

Körper stehen muss, der durch Ausschütteln der Calmusölfraction mit Natriumbisulfit, Zerlegen der Verbindung mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether nach dem Abdampfen desselben in Form eines farblosen, bald gelb werdenden Oeles erhalten wurde. Zweifellos ist dieser Körper an dem charakteristischen Calmusöl-Geruch in vorwiegender Weise betheiligt. Wir konnten den Körper in analysenreiner Form bisher nicht erhalten. Hingegen beobachteten wir, dass beim Aufbewahren der Verbindung der Geruch allmählich verschwand unter gleichzeitiger Krystallbildung. Die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 114° und alle Eigenschaften des Asarylaldehyds. Das Oxim des Körpers schmolz bei 137° und lieferte bei der Analyse auf das Asaryloxim stimmende Werthe:

0.0527 g Subst.: 0.1085 g CO_2 , 0.0298 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 56.87, H 6.16.

Gef. » 56.15, » 6.28.

Wir glauben demnach zu der Annahme berechtigt zu sein, dass ein genetischer Zusammenhang zwischen dem mit Sicherheit nachgewiesenen Asaron des Calmusöles und dem eigenthümlichen Riechkörper desselben besteht. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, diesen Zusammenhang aufzuklären.

156. H. Thoms und M. Wentzel: Ueber die Basen der Mandragorawurzel.

[Mitth. aus d. Pharmazeutisch-Chemischen Laboratorium d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 10. April 1901.)

In einer, in diesen Berichten¹⁾ erschienenen früheren Mittheilung hatten wir festgestellt, dass das von Felix B. Ahrens²⁾ aus der Mandragorawurzel isolirte Alkaloid, dem er den Namen Mandragorin gab, kein einheitlicher Körper ist, sondern der Hauptsache nach aus Hyoscyamin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, besteht. Letzteres hatten wir durch Krystallform, Schmelzpunkt und Zusammensetzung seines Goldchloriddoppelsalzes, durch den Schmelzpunkt der aus dem Goldchloriddoppelsalze abgeschiedenen freien Base, durch die Ueberführung derselben in Atropin und durch das polarimetrische Verhalten des schwefelsauren Salzes identificirt.

Bei der mit Goldchlorid bewirkten fractionirten Fällung der salzsauren Lösung des durch Aetherextraction erhaltenen Alkaloidge-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2031 ff [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 251, 312 [1889] und diese Berichte 22, 2159 [1889].

misches hatten wir noch einen zweiten Körper beobachtet, welcher in seiner Form von dem Hyoscyamingoldchlorid abwich. Atropingoldchlorid vom Schmp. 138° hatten wir bei der fractionirten Fällung nicht isoliren können.

Das fragliche Goldchloriddoppelsalz wurde in derben Krystallen hauptsächlich in der vierten Fraction aufgefunden. Sein Schmelzpunkt lag anfänglich bei 198° und konnte schliesslich nach häufigem Umkrystallisiren auf 205° hinaufgerückt werden, sodass ein Zweifel entstand, ob in ihm das Hyoscingoldchlorid Ladenburg's, das Atroscingoldchlorid Hesse's oder das Skopolamingoldchlorid Schmidt's vorlag.

Neuerdings haben wir aus einer grösseren Menge Mandragorawurzel auf folgende Weise das fragliche Nebenalkaloïd des Hyoscyamins isolirt.

Die zerkleinerte Wurzel wurde mit weinsaurem Alkohol und Wasser erschöpft, die vereinten Flüssigkeiten im Vacuum bei geringer Wärme zum Extract eingengt. Die wässrige Lösung des so erhaltenen Extractes wurde mit Petroläther und dann mit Aether ausgeschüttelt. In Letzteren ging der von E. Schmidt¹⁾ als β -Methy-laesculetin identificirte Körper (die sogen. Chrysatropasäure Kunz-Krause's)²⁾ über.

Hierauf versetzten wir gemäss einer von E. Schmidt³⁾ bei der Isolirung von Skopolamin angewendeten Methode, mit doppelt kohlen-saurem Natrium im Ueberschuss, um so durch Aetherextraction möglichst die ihrer Natur nach schwächere Nebenbase von dem stärker basischen Hyoscyamin zu trennen. Der nach dem Ausschütteln der Extractlösung verdunstete Aether hinterliess einen braunen, syrup-artigen Rückstand. Ein Theil desselben, in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt, lieferte eine trübe Flüssigkeit, welche sich durch Schütteln mit Chloroform klärte. Letzterem konnte durch Natronlauge noch eine kleine Menge Methy-laesculetin entzogen werden, während der den eigenthümlichen Geruch bedingende Bestandtheil, über welchen später berichtet werden soll, im Chloroform verblieb.

Die vom Chloroform befreite, ziemlich verdünnte, salzsaure Alkaloïdlösung wurde mit Goldchlorid versetzt. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag lieferte nach dem Umkrystallisiren aus viel salz-saurem Wasser ein Golddoppelsalz in kammförmigen Krystallen, welches zerrieben und getrocknet bei 204° schmolz und 30.72 pCt. Au enthielt.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 238, 437.

²⁾ Arch. d. Pharm. 1885, S. 723 und diese Berichte 31, 1189 [1898].

³⁾ Arch. d. Pharm. 236, 52.

0.1660 g Sbst.: 0,0510 g Au.

$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 30.66. Gef. Au 30.72.

Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

0.2377 g Sbst.: 0.2762 g CO_2 , 0.0753 g H_2O . — 0.2624 g Sbst.: 0.3077 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .

$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. C 31.71, H 3.45.

$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. » 32.42, » 3.85.

Gef. » 31.69, 31.98, » 3.52, 3.73.

Bei der Concentration der Mutterlauge der Goldchloridfällung schieden sich erneut Krystalle von anderem Charakter ab. Dieses aus salzsäurehaltigem Wasser mehrfach umkrystallisirte Goldchloriddoppelsalz schmolz bei 162° und ergab bei der Veraschung 31.55 Au.

0.0970 g Sbst.: 0.0306 g Au.

$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 31.34. Gef. Au 31.55.

$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 30.66.

Der Körper ist daher zweifelsohne identisch mit Hyoscyamingold.

Der Anfall dieser Analyse beweist, dass nach der vorgenommenen Trennungsmethode der Alkaloide aus weinsaurer Lösung mit Natriumbicarbonat nicht nur das Skopolaminsalz, sondern auch das des Hyoscyamins theilweise zerlegt war. Die von dem Einen von uns (Wentzel) früher gefundenen Analysenzahlen, aus welchen das Vorhandensein einer mit dem Ladenburg'schen Hyoscin identischen Base gefolgert werden konnte, müssen daher auf ein Gemisch von Hyoscyamin und Skopolamin bezogen werden.

Wir haben eine völlige Trennung des zuerst ausgeschüttelten Basengemisches neuerdings dadurch bewerkstelligt, dass wir dieses, mit Mineralsäure genau neutralisirt, mit Natriumbicarbonat zerlegten und mit Aether ausschüttelten. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens konnten wir eine Base erhalten, deren bromwasserstoffsäures Salz alle Eigenschaften des von E. Schmidt beschriebenen Skopolamins zeigte.

Beweis: 1. Optisches Verhalten des bromwasserstoffsäuren Salzes: Eine 4.456-procentige wässrige Lösung zeigte bei 15° im 2-dm-Rohre bei einem specifischen Gewichte von 1.0147 g eine Linksdrehung von $\alpha = -2.33^\circ$; danach berechnet sich

$$[\alpha]_D^{15} = -25.76^\circ.$$

Der von O. Hesse¹⁾ angegebene Werth für Hyoscinhydrobromid ist -25.7° und der von Schmidt-Partheil²⁾ für Skopolaminhydrobromid angegebene -25.71° .

2. Die Analysen des wasserfreien Hydrobromids ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte 29, 1775 [1896]. ²⁾ Arch. d. Pharm. 1892, 217.

0.2034 g Sbst.: 0.3939 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.2526 g Sbst.: 0.4892 g CO₂, 0.1346 g H₂O.

C₁₇H₂₁NO₄.HBr. Ber. C 53.10, H 5.78.

Gef. » 52.81, 52.82, » 5.81, 5.97.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass die Annahme des Vorhandenseins eines Ladenburg'schen Hyoscins von der Formel, C₁₇H₂₃NO₃, in der Mandragorawurzel sich nicht bestätigen liess.

Hr. O. Hesse ist, wie er uns unlängst mittheilte, bei der Untersuchung der Mandragoraalkaloide zu dem gleichen Resultat gelangt wie wir.

Ueber eine in der Mandragorawurzel ausser Hyoscyamin und Skopolamin vorkommende dritte Base, welche der Piperidinreihe angehört, werden wir demnächst an dieser Stelle berichten.

157. C. Liebermann: Ueber Eupitton und Pittakall.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor nunmehr 25 Jahren habe ich¹⁾ aus einer von Grätzel aus Holztheer dargestellten und mir übergebenen, sehr rohen und harzigen Farbsubstanz einen orangerothern Farbstoff, den sie in kleiner Menge enthielt, in reinem Zustand isolirt, und zugleich nachgewiesen, dass derselbe die Grundlage des damals gänzlich wieder verloren gegangenen und seiner Natur nach unbekannten Pittakalls v. Reichenbach's²⁾ insofern darstellt, als Letzteres nichts Anderes ist als ein oder mehrere Metallsalze meines säureartigen Farbstoffs, dem ich, um an diese Beziehungen zu erinnern, den Namen Eupitton gab. Die Analysen meines Farbstoffs habe ich damals zwar angegeben, aber ohne daraus, im Hinblick auf die beabsichtigte weitere Untersuchung, eine Formel zu berechnen.

Meine damalige Untersuchung kam aber bald dadurch zum Stillstand, dass A. W. Hofmann bei seinen schönen Arbeiten über die hochsiedenden Bestandtheile des Buchentheerkreosots³⁾ auf synthetischem Wege zu meinem Farbstoff gelangte, den er durch die sehr charakteristischen Eigenschaften, die Analyse und den directen Vergleich mit meinem Eupitton identificirte. Hofmann konnte aus seiner Synthese auch die Constitution des Eupittons ableiten, welches er als eine »sechsfach methoxylirte Rosolsäure« erkannte⁴⁾. Er hat

¹⁾ Diese Berichte 9, 334 [1876]; s. a. diese Berichte 11, 1104 [1878].

²⁾ Schweigger-Seidel, Journal für Chem. u. Physik 68, 1 [1833].

³⁾ Diese Berichte 11, 329 u. 1455 [1878] und 12, 1371 u. 2216 [1879].

⁴⁾ Wohl dieser Bezeichnung wegen hat Hofmann den von mir gewählten Namen Eupitton in Eupittonsäure umgeändert, welche Benennung