

22. Februar 1882.

Neuere Untersuchungen über die chemische Natur der Alkaloïde.

Referent: Dr. G. Meyer.

Bis in das zweite Jahrzehnt unseres Jahrhunderts war es Meinung der Chemiker, daß sich nur indifferente Körper, oder solche, die den Charakter von Säuren tragen, im Pflanzenreiche vorfinden. Da wurde im Jahre 1817 durch Sertuerner das Morphinum bekannt, und in rascher Folge fand man eine Anzahl weiterer derartiger Körper, die gleich den Alkalien sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigen und wie sie verändernd auf Pflanzenfarbstoffe einwirken. Man gab ihnen daher den Namen Alkaloïde — alkaliähnliche Substanzen. In ihnen erkannte man die Träger der theils schädlichen, theils arzneilich wichtigen Eigenschaften, die giftigen Prinzipien vieler Pflanzen. Über ihre Zusammensetzung wußte man, daß diese basischen Substanzen außer Kohlenstoff und Wasserstoff sämtlich Stickstoff enthielten, und viele, wie das Morphinum, Chinin und Atropin, Sauerstoff, andere, vorzugsweise die unzersetzt destillierbaren, nicht, wie das Nicotin und Coniin; auch die quantitative Zusammensetzung konnte man durch die mittlerweile durch Liebig ausgebildete organische Elementaranalyse feststellen, Liebig selbst hat noch einige der ersten Elementaranalysen von Alkaloïden ausgeführt.

Die Frage der modernen Chemie bei der Untersuchung eines Körpers ist die nach seiner Konstitution. Dieser Frage sind die Alkaloïde wie einige andere Klassen von organischen Substanzen — Bitterstoffe, Eiweißkörper — bis vor kurzem noch ziemlich unzugänglich geblieben.

In neuerer Zeit sind jedoch verschiedene Versuche gemacht, um der Konstitution von Alkaloïden auf den Grund zu kommen.

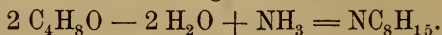
Da diese Substanzen Stickstoff enthalten, so lag es nahe, sie mit dem Ammoniak, der einfachsten stickstoffhaltigen Base, zu vergleichen, und man sah die Alkaloïde als Ammoniak an, dessen Wasserstoff zum Theil oder ganz durch Kohlenwasserstoff ersetzt ist. Solche Basen wurden nun zuerst im Jahre 1848 von Wurtz und Hofmann auch künstlich dargestellt. Ersterer fand das Methylamin, letzterer außer diesem auch ein Dimethylamin, Trimethylamin und noch ein Tetramethylammoniumoxydhydrat, deren jodwasserstoffsaurer Salze sich sämtlich aus dem Ammoniak durch Einwirkung von Jodmethyl bilden. Das Trimethylamin erwies sich nun als identisch

mit dem in der Heringslake, aber auch vielfach im Pflanzenreich aufgefundenen sogenannten Propylamin. Das Hofmann'sche Tetramethylammoniumoxydhydrat leitet sich nicht eigentlich vom Ammoniak ab, sondern von einem Körper $\text{NH}_4 - \text{OH}$, der die Elemente von Ammoniak + Wasser enthält und Ammoniumoxydhydrat genannt wird, insofern man die Atomgruppe $\text{NH}_4 -$, die sich wie das Atom eines Alkalimetalls verhält, als Ammonium bezeichnet, der aber nicht in freiem Zustand existiert, sondern da, wo er durch Zerlegung der Ammoniumsalze entstehen könnte, sofort in Ammoniak und Wasser zerfällt. Hingegen ist das Tetramethylammoniumoxydhydrat, in welchem also die vier an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome des obigen hypothetischen Körpers durch Methyl- ($-\text{CH}_3$) ersetzt sind, ein sehr beständiger Körper und hat die größte Ähnlichkeit in seinem chemischen Verhalten mit einem kaustischen Alkali, also z. B. mit Kaliumoxydhydrat (KOH), wirkt ätzend und ist eine mindestens ebenso starke Base wie dieses. Führt man statt einer der Methylgruppen die Gruppe $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ in das Tetramethylammoniumoxydhydrat ein, wie Wurtz es durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Trimethylamin ausführte, so erhält man eine Base von der Konstitution $\text{OH} - \text{N}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, die also, auch in ihren Salzen, sauerstoffhaltig ist; sie ist, wie man sieht, zugleich Basis und Alkohol, da sie ein an Kohlenwasserstoff gebundenes Hydroxyl enthält. Dieser Körper ist identisch mit dem im Tierkörper, namentlich in der Nervensubstanz vorkommenden Neurin, das aber als Sinkalin, Amanitin und sonst auch in einigen Pflanzen gefunden wurde. — Ersetzt man die Oxyäthylgruppe des Neurin durch den Essigsäurerest $-\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{OH}$, — man kann dies durch Oxydation des Neurin mit verdünnter Salpetersäure, oder indem man Monochloressigsäure auf Trimethylamin einwirken läßt —, so würde man erhalten einen Körper von der Konstitution $\text{OH} - \text{N}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{OH}$, der also Base und Säure zugleich ist. Dieser Körper giebt nun Wasser ab, indem gerade so, wie Essigsäure und Kalihydrat sich unter Wasseraustritt zu Kaliumacetat vereinigen, auch hier innerhalb des Moleküls sich eine solche Salzbildung vollzieht. Wir erhalten so $\text{N}(\text{CH}_3)_3 = (\text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2)$. Auch dieser Körper kommt im Pflanzenreich vor, in der Runkelrübe, und führt den Namen Betaïn.

Die bis jetzt erwähnten Verbindungen sind, wenn auch Pflanzenbasen, doch insofern nicht eigentliche Alkaloïde, als ihnen noch eine

für uns hervorragende Eigenschaft derselben, die Giftigkeit, abgeht. Zu einem solchen Pflanzengift gelangen wir vom Neurin, wenn wir dieses mittelst concentrirter Salpetersäure oxydieren. Wir erhalten dann das von Schmiedeberg und Harnack 1876 auf diese Weise künstlich dargestellte Muscarin, das giftige Prinzip des Fliegen-schwammes. Es hat die Formel $\text{NC}_5\text{H}_{15}\text{O}_3$ und mit Rücksicht auf seine Entstehung können ihm nur die Konstitutionsformeln zukommen $\text{OH} - \text{N}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH})_2$ oder $\text{OH} - \text{N}(\text{CH}_3)_3 - (\text{CH} - \text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{OH}$, wclch letztere wahrscheinlich ist. Wie das Neurin ist also auch das Muscarin eine Base, die sich von dem Typus Ammoniumoxydhydrat ableiten läßt. Man hat ein einfaches Mittel, zu entscheiden, ob organische Basen diesem Typus oder wie das Trimethylamin dem Ammoniaktypus angehören. Letztere nehmen bei der Behandlung mit Jodmethyl noch Methylgruppen auf und gehen in Ammoniumbasen über, welche durch Jodmethyl nicht weiter verändert werden. Behandelt man Ammoniak mit Jodmethyl, so erhält man zunächst jodwasserstoffsäures Methylamin, behandelt man Methylamin, welches, da nur ein Wasserstoff des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoff ersetzt ist, eine primäre organische Base genannt wird, wiederum mit Methylamin, so erhält man das Salz des sekundären Dimethylamins, aus dieser Base auf gleiche Weise jodwasserstoffsäures Trimethyl, aus Trimethylamin, Tetramethylammoniumjodür, aus Tetramethylammoniumoxydhydrat aber wieder Tetramethylammoniumjodür unter gleichzeitiger Bildung von Alkohol.

Coniin nimmt mit Jodmethyl behandelt noch zwei Methylgruppen auf, ist also eine sekundäre Base. Seine Formel ist nach älteren Angaben $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$, nach neueren $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$, und seine Konstitution also $\text{NH} = \text{C}_8\text{H}_{14}$ oder $\text{NH} = \text{C}_8\text{H}_{16}$. Die nähere Konstitution des Kohlenwasserstoffs $\text{C}_8\text{H}_{14(16)}$ kennt man noch nicht. Da es aber bei der Oxydation Buttersäure lieferte, hat man versucht, das Coniin aus Butyraldehyd und Ammoniak zu gewinnen, denn



Man erhielt auch einen Körper, der in seinen äusseren Eigenschaften und in seiner physiologischen Wirkung nicht leicht vom Coniin zu unterscheiden ist, der aber doch nicht dieselbe Konstitution besitzen kann, da es sich herausstellte, daß er eine tertiäre Base vorstellt.

Das Strychnin ist eine tertiäre Base, da es durch Jodmethyl in das Jodür des quaternären Methylstrychnins übergeht. Es

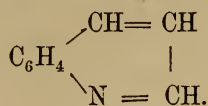
ist bemerkenswert, daß durch diese Umwandlung der Charakter des Gifts vollständig verändert wird, indem das Strychnin bekanntlich ein krampferregendes, tetanisches, dagegen das Methylstrychnin ein entgegengesetzt wirkendes, lähmendes Gift ist. Die Versuche, welche bislang gemacht sind, die Konstitution der Opiumalkaloide, deren wichtigstes also das Morphin ist, zu erforschen, haben noch zu keinem hervorragenden Resultat geführt. Nur weiß man, daß sie beim Erhitzen Methylamine geben und aus dem Narcotin und Narcein hat man Körper erhalten, wie z. B. das Meconin, die zum Vanillin in Verwandtschaft stehen.

Das Piperin, das Alkaloid der Pfefferarten, hat, wie das Morphin, die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_3$, aber eine ganz verschiedene Konstitution. Wenn man es mit alkoholischem Kali behandelt, zerfällt es in eine Säure von der Formel $C_{12}H_{10}O_4$, die ihrer Konstitution nach zu dem Vanillin in einiger Beziehung steht, — sie giebt bei der Oxydation einen vanillinähnlichen Körper, das Piperonal, — und das Piperidin eine sekundäre Base. In dem Piperin sind zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch den Kohlenwasserstoff $C_5H_{10} =$ Piperinyl ersetzt, das dritte durch den Rest der Piperinsäure — $CO - C_{11}H_9O_2$, und dasselbe ist als ein Säureamid zu betrachten, wie also das Acetamid.

Das Atropin zerfällt ebenfalls beim Behandeln mit Alkalien und mit Säuren in eine Säure und eine Base, eine Thatsache, die seit dem Jahre 1863 durch die Arbeiten von Kraut und Lossen festgestellt wurde. Jedoch gehört dieses Alkaloid nicht in die Klasse der Säureamide, was schon daraus hervorgeht, daß das eine Spaltungsprodukt, das Tropin eine tertiäre Base ist, und also keinen durch Säurereste vertretbaren, an Stickstoff gebundenen Wasserstoff mehr enthält. Vor einigen Jahren hat Ladenburg nun die Wiedervereinigung des Tropins und der Tropasäure durch Behandeln des Gemisches derselben mit Salzsäure bewirkt. Dadurch ist wahrscheinlich gemacht, daß das Atropin seiner Konstitution nach ein Äther ist, nämlich der Tropinäther der Tropasäure. Das Tropin, $C_8H_{15}ON$, muß also zugleich Base und Alkohol sein, ähnlich wie das oben besprochene Neurin, und kommt ihm die Konstitutionsformel $CH_3N = C_7H_{11} - OH$ zu. Die Tropasäure hat nach den Untersuchungen Ladenburgs und Anderer die Formel $C_6H_5 - CH = (CH_2OH, CO - OH)$ und das Atropin demnach $C_6H_5 - CH = CH_2OH, CO - O - C_7H_{11} = NCH_3$, in

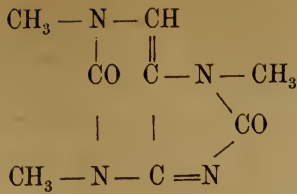
welcher nur noch die Struktur des Kohlenwasserstoffs C_7H_{11} = nicht bekannt ist. Man kann an Stelle von Tropasäure auch andere Säuren mit Salzsäure auf Tropin einwirken lassen und erhält dann ähnliche Alkaloide, bei Anwendung von Mandelsäure den von Ladenburg Homatropin genannten Körper, der auch schon Anwendung in der Heilkunde gefunden hat. Dem Atropin sehr nahe verwandt, von gleicher Zusammensetzung und mit ihm zusammen in der Tollkirsche, dem Stechapfel und Bilsenkraut vorkommend, sind die von Ladenburg untersuchten Alkaloide Hyoscyamin und Hyoscin. Ersteres liefert bei der Behandlung mit Alkalien dieselben Spaltungsprodukte, wie das Atropin, nämlich Tropasäure und Tropin, das Hyoscin dagegen neben Tropasäure eine von Tropin verschiedene aber gleich zusammengesetzte Base, das Pseudotropin.

Die Untersuchung der Chinaalkaloide, deren vorzüglichstes das Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ist, hat in neuerer Zeit ebenfalls zu bemerkenswerten Resultaten geführt. Dieselben geben bei der Destillation mit Alkalien eigentümliche Basen, wie Pyridin und Chinolin, die übrigens auch bei der gleichartigen Zersetzung des Strychnins, das Pyridin aus dem Nicotin, und aus anderen Alkaloïden erhalten werden. Das Chinolin ist nun auf mehrfache Weise synthetisch dargestellt, namentlich von Skraup aus Anilin, Nitrobenzol und Glycerin, Substanzen, welche ja ziemlich billig beschafft werden können. Die Konstitution des Chinolins kann als bekannt gelten



Man hat nun gefunden, daß das Chinolin dem Organismus gegenüber sich ähnlich verhält wie das Chinin, namentlich auf die Körpertemperatur erniedrigend wirkt, ferner stark antiseptisch ist, so daß dasselbe, auch wenn es nicht gelingen sollte, von ihm aus auf wenig kostspielige Weise zum Chinin zu gelangen, entweder selbst oder andere passende Derivate desselben mit der Zeit einen hervorragenden Platz unter den Arzneimitteln einnehmen dürfte.

Schließlich will ich noch der Versuche gedenken, die in neuester Zeit von E. Fischer gemacht sind, die Konstitution des Coffeïns und Theobromins aufzuklären. Für das Coffeïn stellt derselbe die Strukturformel auf



und eine ähnliche für das Theobromin. Diese Formeln sehen kompliziert genug aus. Trotzdem ist es Fischer gelungen, die beiden Alkaloide künstlich darzustellen aus dem Xanthin durch Behandeln desselben mit Jodmethyl. Das Xanthin ist ein Produkt des tierischen Stoffwechsels, steht zu der Harnsäure in naher Beziehung und kann leicht aus dem Guanin, einem Bestandteil des Guanos, gewonnen werden. Es kann also die künstliche Darstellung der beiden genannten Alkaloide auch von wirtschaftlicher Bedeutung werden.

Verwendung von Telephon und Mikrophon.

Referent: Direktor Dr. Krafs.

Das Telephon fand zuerst Verwendung zwischen den verschiedenen, von einander entlegenen Räumen eines und desselben Etablissements, zwischen den Arbeitsräumen und dem Bureau, zwischen der Erdoberfläche und den in der Tiefe der Bergwerke beschäftigten Arbeitern und Beamten. Auch für Krankenhäuser erwies es sich sehr zweckmäfsig zum Verkehr zwischen den einzelnen Räumen. Namentlich wurde das Telephon benutzt, um teilweise den Telegraphen zu ersetzen. Mit der Anlage von Fernsprechämtern ist besonders thätig die deutsche Reichs-Telegraphen-Verwaltung vorgegangen; gegen Ende 1880 stieg die Anzahl der mit Hilfe des Telephon dem telegraphischen Verkehr erschlossenen Orte über 1000.

Seitdem ist man in Amerika auf eine weitere Verwendung des Telephons gekommen, indem man die Geschäfts- und Wohnräume verschiedener Private durch Vermittelung einer Centralstelle in telephonische Verbindung setzte. Interessante Mitteilungen über diese Anwendung hat uns der kürzlich verstorbene Eisenbahn-Techniker Max Maria von Weber gemacht. Manche Strafsen von mittelgrofsen Städten Nord-Amerikas gewährten den Anblick, als wären sie in der Höhe mit weitmaschigen Spinnweben überzogen, so zahlreich sind die von Dach zu Dach gezogenen, nach allen Richtungen sich kreuzenden

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahresbericht des Westfälischen Provinzial-Vereins für Wissenschaft und Kunst](#)

Jahr/Year: 1881

Band/Volume: [10_1881](#)

Autor(en)/Author(s): Meyer G.

Artikel/Article: [Neuere Untersuchungen über die chemische Natur der Alkaloide. 72-77](#)