

Diese Umwandlung entspricht genau der bei dem Hydrazobenzol beobachteten, welches sich, nach den Beobachtungen von Prof. Hofmann, in Azobenzol und Anilin umsetzt. Bei der Destillation der Diacetverbindung war dem entsprechend die Bildung eines Diacetanilids zu erwarten: der Versuch ergab jedoch nur Acetanilid neben anderen Producten einer tiefgreifenden Zersetzung, welche ich nicht weiter verfolgt habe.

99. G. Merling: Ueber Belladonin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem soeben mir zugehenden Hefte dieser Berichte enthaltene vorläufige Notiz der HHrn. Ladenburg und Roth über Belladonin veranlasst mich, meine während der letzten Semester bei Bearbeitung dieses Alkaloids gemachten Erfahrungen mitzuthemen. — Die Untersuchung des Belladonins habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Kraut im Laboratorium der technischen Hochschule zu Hannover begonnen und später im hiesigen Universitätslaboratorium wieder aufgenommen, die Arbeit aber mit längeren Unterbrechungen nur langsam fördern können. Ich bedaure aufrichtig, mit Hrn. Professor Ladenburg nochmals in Collision zu gerathen, vermag aber in dessen kurzer Notiz über Belladonin keinen Grund zu finden, die einmal begonnene Arbeit wieder zu verlassen, zumal die von mir erzielten Resultate in mehr als einer Beziehung vollständiger sind als die der HHrn. Ladenburg und Roth. Das Material zu nachstehenden Versuchen verdanke ich durch Vermittelung der HHrn. Professoren Kraut und Zincke den HHrn. E. Merck in Darmstadt, Gehe & Co. in Dresden und Apotheker Jung in Kirchhain.

Das Rohbelladonin des Handels bildet einen gelb- bis schwarzbraunen, dickflüssigen Syrup, welcher, wie schon durch die vorläufigen Versuche Kraut's festgestellt, aus einem Gemenge von Atropin mit Belladonin besteht. Die Trennung beider Basen geschah in allen Fällen durch anhaltendes Kochen mit concentrirtem Barytwasser, wodurch das Atropin zersetzt wird und in Lösung geht, während das Belladonin als braunes Harz unzersetzt und ungelöst zurückbleibt. Es gelang nicht, die Base in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Durch eine Reihe von zum Theil sehr umständlichen Operationen von allen fremden Bestandtheilen befreit und bei 100 bis 110° getrocknet stellt

das Belladonin einen gelblichen, in der Kälte harten und spröden, bei Wasserbadtemperatur sich verflüssigenden Firniss dar. In Weingeist, Aether und Chloroform ist die Base leicht, in kaltem sowie heissem Wasser sehr schwer löslich. Die Analyse der bei 100 bis 110° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Base ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{17}H_{21}NO_2$ stimmen, wonach das Belladonin sich vom Atropin durch Mindergehalt der Elemente eines Moleküls Wasser unterscheidet.

| | Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_2$ | Gefunden | |
|---|-------------------------------------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 75.27 | 75.08 | 74.87 pCt. |
| H | 7.75 | 7.82 | 8.04 » |

Das Platinsalz und Goldsalz des Belladonins sind gelbe pulverige Niederschläge, welche in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer und anscheinend nicht ohne Zersetzung löslich sind. Die Zusammensetzung derselben deutet auf Isomerie zwischen Belladonin und Atropin.

Nachstehende Analysen beziehen sich auf bei 100 bis 110° oder neben Schwefelsäure getrocknete Substanz.

| | Berechnet für $(C_{17}H_{23}NO_3, HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden | | | | |
|----|--|----------|-------|-------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C | 41.17 | 40.86 | — | — | — | — pCt. |
| H | 4.84 | 5.04 | — | — | — | — » |
| Pt | 19.97 | 20.32 | 20.40 | 20.06 | 20.47 | 20.54 » |

Das Goldsalz wurde nach dem Trocknen neben Schwefelsäure analysirt.

| | Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3, HCl, AuCl_3$ | Gefunden | | | |
|----|--|----------|-------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 32.43 | 32.39 | — | — | — pCt. |
| H | 3.81 | 3.89 | — | — | — » |
| Au | 31.28 | 31.25 | 31.16 | 31.17 | 31.22 » |

Spaltung des Belladonins durch Barythydrat.

Belladonin wird selbst bei anhaltendem Kochen oder durch Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre nicht zersetzt. Völlige Zerlegung des Belladonins tritt dagegen ein, wenn man dasselbe mit einer weingeistig-wässrigen Lösung von Barythydrat längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Zur Zersetzung von 20 g Belladonin war bei Anwendung von 50 g Barytkrystallen, 500 ccm Wasser und 500 ccm Alkohol ein 50ständiges Kochen am umgekehrten Kühler erforderlich.

Als basisches Zersetzungsprodukt des Belladonins wurde dabei ausschliesslich Tropin erhalten, welches durch die Analyse des Platin-

salzes und die krystallographische Bestimmung desselben durch Hrn. Professor Ulrich mit dem aus Atropin erhaltenen Tropin identisch befunden wurde.

| Berechnet | Gefunden | | |
|----------------------------------|----------|-------|------------|
| für $(C_8H_{15}NO, HCl)_2PtCl_4$ | I. | II. | III. |
| 28.15 | 28.28 | 28.19 | 28.10 pCt. |

Die neben Tropin entstehende Säure konnte trotz vielfacher Bemühungen nicht krystallisirt erhalten werden.

Salzsäure fällte sie aus ihren Salzen als farbloses oder gelbliches, in Weingeist, Aether und Benzol leicht lösliches Harz aus, welches bei 100—110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen gab:

| | Gefunden | |
|---|----------|------------|
| | I. | II. |
| C | 66.58 | 66.59 pCt. |
| H | 6.22 | 6.75 » |

Diese Zahlen stimmen annähernd auf eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3$, das nächst höhere Homologe der Tropasäure, wiewgleich nach obigen Analysen des Belladomins, sowie seines Gold- und Platinsalzes, die Bildung einer Säure von dieser Zusammensetzung nicht einzusehen ist.

| Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$ | |
|----------------------------|------------|
| C | 66.66 pCt. |
| H | 6.66 » |

Ob diese Säure eine einheitliche Substanz ist, oder aus einem Gemenge verschiedener Säuren besteht, konnte nicht mit genügender Sicherheit entschieden werden. Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser, worin sich die Säure leicht löst, scheidet sich isatropasaurer Baryt in reichlicher Menge aus, doch gelang es nicht, die Säure so völlig in Isatropasäure überzuführen. Aus 5 g Säure wurden 2.8 g Isatropasäure erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig analysirt wurde.

| Ber. für $C_9H_8O_2$ | Gefunden |
|----------------------|------------|
| C | 72.97 |
| H | 5.40 |
| | 72.68 pCt. |
| | 5.39 » |

Das Filtrat vom isatropasauren Baryt schied nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure beim Versetzen mit Salzsäure eine ölige, nicht erstarrende Säure aus, welche nach völligem Trocknen analysirt wurde.

| | Gefunden | |
|---|----------|------------|
| | I. | II. |
| C | 70.19 | 69.90 pCt. |
| H | 6.25 | 6.21 » |

Ich wage es nach diesen Versuchen noch nicht, eine bestimmte Ansicht über die Natur der sauren Spaltungsprodukte des Belladomins zu äussern, doch bin ich trotz der guten Uebereinstimmung der Ana-

lysen, welche mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführt sind, geneigt, anzunehmen, dass im Wesentlichen Gemenge von Tropasäure mit Atropasäure und Isatropasäure vorlagen. Ich habe vor Kurzem eine grössere Menge Belladonin in Arbeit genommen und wird die fernere Untersuchung ergeben, in wie weit sich diese Ansicht bestätigt.

Was schliesslich die als Oxytropin bezeichnete Base betrifft, welche Hr. Ladenburg neben Tropin durch Kochen des Belladonins mit Alkalien erhalten hat und als ein Spaltungsprodukt des Belladonins anspricht, so kann ich berichtend dazu bemerken, dass dieselbe mit dem Belladonin gar nichts zu thun hat, sondern eine fremde, neben Atropin und Belladonin im Rohbelladonin von Gehe & Co. vorkommende Base ist. Ich habe dieselbe schon vor etwa einem halben Jahre entdeckt und Hr. Gehe seiner Zeit davon in Kenntniss gesetzt. Man gewinnt dieselbe leicht, wenn man das Rohbelladonin zur Entfernung des Atropins einige Stunden mit Barytwasser kocht und nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure die Lösung mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein bald krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches ein Gemenge verschiedener Basen darstellt. Aus 200 g Gehe'schem Rohbelladonin wurden so etwa 30 g des Basengemenges erhalten. Ob diese Basen, welche, wie gesagt, nur in dem Rohbelladonin der gedachten Fabrik vorkommen, in diesem als solche vorhanden oder aber, wie das Tropin, die Spaltungsprodukte fremder Alkaloide sind, lasse ich vorläufig dahingestellt, doch glaube ich das erstere annehmen zu müssen, da sich der kohlen-saure Baryt in Salzsäure klar löste und sich dieser Lösung durch Aether nichts entziehen liess.

Die Gesamtmenge der Basen wurde in Platinsalz verwandelt und dieses fraktionirt krystallisiren gelassen. Es wurden so im Ganzen 3 Krystallisationen erhalten, von denen die erste aus orangerothern Prismen, die beiden letzteren, sich im Aussehen gleichenden, aus gelbbraunen Krystallen bestanden. Die erste und die letzte Fraktion wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und analysirt. Beide Salze enthalten Krystallwasser, sie verwittern langsam an der Luft und verlieren ihr Wasser sowohl bei 100°, als auch neben Schwefelsäure vollständig. Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf wasserfreie, bei 100° im Luftstrome getrocknete Substanz.

| | Fraktion I. | | Fraktion III. |
|------------------|-------------|------|---------------|
| | Gefunden | | Gefunden |
| | I. | II. | |
| C | 27.20 | — | 28.34 pCt. |
| H | 4.14 | — | 4.49 » |
| Pt | 26.89 | — | 28.48 » |
| H ₂ O | 4.90 | 4.96 | 4.89 pCt. |

Hiernach liegen somit Salze verschiedener Zusammensetzung vor. Ich zweifle nicht, dass die der ersten Krystallisation angehörende Base identisch ist mit Ladenburg's Oxytropin. Ladenburg scheint den Krystallwassergehalt der Verbindung übersehen zu haben und dürften wohl die geringen Abweichungen seiner Analysen von der meinigen auf eine unvollständige Entwässerung seines Platinsalzes zurückzuführen und damit die Richtigkeit der von ihm gegebenen Formel sehr in Zweifel zu ziehen sein. Was nun das Platinsalz der Fraktion III. betrifft, so vermüthe ich, dass in dessen Base ein Isomeres des Tropins vorliegt. Mit Pseudotropin kann die Base nicht identisch sein, da das Platinsalz des ersteren wasserfrei krystallisirt. Für Tropinplatinchlorid berechnen sich:

| | |
|---------------------------------|------------|
| C | 27.76 pCt. |
| H | 4.33 » |
| Pt | 28.13 » |
| + 2 H ₂ O: 4.94 pCt. | |

Ich hoffe der Gesellschaft in Bälde weitere ausführlichere Mittheilungen über das Belladonin und die darin entdeckten fremden Basen machen zu können.

100. E. Nölting: Notizen.

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Ueber Orthonitrobenzylchlorid.

Beim Nitriren von Benzylchlorid beobachteten Beilstein und Geitner¹⁾ neben dem krystallisirten Paranitrobenzylchlorid ein Oel, dessen Zusammensetzung sich dem Nitrobenzylchlorid näherte; sie vermütheten in demselben die Gegenwart eines Isomeren, untersuchten aber dasselbe nicht weiter.

Von verschiedenen Darstellungen von Nitrobenzylchlorid, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, stand mir eine gewisse Menge dieses Oeles zur Verfügung; ich unterwarf dasselbe der Oxydation mit Kaliumpermanganat (50 g pro Liter) und erhielt neben etwas Benzoësäure und einer gewissen Quantität Paranitrobenzoësäure reichliche Mengen von Orthonitrobenzoësäure. Die Trennung von Ortho- und Paranitrobenzoësäure nach dem Abtreiben der Benzoësäure mit Wasserdampf bietet keine Schwierigkeiten, da sowohl die freien

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 337.