physiologische Wirkung des gewonnenen Platinsalzes sehr wahrscheinlich gemacht, daß unter dem Einfluß der Fäulnis eine geringe Menge Cholin in Neurin übergeführt wird. Wenn die weiteren Versuche, die ich nach dieser Richtung hin noch ausführen werde, eine Bestätigung der bisher gemachten Beobachtungen bringen, so dürfte hierdurch für einen Teil der Ptomainwirkung, welche pflanzliche und tierische Materialien unter Umständen ausüben, eine Erklärung gegeben sein. Denn es dürfte wohl die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß das Cholin im Momente der Abscheidung aus den im Pflanzen- und Tierreiche weit verbreiteten Lecithinen unter dem Einflusse von Mikroorganismen leichter in das giftige Neurin übergeht, als dies bei dem zu vorstehenden Versuchen benutzten salzsauren Cholin der Fall war.

36. Über einige propionsaure Salze.

Von Dr. Rudolf Gaze.

Bei der Darstellung einiger propionsauren Salze für die Sammlung des hiesigen pharmaceutisch-chemischen Instituts wurden von dem Verfasser einzelne Salze in sehr schön ausgebildeten Krystallen, einige überhaupt zum ersten Male krystallisiert erhalten. Bei dieser Gelegenheit wurden dieselben sämtlich analysiert; die Resultate der ausgeführten Analysen sind im nachstehenden bei den einzelnen Salzen verzeichnet.

Propionsaures Calcium.

Dieses Salz ist schon früher von Wrightson,¹ Strecker² und Linnemann³ dargestellt und demselben auf Grund der ausgeführten Analysen die Formel $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COO}]_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ zuerteilt worden. Es gelang mir jedoch beim Verdunstenlassen einer Lösung des Salzes, die ich durch Absättigung von kohlensaurem Kalk mit verdünnter Propionsäure erhalten hatte, im Exsiccator über Schwefelsäure zwei verschiedene Krystallformen des Calciumpropionats zu erhalten. Unter anscheinend gleichen Bedingungen krystallisierte dasselbe zuerst in sehr schönen, ca. 7 cm langen, harten, durchsichtigen Nadeln, die nach längerer

¹ Annalen d. Chem. 90, 45.

² Annalen d. Chem. 92, 80.

³ Annalen d. Chem. 160, 220.

Aufbewahrung undurchsichtig wurden. Bei der Analyse stellte es sich heraus, dafs dasselbe einen höheren Krystallwassergehalt besafs als das bisher nur bekannte, weiter unten beschriebene Salz.

Beim Glühen des Salzes bis zum konstanten Gewicht gaben:

0,3530 g 0,0806 CaO = 0,057571 Ca = 16,31 Proz. Ca,

0,2911 g 0,0688 CaO = 0,04914 Ca = 16,88 Proz. Ca.

Berechnet für	Gefunden:	
$(C_2H_5 \cdot COO)_2Ca + 3H_2O$:	I.	II.
16,66 Proz. Ca	16,31	16,88 Proz.

Demnach kommt dem propionsauren Calcium in der eben erwähnten Krystallform die Formel $(C_2H_5 \cdot COO)_2Ca + 3H_2O$ zu. Im Äusseren ähneln die Krystalle dieses propionsauren Calciums denen des essigsauen Calciums, welches beim langsamen Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure in langen, weichen, seidenglänzenden Nadeln von der Formel $(CH_3 \cdot COO)_2Ca + H_2O$ krystallisiert.

Von letzterem Salz gaben beim Glühen bis zum konstanten Gewicht

0,3490 g 0,1112 CaO = 0,07942 Ca = 22,76 Proz.,

0,3836 g 0,1230 CaO = 0,087857 Ca = 22,90 Proz.

Berechnet für	Gefunden:	
$(CH_3 \cdot COO)_2Ca + H_2O$:	I.	II.
22,73 Proz. Ca	22,76	22,90 Proz.

Einige Lehrbücher geben für das essigsaeure Calcium die Formel $(CH_3 - CO \cdot O)_2Ca + 2H_2O$ an.

Aus der Mutterlauge des oben erwähnten, in Nadeln krystallisierten propionsauren Calciums schied sich ein weiteres Salz, und zwar in durchsichtigen, zu schönen Drusen vereinigten Blättchen aus. In dieser Krystallform kommt dem Salz die von den früheren Autoren acceptierte Formel $[C_2H_5 \cdot COO]_2Ca + H_2O$ zu.

Beim Glühen bis zum konstanten Gewicht gaben:

0,6262 g 0,1724 CaO = 0,12314 Ca = 19,67 Proz. Ca.

Berechnet für	Gefunden:	
$(C_2H_5 \cdot COO)_2Ca + H_2O$:		
19,61 Proz. Ca		19,67 Proz.

Propionsaures Baryum.

Aus der durch Auflösen von kohlensaurem Baryum in verdünnter Propionsäure erhaltenen Lösung konnten beim Verdunsten über Schwefelsäure grosse, sehr schön ausgebildete Krystalle erhalten werden, deren Analyse die Richtigkeit der bisher acceptierten Formel $(C_2H_5 \cdot COO)_2Ba + H_2O$ bestätigte.

0,5931 g gaben 0,4597 BaSO₄ = 0,27029 Ba.

Berechnet für	Gefunden:
(C ₂ H ₅ .COO) ₂ Ba + H ₂ O:	
45,51 Proz. Ba	45,57 Proz.

Propionsaures Zink.

Dieses Salz ist von Strecker¹ zwar erwähnt, jedoch nicht näher untersucht worden. A. Renard² hat dieses Salz dagegen in nadel-förmigen Krystallen erhalten und ihm die Formel (C₂H₅.COO)₂Zn + H₂O zuerteilt. Mir gelang es, aus der durch Auflösen von Zinkoxyd in verdünnter Propionsäure erhaltenen Lösung beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure schöne, durchsichtige, zu Drusen vereinigte, tafelförmige Krystalle zu erhalten. In ihrer Beschaffenheit ähneln sie dem essig-sauren Zink; sie sind weich und lassen sich leicht zerbrechen. Beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefäßen dunsten sie Propion-säure ab und werden infolgedessen undurchsichtig.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,6596 g gaben 0,2538 ZnO = 0,20366 Zn,
II. 0,3030 g „ 0,1166 ZnO = 0,093567 Zn,
III. 0,2096 g „ 0,0810 ZnO = 0,065 Zn.

Berechnet für	Gefunden:		
(C ₂ H ₅ .COO) ₂ Zn:	I.	II.	III.
30,81 Proz. Zn	30,88	30,88	31,01 Proz.

Aus den Resultaten der Analysen geht somit hervor, daß das in Gestalt tafelförmiger Krystalle sich ausscheidende Zinkpropionat wasser-frei krystallisiert und ihm daher die Formel (C₂H₅.COO)₂Zn zuerteilt werden muß.

Propionsaures Kupfer.

In derselben Weise wie das Baryumsalz dargestellt, konnte das Salz in großen, sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Im auffallenden Licht fast schwarz erscheinend, zeigen dieselben im durchfallenden Licht eine sehr schöne dunkelgrüne Färbung.

Die Analyse bestätigte die nach den bisher darüber vorliegenden Litteraturangaben erwartete Zusammensetzung.

0,2601 g gaben 0,0908 CuO = 0,07245 Cu.

Berechnet für	Gefunden:
(C ₂ H ₅ .COO) ₂ Cu + H ₂ O:	
27,82 Proz. Cu	27,85 Proz.

¹ Annalen d. Chem. 92, 89.

² Compt. rend. 104, 916.

(Fortsetzung im Heft VII.)

Propionsaures Cadmium.

Dieses Salz ist bis jetzt nur von A. Renard¹ als ein sirupartiger, nicht krystallisierbarer, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Körper beschrieben worden. Auch mir gelang es zunächst beim Verdunsten einer durch Neutralisation von kohlensaurem Cadmium mit verdünnter Propionsäure erhaltenen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure nur eine Masse von sirupartiger Konsistenz zu erhalten, die selbst nach monatelanger Aufbewahrung im Exsiccator keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Ebenso wenig konnte durch Vermischen der sirupartigen Masse mit verschiedenen Lösungsmitteln ein krystallisiertes Produkt erhalten werden. Schließlich gelang es mir jedoch zufällig, durch Aufspritzen einiger Tropfen absoluten Alkohols auf die bereits zähflüssig gewordene Masse die Krystallisation anzuregen; nach mehrtägiger Aufbewahrung im Exsiccator war alsdann die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Infolge der anhaftenden Mutterlauge, die sich schlecht entfernen ließ, behielten die Krystalle jedoch auch bei längerer Aufbewahrung im Exsiccator eine schmierige Beschaffenheit, so daß sie zur Ausführung einer Analyse nicht geeignet waren. Ich versuchte deshalb dieses krystallinische Produkt umzukrystallisieren und gelangte hierbei auf folgende Weise zu dem gewünschten Ziel. Löste ich die krystallinische Masse in wenig Wasser und Alkohol auf und setzte dieser Lösung Essigäther in größerer Menge zu, so wurde das Ganze getrübt, und propionsaures Cadmium schied sich aus. Beim Erwärmen wurde die Lösung jedoch wieder vollkommen klar, und beim Erkalten krystallisierte das Salz in sehr schönen, seidenglänzenden, undurchsichtigen, luftbeständigen Blättchen aus.

Die Bestimmungen des Cd-Gehalts wurden teils durch Eindampfen des Salzes mit verdünnter Salpetersäure und Glühen des Rückstandes ausgeführt, teils wurde das Salz in Karbonat übergeführt und letzteres als CdO zur Wägung gebracht.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,2518 g gaben 0,1094 CdO = 0,095725 Cd,			
II. 0,2206 g „ 0,0958 CdO = 0,08382 Cd,			
III. als CdCO ₃ gefällt: 0,2205 g gaben 0,0950 CdO = 0,083125 Cd.			
Berechnet für	Gefunden:		
(C ₂ H ₅ .COO) ₂ Cd + 2H ₂ O:	I.	II.	III.
38,09 Proz. Cd	38,02	37,99	37,69 Proz.

¹ Compt. rend. 104, 914.

Die ausgeführten Analysen berechtigen demnach zu der Annahme der Formel $(C_2H_5 \cdot COO)_2Cd + 2H_2O$.

Propionsaures Magnesium.

Das Magnesiumsalz ist zuerst von Strecker¹ erwähnt; derselbe hat dieses Salz jedoch nur als durchsichtige, gesprungene Masse, niemals in Krystallen erhalten. Renard² beschreibt das Magnesiumsalz ohne Angabe analytischer Daten als ein weißes, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliches Pulver von der Zusammensetzung $(C_2H_5 \cdot COO)_2Mg + H_2O$. Auch dieser Forscher scheint dasselbe nicht in krystallisiertem Zustande erhalten zu haben. Beim Aufbewahren einer aus verdünnter Propionsäure und MgO erhaltenen Lösung dieses Salzes im Exsiccator über Schwefelsäure resultiert in der That, entsprechend den Angaben von Strecker, nur eine sirupartige Masse, die allmählich rissig wird und keine Neigung zur Krystallbildung zeigt. Bei den Versuchen, diese sirupartige Masse umzukrystallisieren, gelang es mir im Winter, durch Auflösen derselben in wenig Alkohol und Zusatz von Essigäther zuweilen das Salz in kleinen Krystallen zu erhalten. Mit Hilfe derselben habe ich dann die Krystallisation in jener sirupartigen Masse angeregt und auf diese Weise das Magnesiumsalz, wenn auch nur in kleinen Krystallen, krystallisiert erhalten. Bei den Versuchen, das Salz umzukrystallisieren, habe ich ein wesentlich besser krystallisiertes Salz nicht erhalten können und habe ich daher das klein krystallisierte Salz direkt untersucht. Behufs Entfernung der Mutterlauge rieb ich das Salz mit Aceton an, prefste es zwischen Fließpapier und trocknete es schliesslich im Exsiccator über Ätzkalk.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

0,3280 g	gaben	0,0676 MgO	=	0,04056 Mg,		
0,2666 g	„	0,0546 MgO	=	0,03276 Mg,		
0,5828 g	„	0,1196 MgO	=	0,07176 Mg.		
Berechnet für			Gefunden:			
$(C_2H_5 \cdot COO)_2Mg + H_2O$:			I.	II.	III.	
12,76 Proz. Mg			12,36	12,29	12,31 Proz.	

Demnach ist auch dem krystallisierten Magnesiumpropionat die bereits von Renard aufgestellte Formel $(C_2H_5 \cdot COO)_2Mg + H_2O$ zuzuerteilen.

¹ Annalen d. Chem. 92, 89.

² Compt. rend. 104, 915.

Propionsaures Blei.

Strecker¹ erwähnt dieses Salz zuerst, indem er sagt, daß das neutrale Bleisalz der Propionsäure unter keinen Umständen krystallisiert, sondern an der Luft nur zu einer durchsichtigen, stark lichtbrechenden Masse eintrocknet. Linnemann² beschreibt das propionsaure Blei als ein leicht lösliches, nicht krystallisierbares, beim Eintrocknen als Gummi zurückbleibendes Salz. Renard³ endlich bezeichnet das propionsaure Blei als eine weiche, krystallinische Substanz und gibt ihm ohne Angabe analytischer Zahlen die Formel $(C_2H_5 \cdot COO)_2Pb$.

Bei der Aufbewahrung der Lösung des propionsauren Bleies im Exsiccator über H_2SO_4 erhält man eine sirupartige Masse, die man jedoch leicht zur Krystallisation veranlassen kann, wenn man sie in dünner Schicht auf großen Uhrgläsern ausgebreitet im Exsiccator liegen läßt. Es gelang so, das propionsaure Blei in blätterigen Krystallen zu erhalten, die verhältnismäßig leicht durch Pressen zwischen Thontellern von der anhaltenden Mutterlauge befreit werden konnten. Die Versuche, das Salz umzukrystallisieren, waren nicht von Erfolg begleitet. Die Krystalle erwiesen sich als wasserfrei, und kommt dem krystallisierten Salz daher die bereits von Renard aufgestellte Formel $(C_2H_5 \cdot COO)_2Pb$ zu.

0,8297 g gaben 0,7108 $PbSO_4 = 0,48522 Pb$.

0,6328 g „ 0,5404 $PbSO_4 = 0,368901 Pb$.

Berechnet für:

Gefunden:

$(C_2H_5 \cdot COO)_2Pb$

I.

II.

58,58

58,48

58,30 Proz.

Bei dem Vergleich des Krystallwassergehalts der dargestellten propionsauren Salze mit dem der entsprechenden ameisensauren und essigsäuren Salze ergibt sich, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht, daß eine gewisse Regelmäßigkeit hierbei nicht zu erkennen ist.

Die Angabe von Salzer,⁴ „die ameisensauren Salze enthalten sämtlich weniger Krystallwasser als die betreffenden essigsäuren Salze (nachweisbar für Ca-, Ba-, Cu- und Ag-Salze)“, ist nicht ganz zutreffend, da das Kupfersalz einen höheren, das Zinksalz den gleichen Krystallwassergehalt als das entsprechende essigsäure Salz besitzt.

¹ Annalen d. Chem. 92, 89.

² Annalen d. Chem. 160, 222.

³ Compt. rend. 104, 916.

⁴ Annalen d. Chem. 223, 33.

Die zweite, sich an obige Angabe anschließende Bemerkung Salzer's, „die essigsauren Salze besitzen wahrscheinlich ebensoviel Krystallwasser als die entsprechenden propionsauren Salze“, konnte bei den von Salzer als Beispiel angezogenen Ca-, Ba- und Cu-Salzen bestätigt werden. Bei den anderen vier, im vorstehenden beschriebenen propionsauren Salzen dagegen ist der Krystallwassergehalt niedriger als bei den entsprechenden essigsauren Salzen; das Cadmium- und Bleisalz stellen sich in ihrer Zusammensetzung den entsprechenden ameisensauren Salzen zur Seite.

Besonders bemerkenswert erscheint das Verhalten des propionsauren Calciums, welches außer dem normalen Salz mit 1 Molekül H_2O noch ein zweites mit 3 Molekülen H_2O bildet.

	Ameisensaures Salz	Essigsaures Salz	Propionsaures Salz
Calcium	wasserfrei	+ H_2O	+ H_2O + 3 H_2O
Baryum	wasserfrei	+ H_2O + 3 H_2O bei 0°	+ H_2O
Kupfer	+ 4 H_2O	+ H_2O + 5 H_2O bei nied. Temp.	+ H_2O
Magnesium . .	+ 2 H_2O	+ 4 H_2O	+ H_2O
Zink	+ 2 H_2O	+ 2 H_2O	wasserfrei
Cadmium	+ 2 H_2O	+ 3 H_2O	+ 2 H_2O
Blei	wasserfrei	+ 3 H_2O	wasserfrei

37. Beiträge zur Kenntnis der Solanaceenalkaloide.

Von Dr. W. Schütte.

Die überraschende Mitteilung der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin,¹ daß in den Wurzeln von *Atropa Belladonna*, entgegen der bisherigen Annahme, an Stelle von Atropin nur Hyoscyamin enthalten sei, veranlaßte Herrn Professor E. Schmidt, mich mit einer erneuten Untersuchung der Belladonnawurzel, sowie einer Anzahl

¹ Pharm. Ztg. 45, XXXIII, p. 333.