen will.

#### 459. O. Hesse: Ueber Scopolamin und *i*-Scopolamin.

(Eingegangen am 12. October.)

In diesen Berichten 29, 1776 habe ich gezeigt, dass das von E. Schmidt wiederholt für neu erklärte Scopolamin nichts anderes als das längst bekannte Ladenburg'sche Hyoscin ist, was inzwischen auch von der Firma Gehe & Co.<sup>1)</sup>, welche sich besonders mit der Darstellung dieses Alkaloïds befasst, bestätigt wurde. Andererseits theilte ich<sup>2)</sup> 1895 mit, dass das damalige käufliche Scopolaminhydrobromid ein Gemenge sei, was dann E. Schmidt<sup>3)</sup> bestätigte. Den betreffenden in einem sonderbaren Tone gehaltenen Artikel hat nun E. Schmidt mit einigen Zusätzen versehen in diesen Berichten 29, 2009 wiedergegeben. Ich würde auf diese Mittheilung hier nicht zurückkommen<sup>4)</sup>, wenn sie nicht einige Bemerkungen enthielte, welche eine Ergänzung erfordern.

Unter anderem macht mir E. Schmidt den Vorwurf, dass ich die Ladenburg'sche Analyse von dem aus Duboisia erhaltenen Hyoscin nicht berücksichtigt und die Untersuchung der Duboisiablätter unterlassen hätte. Da indess E. Schmidt<sup>5)</sup> selbst nachwies, dass

<sup>1)</sup> Verzeichniss neuer Heilmittel etc., zusammengestellt von Gehe & Co., August 1896, 17.

<sup>2)</sup> Apotheker-Zeitung 10, No. 22, 187.

<sup>3)</sup> Apotheker-Zeitung 1896, No. 31.

<sup>4)</sup> Eine Reihe von E. Schmidt aufgestellter Behauptungen und Anschuldigungen, welche sich in dem in der Apotheker-Zeitung enthaltenen Artikel vorfinden, wurden schon durch meine in derselben Zeitung No. 36 und 40 enthaltenen Entgegnungen erledigt.

<sup>5)</sup> Arch. d. Pharm. 230, 709.

das Hyoscin aus *Duboisia* nicht nach  $C_{17}H_{23}NO_3$ , sondern nach  $C_{17}H_{21}NO_4$  zusammengesetzt ist, so erledigt sich damit dieser Vorwurf, ganz abgesehen davon, dass zur Darstellung des käuflichen Ladenburg'schen Hyoscins = E. Schmidt'schen Scopolamina, soviel mir bekannt, *Duboisia*-blätter nicht verwandt werden.

Was nun die angebliche Abnahme des Drehungsvermögens von Hyoscin = Scopolamin bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat betrifft, welche E. Schmidt aus einigen Versuchen von Luboldt ableitet, so möchte ich darauf hinweisen, dass dieses Alkaloid für sich weniger stark die Ebene des polarisirten Lichtes dreht als in Verbindung mit Säuren. Dem entsprechend kann aus den beiderseitigen Beobachtungen noch nicht sofort ein Schluss über den etwaigen Einfluss des Kaliumcarbonats auf das fragliche Alkaloid gezogen werden. Um also diesen Einfluss zu eruiren, wird man entweder vom freien Alkaloid auszugehen haben oder in geeigneter Weise von einem Salz desselben, z. B. dem Hydrobromid. Bei den bezüglichen Studien bin ich von dem Hydrobromid ausgegangen, habe jedoch eine Aenderung des Drehungsvermögens vom Hyoscin bei Anwendung von überschüssigem Kaliumcarbonat nicht bemerken können. Als Maximalmenge von Kaliumcarbonat diente 1 Th.: 1 Th. Scopolaminsalz.

Der Umstand, dass auch überschüssiges Silberoxyd nicht auf Hyoscin = Scopolamin verändernd wirkte, liess mich vermuthen, dass E. Schmidt zur Darstellung seines »i-Scopolamins« nicht reines Scopolaminhydrobromid, sondern das gewöhnliche Scopolaminhydrobromid anwandte, dessen Natur, wie aus Allem hervorzugehen scheint, er damals noch nicht kannte. Den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefert E. Schmidt anscheinend im Arch. d. Pharm. 232, 395, wo derselbe sagt: eine sehr bemerkenswerthe Verschiedenheit zeigt das Hydrobromid des i-Scopolamins von dem gewöhnlichen Scopolaminhydrobromid. Darnach arbeitete E. Schmidt nicht ausschliesslich mit dem  $[\alpha]_D = -25^{\circ} 43'$  zeigenden Scopolaminhydrobromid, wie er jetzt behauptet<sup>1)</sup>. Da dessen Angaben über »i-Scopolamin« voller Widersprüche sind, so habe ich es, ehe ich

---

<sup>1)</sup> Auch das »Scopolaminhydrobromid nach E. Schmidt«, welches E. Merck vor etwa zwei Jahren in den Handel brachte, und das wohl von E. Schmidt als rein anerkannt war, zeigte ein um ein paar Grad geringeres Drehungsvermögen. Dasselbe erwies sich zwar frei von Atropin und Hyoscyamin, dagegen enthielt es kleine Mengen eines Alkaloids, dessen Goldsalz in knopfförmigen, bei  $187^{\circ}$  schmelzenden Gebilden anschoss. E. Schmidt fand das gleiche Alkaloid in einer Probe des Hyoscinhydrobromid-Ladenburg von E. Merck, und scheint dasselbe nach der bezüglichen Untersuchung von Gadamer (Arch. d. Pharm. 234, 543) in Pseudo-hyoscyamin zu bestehen.

meine neuliche Mittheilung machte, auch dargestellt, um einigermaßen Aufklärung über das Wesen des »i-Scopolamins« zu erhalten. Bei Anwendung von reinem Hyoscinhydrobromid wurde indess kein »i-Scopolamin« erhalten, dagegen aus gewöhnlichem Scopolaminhydrobromid. Das letztere Salz liess bei der Einwirkung von überschüssigem Silberoxyd zwischen sofortiger und späterer Beobachtung keine Abnahme des Drehungsvermögens erkennen, bei der Verdunstung der Lösung blieb ein firnissartiger Rückstand, der, mit Wasser befeuchtet und mit einem kleinen Atroscinkrystall geimpft, sich alsbald in nadelförmige Krystalle umsetzte. Diese Krystalle, von der Mutterlauge thunlichst getrennt, erwiesen sich nun als ein Gemenge. Aus diesem Gemenge wurde das Bromhydrat dargestellt, welches in Form, Löslichkeit und Krystallwassergehalt befriedigend zu dem »i-Scopolaminhydrobromid« von E. Schmidt stimmte, aber bei dem wiederholten Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine erhebliche Menge reines Atroscinhydrobromid lieferte.

Ich habe dies auch in dem im März d. J. in Stuttgart gehaltenen Vortrage<sup>1)</sup> über mydriatisch wirkende Alkaloïde angedeutet, jedoch mit Rücksicht auf die von E. Schmidt in Aussicht gestellte weitere Untersuchung des »i-Scopolamins« von einer näheren Mittheilung darüber Abstand genommen. Nachdem mir aber E. Schmidt den Vorwurf gemacht hat, dass ich sein »i-Scopolamin« nicht zum Vergleich dargestellt hätte, so glaube ich, auch das Resultat dieser Untersuchung mittheilen zu sollen. Uebrigens folgt schon aus den betreffenden Mittheilungen von E. Schmidt, dass sein »i-Scopolamin« ein Gemenge ist.

Ob übrigens die Differenz im Drehungsvermögen vom gegenwärtigen Hyoscin-Scopolamin-Hydrobromid gegen das des reinen Hyoscinhydrobromids ausschliesslich durch Atroscinhydrobromid bedingt wird, bedarf noch weiterer Untersuchung. Mir gab nämlich eine Probe von Scopolaminhydrobromid, welche ich in letzterer Zeit untersuchen konnte, bei der ersten Krystallisation aus 97procentigem Alkohol mattweisse Krystallkrusten, auf welchen sich einige ins Gelbliche spielende, aus glänzenden Nadeln bestehende Krystallaggregate abgeschieden hatten. Letztere wurden von den ersteren nach Möglichkeit mechanisch getrennt, nochmals aus 97procentigem Alkohol umkrystallisirt und waren nun reines Atroscinhydrobromid. Hatte das anfängliche Hydrobromid (wasserfrei) bei  $p = 4$ ,  $t = 15^{\circ}$   $[\alpha]_D = -12.3^{\circ}$  gezeigt, so zeigten nun andererseits die erwähnten matt-

<sup>1)</sup> In demselben habe ich auch das inactive Atropin näher beschrieben, über welches Gadamer inzwischen Mittheilung machte.

weissen Krystallkrusten unter den gleichen Verhältnissen — 11.3°, nach der sechsten Krystallisation — 10.2° und nach der siebenten — 11.05°. Hoffentlich wird die weitere Untersuchung dieses Hydrobromids Aufklärung über diese Eigenthümlichkeit bringen.

#### 460. Wilhelm Wislicenus: Ueber eine zweckmässige Form von Messkolben.

(Eingegangen am 16. Oktober).

H. Biltz<sup>1)</sup> hat vor Kurzem eine Form der Messkolben mit einer Erweiterung am obren Ende des Halses empfohlen, die ein bequemerer Mischen des Inhaltes gestattet. Diese in der That nicht unzweckmässige Aenderung ist schon vor geraumer Zeit von Pflüger<sup>2)</sup> angegeben worden. Der Pflüger'sche Kolben wird auch in Mohr-Classen's Lehrbuch der Titirmethode<sup>3)</sup> citirt und von der Firma Franz Müller, Dr. H. Geisslers Nachfolger, zu Bonn in den Handel gebracht, in deren Preisverzeichniss sich auch eine Abbildung findet.

Der Vortheil dieser Form kommt übrigens, wie auch Pflüger ausführt, besonders bei der Bereitung solcher Maassflüssigkeiten zur Geltung, deren Titersubstanz nicht in chemisch reinem Zustande abgewogen werden kann, wie das ja bei den Normallösungen der Alkalimetrie die Regel ist. Das bekannte Verfahren, erst eine annähernd richtige, aber absichtlich etwas zu starke Lösung zu bereiten dem Gehalt derselben dann genau festzustellen und endlich in entsprechender Weise zu verdünnen, kann bei der üblichen Form des Messkolbens recht umständlich und namentlich für den Lernenden etwas unübersichtlich werden, wie z. B. die genaue Vorschrift in Winkler's Maassanalyse<sup>4)</sup> zeigt.

Ueber diese kleinen Schwierigkeiten, die sich auch mir beim analytischen Unterricht aufdrängten, habe ich mir vor mehreren Jahren, noch ehe ich auf den Pflüger'schen Kolben aufmerksam geworden war, ebenfalls durch eine Aenderung in der Form des Messkolbens hinwegzuhelfen gesucht. Da sich der Apparat seither bewährt hat, soll er bei dieser sich bietenden Gelegenheit kurz erwähnt werden.

Das Wesentliche ist die Anbringung einer doppelten Marke (z. B. 1000 und 1100, 500 und 600) ähnlich wie bei den Kölbchen für »Zuckerpolarisation«.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2082.

<sup>2)</sup> Pflüger's Arch. f. Physiol. 36, 101.

<sup>3)</sup> 6. Aufl. 1886, S. 45.

<sup>4)</sup> 1888, S. 63.