

	Schmelzpunkt
Dibrom-p-nitro-phenetol, $C_6H_3BrBrNO_2OC_2H_5$	108°
Dibrom-p-anisidin, $C_6H_4BrBrNH_2OCH_3$	—
Dibrom-p-phenetidid, $C_6H_3BrBrNH_2OC_2H_5$	67°.

Die Constitution des Atropins;

von *A. Ladenburg*.

(Eingelaufen den 3. November 1882.)

Der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen liegt in den Arbeiten von Kraut und von Lossen über die Spaltung des Atropins.

Kraut *) zerlegte das Atropin durch kochendes Barytwasser und fand als Spaltungsproducte Atropasäure $C_9H_8O_2$ und Tropin $C_8H_{17}NO_2$. Lossen**), der etwa gleichzeitig***) mit Kraut die Zerlegung des Atropins mit Salzsäure zu studiren begann, corrigirte zunächst die Tropinformel, für welche er den richtigen Ausdruck $C_8H_{15}NO$ fand; er zeigte

*) Diese Annalen **128**, 280.

) Dasselbst **131, 43.

***) In einer Mittheilung über die Geschichte des Atropins (Ber. d. deutsch. chem. Ges **15**, 133) habe ich bereits angegeben, daß Lossen gleichzeitig und unabhängig von Kraut über Atropin zu arbeiten begonnen habe. Damals glaubte ich als Beweis dafür einen Satz aus Kraut's Arbeit heranziehen zu dürfen. Da aber, wie Kraut angiebt, dieser Satz sich auf Pfeiffer bezieht, so verweise ich diejenigen, die sich für die Sache interessiren, auf Lossen's Einleitung zu seiner Arbeit (diese Ann. **131**, 43); daraus geht mit Sicherheit hervor, daß Lossen bereits über Atropin arbeitete, ehe Kraut publicirt hatte und somit die *volle Richtigkeit meiner damaligen Behauptung*.

später *), dafs die Atropasäure nur ein secundäres Spaltungsproduct sei, während er als primäres saures Spaltungsproduct die Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ erkannte, so dafs er die Zersetzung des Atropins durch die einfache Gleichung :



darstellen konnte, deren Richtigkeit auch Kraut **) anerkannte.

I. Synthese des Atropins aus seinen Spaltungsproducten.

Nach der oben für die Zerlegung des Atropins gegebenen Gleichung konnte man zunächst daran denken, das Atropin als einen amidartigen Abkömmling von Tropasäure und Tropin anzusehen. Eine solche Auffassung war möglich und berechtigt, sobald es gelang nachzuweisen, dafs das Tropin eine *secundäre* Base sei.

Nun hat allerdings schon Kraut angegeben ***), dafs das Tropin bei der Behandlung mit Jodäthyl in Hydrojod-Aethyltropin $C_8H_{14}(C_2H_5)NO$, HJ übergehe und dafs dieses beim Erwärmen mit weiteren Mengen von Jodäthyl sich nicht mehr verändere. Doch waren diese Angaben, selbst wenn sie sich als durchaus richtig herausstellten, nicht genügend, die tertiäre Natur der Base endgültig nachzuweisen, wie denn auch Kraut *keineswegs* diesen Schlufs zieht und durch den Namen und die Formulirung des aus Tropin und Jodäthyl entstehenden Körpers eher das Gegentheil andeutet †).

*) Diese Annalen. **133**, 370 und **139**, 230.

) Dasselbst **133, 87, 148, 236.

***) Dasselbst **133**, 91.

†) Wenn Kraut neuerdings (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2675 und **15**, 462) behauptet, dafs er die tertiäre Natur des Tropins schon damals erkannt und Namen und Formel nur der Gmelin'schen Bezeichnungs- und Schreibweise angepaßt habe, so hätte er dies *damals* hinzusetzen sollen.

Ich habe daher zunächst die Einwirkung von Jodäthyl auf Tropin einem neuen Stadium unterworfen.

1 Th. Tropin wurde mit 3 Th. Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 80° erwärmt. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gelöst, mit Chlorsilber geschüttelt, vom Niederschlag filtrirt und das Filtrat nach dem Eindampfen mit Platinchlorid versetzt. Absoluter Alkohol fällt dann ein Doppelsalz, dessen Platingehalt dem Aethyltropinplatinchlorid entsprach.

0,3652 g Substanz gaben 0,0945 Pt, entsprechend 25,87 pC. Pt;
die Formel $(C_8H_{16}NOCl)_2PtCl_4$ verlangt 26,03 pC.

Nun wurde 1 Th. Tropin mit 5 Th. Jodäthyl längere Zeit auf 120° erhitzt und das Product wieder wie oben in ein Platindoppelsalz verwandelt und analysirt.

0,3880 g Substanz gaben 0,1011 Pt, entsprechend 26,05 pC.

Daraus geht den Kraut'schen Versuchen entsprechend die Unfähigkeit des Tropin, mehr als 1 Mol. Jodäthyl aufzunehmen, hervor.

Es wurde daher jetzt die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tropin untersucht und zwar wurde sowohl in freies Tropin N_2O_3 geleitet, als auch salzsaures Tropin mit Kaliumnitrit behandelt, letzteres in der Kälte und in der Wärme, ohne dafs irgend eine Zersetzung wahrnehmbar gewesen wäre. Auch wurde nach der Einwirkung wieder unverändertes Tropin isolirt.

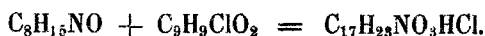
Demnach mufs das Tropin als eine tertiäre Base angesehen werden.

a) *Einwirkung von Chlorhydratropasäure auf Tropin.*

Es wurde nun zunächst die Möglichkeit ins Auge gefafst, das Atropin habe eine dem Betaïn analoge Constitution. Aehnlich wie dieses nach Liebreich aus Trimethylamin und Chloressigsäure entsteht *), so dachte ich das Atropin durch

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 13.

Verbindung von Tropin mit Chlorhydratropasäure erhalten zu können :



Von diesem Gesichtspunkt ausgehend stellte ich zunächst die Chlorhydratropasäure dar.

Dazu wurden zu 3 Th. Phosphorsuperchlorid nach und nach unter Abkühlung 1 Th. Tropasäure eingetragen. Dann wurde die Masse bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbad am Rückfluschkühler erwärmt und nach dem Erkalten das Product langsam in kaltes Wasser eingetragen. Dabei schied sich ein Oel ab, das meist nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde dasselbe wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Chlorhydratropasäure bildet kleine Prismen, die in heissem Wasser nicht sehr leicht löslich sind, aber auch von kaltem Wasser aufgenommen werden. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und die Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Der Schmelzpunkt liegt bei 88,5° *). Die Analyse ergab :

0,1112 g Substanz lieferten 0,2402 CO₂ und 0,0486 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₉ ClO ₂	Gefunden
C	58,57	58,90
H	4,87	4,85.

Die Einwirkung der Chlorhydratropasäure auf Tropin wurde sowohl ohne Lösungsmittel durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und 150 bis 160°, als auch durch Erhitzen in alkoholischer Lösung auf 120°, als schliesslich auch durch wiederholtes Abdampfen der wässerigen neutralen Lösungen auf dem Wasserbad vorgenommen, ohne dafs bei der Verarbeitung der Producte irgend welche Reactionen auf

*) In einer vorläufigen Mittheilung ist der Schmelzpunkt etwas niedriger, nämlich zu 85,5° angegeben worden.

Atropin constatirt werden konnten. Beim Erwärmen der wässerigen Lösungen von chlortropasäurem Tropin trat allerdings Zersetzung ein, indem die Flüssigkeit bald stark saure Reaction und die Abscheidung eines harzartigen Oels zeigte, doch im Filtrat davon konnte kein Atropin, sondern nur Tropin nachgewiesen werden.

b) *Einwirkung wasserentziehender Mittel auf tropasäures Tropin.*

Wird Tropin in Wasser gelöst mit Tropasäure neutralisirt und die Lösung verdampft, so hinterbleibt ein Syrup, der selbst beim Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum nicht oder nur theilweise krystallinisch erstarrt. Wird der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und das Lösungsmittel verdampft, so erhält man beim Erkalten im luftverdünnten Raum das tropasäure Tropin vollständig krystallisirt. Noch reiner erhält man das Salz, wenn man diese Krystalle abprefst, wieder in Alkohol löst, diesen verdunstet und die dann zurückbleibenden Krystalle wieder prefst.

Das tropasäure Tropin übt auf das Auge selbst in 10 procentiger Lösung kaum eine Wirkung aus.

Als wasserentziehende Mittel wurden verwandt: Alkohol bei 200°, Kieselsäureäther, Chlorzink in alkoholischer, Chloraluminium in Benzollösung, Essigsäureanhydrid und schliesslich verdünnte Salzsäure, welche weitaus die günstigsten Resultate lieferte. Ich werde mich daher hier auch auf die Beschreibung der zuletzt erwähnten Reaction beschränken.

Reines tropasäures Tropin wurde in etwa 15 bis 20 Th. Wasser gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, dann wieder in Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure versetzt und eingedampft und dies noch sehr häufig (während mehrerer Tage) wiederholt. Schliesslich wurde der Rückstand

mit Wasser versetzt, mit sehr verdünntem Kaliumcarbonat fast neutralisirt, von dem ausgeschiedenen Oel (Tropid, siehe unten) filtrirt und das Filtrat durch 20 procentige Lösung von Kaliumcarbonat gefällt. Der Niederschlag ist zunächst ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Die Krystalle wurden abgepresst, in wenig Alkohol gelöst und die Lösung in die fünf-fache Menge Wasser gegossen, wo sich bald schöne glänzende Nadeln abschieden.

Diese Krystalle sind reines Atropin. Der Schmelzpunkt wurde bei $113,5^{\circ}$ gefunden, fast genau so wie der von mehrfach umkrystallisirtem natürlichen Atropin, der bei 114° liegt*). Die Analyse ergab folgende Werthe :

0,0984 g gaben 0,2557 CO_2 und 0,0704 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	Gefunden
C	70,59	70,84
H	7,95	7,95.

Von allen Derivaten des Atropins ist, wie ich früher (a. a. O.) gezeigt habe, das Golddoppelsalz weitaus das charakteristischste. Ich lasse daher zunächst die Eigenschaften des aus dem künstlichen Atropin dargestellten Goldsalzes folgen.

Löst man die aus tropasauerm Tropin dargestellte Base in verdünnter Salzsäure und setzt Goldchlorid zu, so entsteht ein zunächst öligler Niederschlag, der aber bald krystallinisch erstarrt. Die *Krystalle sind vollständig glanzlos*, schmelzen beim Erhitzen unter Wasser, lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisiren und schmelzen im trockenen Zustand bei 135 bis 137° . Sie verhalten sich demnach genau wie Atropingold (vgl. diese Annalen **206**, 278).

Auch die Analyse stimmt mit der Formel des Atropingolds.

*) Ladenburg, diese Annalen **206**, 274.

- I. 0,1562 g gaben 0,1844 CO₂ und 0,0594 H₂O.
 II. 0,2140 g " 0,2566 " " 0,0765 "
 III. 0,3120 g " 0,0968 Au.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₃ NO ₃ AuCl ₄ H	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32,48	32,19	32,70	—
H	3,82	4,22	3,97	—
Au	31,25	—	—	31,03.

Von den anderen Atropinsalzen mit Mineralsäuren, die bekanntlich schwer in krystallisirter Form zu erhalten sind (vgl. *Planta*, diese *Annalen* **74**, 245 und *Hinterberger*, daselbst **82**, 318), habe ich nur das Sulfat dargestellt und zwar auf dem von *Maitre* angegebenen Weg*), d. h. durch Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit einer Lösung von Schwefelsäure in Alkohol. Das Sulfat scheidet sich sofort in hübschen Nadeln ab.

In Bezug auf die übrigen Reactionen verweise ich auf die folgende Tabelle

Verhalten gegen	<i>Natürliches Atropin</i>	<i>Künstliches Atropin</i>
Gerbsäure	bewirkt in sehr verdünnter neutraler Lösung einen weissen, in verdünntem Chlorwasserstoff leicht löslichen Niederschlag	ebenso
Kaliumquecksilberjodid	in saurer Lösung weisse käsige Fällung	ebenso
Jod in Jodkalium	braunes Oel, nach einiger Zeit krystallisirend	ebenso
Pikrinsäure	in mäßig verdünnten und sauren Lösungen entsteht eine schön krystallisirte Ausscheidung	ebenso

*) *S. Wurtz*, *Dictionnaire de Chimie* **1**, 482.

Verhalten gegen	Natürliches Atropin	Künstliches Atropin
Kaliumdichromat u. Schwefelsäure beim Erwärmen u. späterem Wasserzusatz	Benzoëgeruch	ebenso
concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen	schwacher Orangeblüthen-geruch	ebenso
Cyngas beim Einleiten in die alkoholische Lösung	färbt sich nach längerer Zeit roth	ebenso

Viel charakteristischer und prägnanter als die chemischen Eigenschaften des Atropins sind bekanntlich seine physiologischen und ganz besonders seine mydriatischen Wirkungen. Diese letzteren wurden durch meinen Collegen Prof. Völkers genau untersucht und bei künstlichem und natürlichem Atropin durchaus identisch gefunden. Bei Behandlung einer menschlichen Pupille mit 3 Tropfen einer einprocentigen Lösung des neutralen Chlorhydrats von künstlichem Atropin trat maximale Erweiterung der Pupille und vollkommene Lähmung der Accommodation ein, welche mehr als eine Woche andauerten.

Die Vergleichung der physiologischen Wirkungen der beiden Basen übernahmen meine Collegen, die Herren Prof. Hensen und Falck. Dieselben haben festgestellt, dafs ebenso wie das natürliche Atropin, nach den Untersuchungen von Schmiedeberg, Koppe und von Ruckert, so auch das künstliche Atropin die Eigenschaft besitzt, den durch Muscarin hervorgerufenen Stillstand des Herzens zu heben.

Auf die Beobachtungen, welche schon vollständig in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 105 mitgetheilt wurden, sei hier nur verwiesen.

Durch die Gesammtheit dieser Versuche ist die Iden-

tität des künstlichen und des natürlichen Atropins zweifellos erwiesen.

II. Die Tropeïne.

Ehe ich versuche, eine Erklärung zu geben für die im Vorstehenden beschriebene merkwürdige Bildungsweise des Atropins aus seinen Spaltungsproducten durch den Einfluss der Salzsäure, möchte ich zur Beschreibung einer ganzen Reihe von Körpern übergehen, welche in ähnlicher Weise wie das Atropin aus Tropin entstehen. Ich habe diesen Verbindungen den Namen Tropeïne gegeben und will hier gleich bemerken, dass ihre Darstellung der des Atropins aus tropasäurem Tropin ähnlich ist.

1) *Homatropin oder Phenylglycolyltropoïn.*

Diese Verbindung ist ihrer physiologischen Wirkung und praktischen Anwendung wegen nach Atropin und Hyoscyamin die wichtigste unter den Tropeïnen. Ihre Bildung erfolgt viel leichter als die des Atropins und die Ausbeute ist bedeutend besser (40 bis 50 pC. der theoretischen).

Zur Darstellung neutralisirt man Tropin in wässriger Lösung mit Mandelsäure, dampft die Lösung auf dem Wasserbad ab, fügt zu dem Rückstand verdünnte Salzsäure (aus 1 Th. rauchendem Chlorwasserstoff und 40 Th. Wasser), dampft wieder ein und wiederholt das Eindampfen mit Salzsäure 2 bis 3 Tage. Schliesslich wird die freie Salzsäure ziemlich vollständig verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzt und dann mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Aus der Chloroformlösung wird das Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand nach Zusatz von Wasser mit verdünnter farbloser Bromwasserstoffsäure neutralisirt. Beim Stehen im luftverdünnten Raum krystallisirt das bromwasserstoffsäure Homatropin aus. Dasselbe wird

abgepresst und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die Analyse ergab folgende Resultate :

0,1645 g gaben 0,3252 CO₂ und 0,095 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₂₁ NO ₃ , HBr	Gefunden
C	53,94	53,93
H	6,18	6,41.

Das Salz ist in kaltem Wasser nur mäfsig löslich. Wird dasselbe aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man es in gröfseren, zu Warzen vereinigten Krystallgruppen, die ganz reines Salz sind.

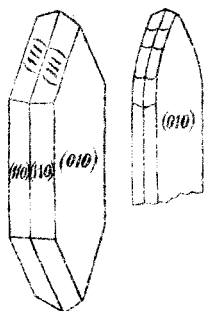
Mein College Herr Professor v. Lasaulx hat gütigst die krystallographische Bestimmung dieser Verbindung übernommen und machte dabei folgende Beobachtungen :

Krystallsystem : rhombisch.

Axenverhältnifs : $\ddot{a} : \ddot{b} : \ddot{c} = 0,4135 : 1 : 0,4716$.

Beobachtete Formen (siehe Figur) :

$\infty P(110)$; $\infty \ddot{P} \infty (010)$; $P(111)$.



Außerdem eine oder mehrere spitze Pyramiden, die aber nicht bestimmbar waren. Die Flächen der Pyramiden sind sehr unregelmäfsig ausgebildet und durch Uebergänge der einen in die andere so abgerundet, dafs sie keine Messung mit dem Reflectionsgoniometer gestatten. Der Prismenwinkel war genau zu messen. Zur Bestimmung des Axenverhältnisses $b : c$ wurde der unter dem Mikroskop ebenfalls mit ziemlicher Genauigkeit mefsbare Winkel der Polkanten im makrodiagonalen Schnitt benutzt. Die Krystalle sind alle nur mit einem Pole ausgebildet. Spuren einer Spaltbarkeit nach OP.

Winkel $\infty P : \infty P = 44^{\circ}56'$ gemessen.

Neigung der schärferen Polkanten	$\check{P} \infty : \check{P} \infty = 50^{\circ}30'$	gemessen
„ „ stumpferen „	$\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 82^{\circ}31'$	berechnet
Schärfere Polkanten der Pyramide	$P : P = 88^{\circ}14'$	} berechnet
Stumpferer „ „ „	$P : P = 34^{\circ}34'$	
Randkanten der Pyramide	$= 50^{\circ}59'$	

In den drei Hauptschnitten zeigen die Krystalle parallele und senkrechte optische Orientirung. Die optischen Axen liegen normal zum Brachypinakoid und in der Basis. Der scheinbare Winkel der optischen Axen :

$$2E = 69 \text{ bis } 70^{\circ}.$$

Doppelbrechung negativ.

Wird eine Lösung des Bromhydrats in Wasser mit Kaliumcarbonat versetzt und dann mit Chloroform geschüttelt, so hinterbleibt das Homatropin meist als Oel, das erst nach langer Zeit erstarrt, aber sofort krystallinisch erhalten wird, wenn man einen Krystall der Base hinzubringt *). Zur Reinigung werden die Krystalle aus absolutem Aether umkrystallisirt und so in gut ausgebildeten glashellen Prismen gewonnen, welche bei $95,5$ bis $98,5^{\circ}$ schmelzen.

I. $0,1413$ g gaben $0,3613$ CO_2 und $0,1077$ H_2O .

II. $0,1418$ g „ $0,3600$ „ „ $0,0995$ „

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,81	69,73	69,25
H	7,63	8,46	7,79.

Die Base ist in Wasser nicht leicht löslich, aber doch zerfließlich. Deshalb konnte sie auch krystallographisch nicht näher untersucht werden.

Das *Chlorhydrat* des Homatropins krystallisirt aus der neutralen concentrirten Lösung des Salzes erst nach längerem Stehen. Es ist in Wasser sehr löslich.

*) Die ersten Krystalle von Homatropin sind von Herrn E. Merck in Darmstadt erhalten worden.

Das *Sulfat* erhält man krystallisirt, wenn man zu einer ätherischen Lösung der Base die nöthige Menge Schwefelsäure in Alkohol gelöst hinzufügt. Das Salz läfst sich aus Wasser umkrystallisiren, wodurch man es in seideglänzenden Nadeln erhält. Es ist auch in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das *Pikrat* wird aus der schwach sauren Lösung des Chlorhydrats durch Pikrinsäure gefällt. Es fällt zunächst ölig, erstarrt aber sehr bald und läfst sich aus heifsem Wasser, in dem es leicht löslich ist, umkrystallisiren. Es bildet gelbe glänzende Blättchen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{21}NO_3, C_3H_2(NO_2)_3OH$, wie folgende Analysen zeigen :

0,1197 g gaben 0,2301 CO_2 und 0,0545 H_2O .

0,1673 g „ 15,6 chem N bei 18° und 768,8 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	52,38	52,42
H	4,76	5,05
N	11,11	10,88.

Auch das *Golddoppelsalz* der Base ist charakteristisch. Es fällt meist ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch und läfst sich aus heifsem Wasser, in dem es sich nicht leicht löst, in hübschen Prismen gewinnen. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel : $C_{16}H_{21}NO_3HClAuCl_3$.

0,1580 g gaben 0,1812 CO_2 und 0,0510 H_2O .

0,2570 g „ 0,0816 Au.

	Berechnet	Gefunden
C	31,26	31,27
H	3,58	3,58.
Au	31,96	31,75.

Von weiteren Reactionen gebe ich noch folgende an : die saure Lösung des Chlorhydrats giebt mit Gerbsäure keine Trübung, mit Kaliumquecksilberjodid einen weissen käsigen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid ein weisses Oel, durch Platinchlorid entsteht bei freiwilliger Verdunstung ein krystallinisches Doppelsalz.

Sehr charakteristisch und wichtig sind die physiologischen und besonders die mydriatischen Wirkungen des Homatropins. Die letzteren sind auf meinen Wunsch zunächst von Herrn Prof. Völkers auf der hiesigen ophtalmologischen Klinik untersucht wurden und dieser hat festgestellt, *dafs das Homatropin fast ebenso energisch erweiternd auf die menschliche Pupille einwirkt, wie das Atropin, dafs aber diese Wirkung verhältnismäfsig sehr rasch wieder verschwindet.* Herr College Völkers hat sofort die Tragweite dieser Thatsache erkannt und eine practische Verwerthung des Homatropins bei Augenspiegeluntersuchungen für möglich gehalten.

Um diese anzubahnen habe ich mich mit der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt in Verbindung gesetzt und diese hat sehr bald die Schwierigkeiten der Herstellung überwunden und reines bromwasserstoffsäures Homatropin in den Handel gebracht.

In Folge davon ist das Homatropin Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden, welche seine mydriatischen und physiologischen Wirkungen aufgeklärt haben. Ich erwähne hier nur die Arbeiten von Goetz, welche auf Anregung und unter Leitung von Prof. Völkers hier ausgeführt wurden *), die von Bertheau aus der hiesigen inneren Klinik **), die von Tweedy und Ringer ***), die von Fuchs †) u. s. w. Diese Arbeiten liefern zunächst eine Bestätigung von Völkers' Beobachtung und führen sie dann noch weiter. Es zeigte sich, dafs man bei Einträufung eines Tropfens einer einprocentigen Homatropinlösung in das Auge nach 5 bis 10 Minuten Mydriasis bemerkt, welche nach einer Stunde etwa ihr Maxi-

*) Das Homatropin in der Augenheilkunde, Inauguraldissertation, Kiel 1880.

***) Berl. Klin. Wochenschrift 1880, Nr. 41.

****) Lancet 1880, Nr. 21.

†) Centralblatt für Augenheilkunde, Juni 1880.

num (8 mm) erreicht und nach 20 Stunden verschwunden ist. Die Atropinwirkung selbst einer sehr schwachen Lösung ($\frac{1}{2}$ pro mille) dauert viel länger, etwa 6 bis 9 Tage. Aehnlich verhält es sich auch mit der Accommodationslähmung. Es kommt hinzu, daß das Homatropin ein weit schwächeres Gift ist als Atropin und so hat sich denn, der Völker'schen Prognose entsprechend, das Homatropin einen Platz unter den Arzneimitteln erobert und dasselbe wird namentlich in den Augenkliniken vielfach benutzt.

2) *Pseudoatropin* oder *Atrolactyltropein*, $C_{17}H_{23}NO_3$, gemeinschaftlich mit Dr. C. F. Roth untersucht *).

Dasselbe bildet sich ähnlich wie Atropin und Homatropin, wenn man atrolactylsaurer **) Tropin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad behandelt. Doch ist es hier geboten, die Salzsäure sehr verdünnt (etwa 1 zu 400) anzuwenden und die Einwirkung etwa eine Woche andauern zu lassen.

Die salzsaure Lösung wurde dann mit Ueberschuß von 25procentigem Kaliumcarbonat versetzt, wodurch sich der größte Theil des gebildeten Tropeins als Oel abschied. Dieses wurde getrennt. Aus der Lösung wurde das noch bleibende Alkaloid durch wiederholtes Schütteln mit Chloroform entzogen, die Chloroformlösung mit dem Oel vereinigt und durch festes Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb ein Oel, das beim Stehen zu einem Krystallkuchen erstarrte. Dieser wurde abgepresst, in wenig Alkohol gelöst und in die 3 bis 4fache Menge Wasser gegossen, wo sofort Trübung eintrat. Beim Stehen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure klärte sich die Flüssigkeit und es schieden sich glänzende farblose Krystallnadeln ab. Diese wurden durch

*) Vgl. dessen Inauguraldissertation, Kiel 1883.

**) Die Atrolactylsäure war aus Atropasäure nach der von Fittig und Wurster angegebenen Methode (diese Annalen 195, 145) dargestellt.

Filtriren und Pressen von der Mutterlauge befreit und da sie noch keinen bestimmten Schmelzpunkt hatten, nochmals aus heifsem Wasser umkrystallisirt und getrocknet.

Das Pseudoatropin bildet glänzende Nadeln, die bei 119 bis 120° schmelzen, in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leichter und sehr leicht in Alkohol löslich sind. Die Analyse gab auf die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ stimmende Zahlen

0,1605 g Substanz gaben 0,4170 CO_2 und 0,1185 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	76,59	70,84
H	7,96	8,14.

Das Pseudoatropin ist demnach mit dem Atropin isomer. Es ist aber wie dieses eine ziemlich starke Base und seine mydriatische Wirkung gleicht auffallend der des Atropins (siehe unten).

Das Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat und das Sulfat der Base konnten nicht krystallinisch erhalten werden.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird erst nach vollständiger Verdunstung des Wassers im Exsiccator als rothgelbe Krystallmasse erhalten. Da diese aber auch in Aetheralkohol sehr löslich ist, so konnte sie nicht analysirt werden.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird aus wässerigen Lösungen des Chlorhydrats durch Goldchlorid als gelber flockiger Niederschlag erhalten, der in heifsem Wasser gelöst, sich beim Erkalten in zarten gelben Nadelchen ausscheidet. Die Krystalle schmelzen unter Wasser. Nach dem Trocknen liegt der Schmelzpunkt bei 112 bis 114°.

Die Goldbestimmung des Salzes gab mit der Formel $C_{17}H_{23}NO_3, AuCl_4H$ übereinstimmende Zahlen.

0,3462 g Substanz gaben 0,1084 Au.

	Berechnet	Gefunden
Au	31,39	31,31.

Das Pikrat der Base ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und löst sich auch in heißem Wasser nicht leicht. Es wird beim Umkrystallisiren in feinen gelben, kaum gefärbten Nadeln gewonnen.

Die mydriatische Wirkung des Pseudoatropies wurde durch Herrn Prof. Völkers festgestellt. Zwei Tropfen der 1 procentigen Lösung des neutralen Chlorhydrats in das menschliche Auge gebracht erzeugte Maximalerweiterung der Pupille und vollständige Lähmung der Accommodation, welche etwa eine Woche andauerten.

3) *Salicyltropoëin*, $C_{12}H_{19}NO_3$. — Dasselbe entsteht ähnlich wie die anderen Tropoëine aus Salicylsäure und Tropin beim wiederholten Eindampfen der neutralen Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure. Schließlich wird die erkaltete Lösung durch überschüssiges Kaliumcarbonat gefällt und stehen gelassen. Das ausgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit zu hübschen Blättchen, welche filtrirt, gepresst und in wenig Alkohol gelöst wurden. Beim Eingießen in Wasser scheidet diese Lösung ein Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt.

Das Salicyltropoëin bildet weiße seideglänzende Blättchen, die zwischen 58 und 60° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Die Zusammensetzung wurde durch die folgenden Analysen festgestellt.

0,1360 g Substanz gaben 0,3432 CO_2 und 0,0924 H_2O .

0,1334 g " " 6,4 cbem N bei 761 mm Druck und 17,8°.

	Berechnet	Gefunden
C	68,98	68,85
H	7,25	7,55
N	5,49	5,55.

Das Chlorhydrat der Base ist in Wasser nicht leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Prismen oder kleinen Blättchen. Die Lösung desselben giebt durch Platinchlorid einen aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag,

der aus heifsem Wasser umkrystallisirt in gelben Prismen erhalten wurde. Nach dem Trocknen gaben diese für die Formel $(C_{15}H_{19}NO_3)_2PtCl_6H_2$ stimmende Zahlen :

0,0998 g Substanz gaben 0,1419 CO_2 und 0,0407 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	38,58	38,68
H	4,28	4,53.

Auch das Golddoppelsalz der Base ist schwer löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wird es in gelben glänzenden Blättern erhalten, deren Aussehen an Hyocyamingold erinnert. Die Analysen führten zur Formel $C_{15}H_{19}NO_3, AuCl_4H$.

0,1627 g Substanz gaben 0,1791 CO_2 und 0,0503 H_2O .

0,1496 g " " 0,0486 Au.

	Berechnet	Gefunden
C	29,99	30,02
H	3,33	3,42
Au	32,69	32,48.

Von den übrigen Reactionen des Tropeins seien noch folgende erwähnt. Die neutrale Lösung des Chlorhydrats giebt mit Pikrinsäure einen amorphen gelben Niederschlag, mit Kaliumquecksilberjodid eine weisse käsige Fällung, mit Gerbsäure einen weissen Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist, mit Jod in Jodkalium ein braunes Oel.

Ueber die physiologische Wirkung des Salicyltropeins hat Herr Prof. Falck hier einige Versuche gemacht. Die Base ist ein schwaches Gift. 0,025 g in neutraler Lösung tödteten einen Frosch innerhalb einiger Stunden, dagegen blieben 0,05 g bei einem Kaninchen ohne jede Wirkung. Pflanzenfresser scheinen daher ebenso wie gegen Atropin auch gegen dieses Gift wenig empfindlich zu sein.

Auf die Pupille wirkt das Salicyltropein nicht ein.

4) *Oxybenzoyltropein*, $C_{15}H_{19}NO_2$, gemeinschaftlich mit Dr. G. Meyer untersucht *).

Die Darstellung geschieht wie die der anderen Tropeine, doch kann hier ziemlich concentrirte Salzsäure angewandt werden. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pC. der theoretischen. Die durch Kaliumcarbonat abgeschiedene Base wird alsbald krystallinisch. Die Krystalle wurden abfiltrirt, geprefst und in wenig Alkohol gelöst und dann in Wasser gegossen, wo sich die Base wieder krystallinisch abscheidet.

Bei langsamer Krystallisation bildet das Oxybenzoyltropein zu Rosetten vereinigte Blättchen. Es ist in Wasser sehr schwer und auch in Alkohol und Aether nicht leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 226° .

Beim Erhitzen im Röhrchen destillirt ein Theil scheinbar unzersetzt, während ein anderer Theil verkohlt. Auf Lackmus reagirt es schwach alkalisch, löst sich leicht in Säuren und auch in kalter Natronlauge. Es krystallisirt ohne Krystallwasser und kann längere Zeit auf 150° erhitzt werden, ohne an Gewicht zu verlieren.

I.	0,1133 g	Substanz gaben	0,2871 CO_2	und	0,0791 H_2O .
II.	0,1199 g	"	0,3027	"	0,0837 "
III.	0,1904 g	"	8,4 cbcm N	bei	777,4 mm Druck und
					13,8°.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	68,96	69,10	68,85	—
H	7,27	7,75	7,75	—
N	5,36	—	—	5,31.

Das Chlorhydrat der Base wurde durch Auflösen derselben in erwärmter verdünnter Salzsäure und Versetzen der Lösung mit concentrirter Salzsäure gewonnen. So dargestellt krystallisirt es in weissen Nadeln. Durch Auflösen in Wasser und abermalige Ausscheidung durch Salzsäure kann man es umkrystallisiren. Um es von anhängender Säure zu befreien,

*) Vgl. dessen Inauguraldissertation, Kiel 1880.

wurde es zunächst an der Luft und dann auf dem Wasserbad getrocknet. Es ist Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{19}NO_3, HCl$.

0,1752 g Substanz gaben 0,0836 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11,93	11,84.

Das Sulfat wurde durch Verdunsten der neutralen schwefelsauren Lösung gewonnen. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt. Man erhält so leicht lösliche Krystalle, die nicht zerfließlich sind. Dieselben entsprechen nach dem Trocknen an der Luft der Formel $(C_{15}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4, 4H_2O$.

0,2484 g Substanz verloren bei 130° 0,0266 g und gaben dann 0,0855 $BaSO_4$. Daraus berechnet sich :

	Berechnet	Gefunden
H_2O	10,40	10,71
SO_4H_2	14,16	14,55.

Das Nitrat der Base ist ziemlich leicht löslich und färbt sich beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure rasch gelb.

Durch Pikrinsäure entsteht auch in saurer Lösung der Base ein alsbald krystallisirender Niederschlag, der seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol wegen schwierig umzukrystallisiren ist. In stark verdünntem Alkohol gelöst wird er in schönen spitzen rhombischen Tafeln erhalten.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid als krystallinischer Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren orangefarbene Blätter bildet. Beim Erhitzen verwittern sie. Das Salz ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich.

0,1330 g bei 130° getrockneter Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0284 Pt, entsprechend 21,35 pC. Pt, während die Formel $(C_{15}H_{19}NO_3)_2PtCl_6H_2$ 21,13 pC. Pt verlangt.

Jodlösung fällt aus den Oxybenzoyltropeinlösungen ein Oel, das nach einiger Zeit krystallisirt. Durch Auswaschen

mit Jodkaliumlösung und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden braune Krystallblätter erhalten, deren Analyse darthat, dafs man es mit einem Gemenge von Tri- und Pentajodid zu thun hatte.

Quecksilberchlorid und Zinnchlorür geben schwer lösliche Doppelsalze. Die Quecksilberverbindung fällt aus concentrirten Lösungen als ein nach einiger Zeit zu farblosen Blättern erstarrendes Oel, das Zinnsalz bildet hübsche weisse Nadelbüschel.

Durch Kaliumquecksilberjodid entsteht ein krystallinischer Niederschlag, auch mit gelbem und rothem Blutlaugensalz erhält man krystallisirte Körper, während die durch Tannin in neutraler Lösung und die durch Phosphormolybdänsäure hervorgebrachten Fällungen weifs und amorph sind.

Nach Versuchen des Herrn Prof. Völkers wirkt das Oxybenzoyltropein dauernd, aber nicht so energisch erweiternd auf die Pupille, wie das Atropin.

5) *Paraoxybenzoyltropein*, $C_{15}H_{19}NO_3$, gemeinschaftlich mit Dr. G. Meyer untersucht.

Die Base entsteht beim Eindampfen gleicher Theile von Paraoxybenzoësäure und Tropin mit überschüssiger Salzsäure. Nach achttägigem Digeriren auf dem Wasserbad unter zeitweiligem Zusatz von etwas Salzsäure wurde das Reactionproduct mit Wasser in Lösung gebracht und durch eine concentrirte Kaliumcarbonatlösung gefällt. Die Base fiel zunächst in öligen Tropfen aus, die bald zu schönen farblosen rhombischen Blättchen erstarren. Diese wurden entweder durch Auflösen in Alkohol und Filtriren in das vierfache Volum Wasser umkrystallisirt, oder bei Gegenwart bräunlicher Zerstellungsproducte durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Ausfällen durch Ammoniak gereinigt. Die Ausbeute beträgt nur 15 pC. der theoretischen Menge.

Die lufttrockene Base enthält 2 Mol. Krystallwasser, die sie unter Verwitterung über Schwefelsäure verliert.

0,1831 g verloren 0,0224 an Gewicht beim Stehen über Schwefelsäure, entspr. 12,23 pC.; die Formel $C_{15}H_{19}NO_3$, $2 H_2O$ verlangt 12,12 pC. Wasser.

0,1274 g auf dem Wasserbad getrocknet gaben 0,3213 CO_2 und 0,0875 H_2O .

0,2344 g getrocknet gaben 10,8 cbcm Stickstoff bei $10,8^\circ$ und unter 773,8 mm Luftdruck.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3$	Gefunden
C	68,96	68,77
H	7,27	7,63
N	5,36	5,79.

Die Base ist in Wasser kaum löslich, in kaltem Alkohol schwer, leicht in warmem Alkohol, in Aether wenig löslich. Sie löst sich leicht in Säuren und auch in kalter Natronlauge, wohl vermöge des dem Phenolrest zugehörigen Hydroxyls, aber nicht in Ammoniak. Der Schmelzpunkt liegt bei 227° .

Die einfachen Salze der Base sind meist leicht löslich. Aus concentrirten Lösungen wird durch starke Salzsäure das Chlorhydrat ausgefällt. Nur das Nitrat ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt auf Zusatz von Salpetersäure zu einer essigsäuren Lösung der Base leicht in wasserfreien Prismen, die in heißem Wasser und Alkohol löslich sind.

0,1119 g dieser Verbindung lieferten 8,0 cbcm N bei $9,6^\circ$ und 744,7 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3HNO_3$	Gefunden
N	8,64	8,4

Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure färbt sich die Lösung dieses Salzes nur sehr langsam gelb.

In den Lösungen des Paraoxybenzoyltropeins erzeugen die allgemeinen Alkaloidreagentien meist krystallinische Niederschläge, nur der in neutraler Lösung entstehende Tannatniederschlag und das Phosphormolybdat sind amorph. Gold-

chlorid bewirkt eine alsbald krystallinische, sehr schwer lösliche Fällung, Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren gröfsere orangefarbene Blätter darstellt, die in heifsem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol kaum löslich sind.

0,1752 g verloren beim Trocknen bei 130° 0,0066 an Gewicht.
Beim Glühen blieben 0,0350 Pt zurück.

	Berechnet für (C ₁₅ H ₁₉ NO ₃) ₂ PtCl ₆ H ₂ , 2 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	3,71	3,76
Pt	20,35	19,97.

Kaliumquecksilberjodid erzeugt eine weifse Fällung, die sich in heifsem Wasser löst und beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Jodlösung bildet einen braunen, anfangs öligen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in ein Aggregat von langen braunen Blättern und Prismen verwandelt.

Pikrinsäure fällt die Base aus neutralen und sauren Lösungen fast augenblicklich krystallinisch. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Ammoniak, und bildet, aus heifsem Wasser, das mit dem halben Volum Alkohol versetzt wurde, umkrystallisirt rein gelbe mikroskopische Prismen. Die Analyse stellt für die Verbindung die Formel C₁₅H₁₉NO₃, C₆H₃N₃O₇ fest.

0,0949 g gaben 0,1783 CO₂ und 0,0416 H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₁₀	Gefunden
C	51,43	51,24
H	4,49	4,86.

Setzt man Quecksilberchlorid zu der salzsauren Lösung der Base, so bilden sich farblose Blättchen eines Doppelsalzes. Löst man die Base in Essigsäure, setzt überschüssiges Quecksilberchlorid und etwas Salzsäure hinzu, so erhält man lange Nadeln, die 33,9 pC. Quecksilber enthalten, was einer Verbindung HgCl₂, C₁₅H₁₉NO₃HCl, H₂O entsprechen würde, die

34,1 pC. Quecksilber verlangt. Die Chlorbestimmung ging leider verloren.

Mit Ferrocyankalium geben die Paraoxybenzoyllösungen anfangs weisse Niederschläge, die sich beim Umkrystallisiren bläulich färben, im trockenen Zustand jedoch nicht zu verändern scheinen. Auch mit Ferridcyankalium entsteht ein schwer lösliches krystallinisches Doppelsalz.

6) *Benzoyltropein*, $C_{15}H_{19}NO_2$, gemeinschaftlich mit Dr. G. Meyer untersucht.

Dasselbe entsteht den anderen Tropeinen entsprechend aus Benzoësäure und Tropin beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure, doch ist es der Flüchtigkeit der Benzoësäure wegen nothwendig, auch von dieser immer wieder etwas zuzusetzen. Dieselbe Base bildet sich auch aus Tropin und Benzoylchlorid und so hat Buchheim *) schon vor uns diese Base dargestellt, allerdings ohne sie zu isoliren und zu analysiren.

Das Benzoyltropein bildet seideglänzende Krystallblättchen, die dem Salicyltropein ähnlich sind. In Wasser ist es nicht sehr schwer, in Aether und Alkohol leicht löslich.

Die krystallisirte lufttrockene Base schmilzt bei 58° , ihre Analyse führte zur Formel $C_{15}H_{19}NO_2, 2H_2O$.

0,1481 g gaben 0,2877 CO_2 und 0,1085 H_2O .

0,1590 g „ 0,8 cbcm N bei 9° und 769 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	64,05	64,34
H	8,18	8,42
N	4,95	5,20.

Ueber Schwefelsäure verlieren die Krystalle Wasser, indem sie zu einem weissen harten Pulver zerfallen. Der Gewichtsverlust betrug bei verschiedenen Versuchen mit verschiedenen Präparaten nach mehrtägigem Stehen über Vitriolöl: 10,52 pC., 10,70 pC., 10,81 pC. und 10,75 pC. Danach sind nur $\frac{5}{8}$ Mol.

*) Archiv f. exper. Pathol. u. Pharm. 5, 466.

Wasser entwichen. Die zurückgebliebene Masse schmolz constant bei 37° und die Analyse ergab, dafs sie noch $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser enthielt.

0,1128 g gaben 0,2979 CO_2 und 0,0827 H_2O .

	Berechnet für $3\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	71,71	72,02
H	7,83	8,14.

Zur Gewinnung der wasserfreien Base wurde ein Theil der wasserhaltigen in wenig Aether gelöst und dieser während 2 Stunden durch Kaliumcarbonat entwässert. Das letztere wurde durch Filtriren entfernt und der Aether über Schwefelsäure verdunstet. Nach längerer Zeit hinterblieb eine harte krystallinische, gelblich gefärbte Masse von narcotischem Geruch und dem Schmelzpunkt 41 bis 42° . Die Analyse derselben ergab :

0,1105 g gaben 0,2978 CO_2 und 0,0776 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	Gefunden
C	73,47	73,49
H	7,75	7,80.

Im Reagenzrohr erhitzt destillirt die Base ohne Rückstand. Von den Salzen derselben ist das Nitrat durch seine relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Es krystallisirt in Nadeln, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

0,1094 g lieferten 8,6 cbcm N bei $15,8^{\circ}$ und 763,4 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2, \text{HNO}_3$	Gefunden
N	9,09	9,23.

Mit überschüssiger Salpetersäure gekocht, färbt sich die Lösung langsam gelb.

Die meisten übrigen einfachen Salze des Benzoyltropeins sind leicht löslich. Das *Pikrat* jedoch bildet spitze rhombische Tafeln von hochgelber Farbe und ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich, leichter in warmem verdünnten Alkohol.

0,1646 g lieferten 0,3201 CO₂ und 0,0730 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ NO ₂ C ₆ H ₅ N ₃ O ₇	Gefunden
C	53,16	53,03
H	4,64	4,93.

Das Chloraurat bildet hübsche, in Wasser schwer lösliche mikroskopische Blättchen, die in Alkohol leicht löslich sind. Das Chloroplatinat bildet gelbe rhombische, in Wasser schwer lösliche Blättchen.

0,1222 g lufttrocken verloren bei 100° 0,0049 H₂O und hinterließen beim Glühen 0,0252 Pt.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ NO ₂ , PtCl ₆ H ₂ , 2 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	3,83	4,01
Pt	21,05	20,63.

Jod in Jodkalium bewirkt in den Lösungen des Benzoyltropins einen braunen öligen Niederschlag, der nach längerer Zeit fest wird. Tannin und Phosphormolybdänsäure geben, ersteres nur in neutraler Flüssigkeit, amorphe Niederschläge. Kaliumquecksilberjodid fällt die Base anfangs ölig, später krystallisirt der Niederschlag. Quecksilberchlorid giebt eine krystallisirende, schwer lösliche Verbindung. Ferrocyankalium giebt ein in Tafeln oder Prismen, Ferridcyankalium ein in Nadelbüscheln krystallisirendes Salz.

7) *Phenylacet tropein*, C₁₆H₂₁NO₂, gemeinschaftlich mit Herrn Dr. C. F. Roth untersucht.

Entsteht wie die übrigen Tropeine aus Tropin und Phenyl-essigsäure beim Verdampfen mit verdünnter Salzsäure, doch ist es hier zweckmäßiger, in sehr verdünnter Lösung zu arbeiten.

Das Product wurde mit Wasser aufgenommen, von der ausgeschiedenen α -Toluylsäure filtrirt und das Filtrat mit concentrirter Kaliuncarbonatlösung gefällt. Die sich ausscheidende ölige Base wurde getrennt und die Lösung noch wiederholt mit Chloroform geschüttelt, um ihr das gebildete Tropein völlig zu entziehen. Die Chloroformlösung wurde dann mit dem Oel

vereinigt und durch festes Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Destillation des Chloroforms hinterblieb die Base als narcotisch riechendes Oel, welches einstweilen noch nicht krystallinisch erhalten wurde.

Auch das Chlorhydrat der Base, das in Wasser ungemein löslich ist, wurde nicht krystallisirt erhalten, sondern hinterblieb beim Verdunsten im Vacuum als durchsichtiger Syrup.

Das Bromhydrat der Base krystallisirt aus völlig neutraler Lösung beim Verdunsten im luftleeren Raum in farblosen Krystallen, die in Wasser ungemein löslich sind.

0,3989 g Substanz gaben 0,2162 AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}NO_2, HBr$	Gefunden
Br	23,52	23,37.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von Platinchlorid krystallinisch aus. Zur Reinigung wurde dasselbe aus heißem, stark salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. So wurden schöne würfelförmige orangerothe Krystalle erhalten, deren Analyse zu folgenden Resultaten führte

0,1251 g Substanz gaben 0,0257 Pt.

0,1356 g " " 0,2072 CO_2 und 0,0608 H_2O .

	Berechnet für $(C_{16}H_{21}NO_2)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
C	41,43	41,66
H	4,74	4,97
Pt	20,97	20,55.

Das Golddoppelsalz wird aus der salzsauren Lösung der Base als gelber flockiger Niederschlag gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus heißem Wasser in zarten gelben glanzlosen Blättchen erhalten wurde. Dieselben wurden vor der Analyse im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

I. 0,3006 g Substanz gaben 0,1014 Au.

II. 0,1598 g " " 0,1918 CO_2 und 0,0462 H_2O .

III. 0,1875 g " " 0,2210 " " 0,0534 "

	Berechnet für $C_{16}H_{21}NO_2AuCl_4H$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Au	32,82	32,73	—	—
C	32,11	—	32,61	32,16
H	3,68	—	3,21	3,17.

Das Sulfat blieb beim Verdunsten im Vacuum der mit Schwefelsäure sorgfältig neutralisirten Lösung der Base als Krystallmasse zurück, die durch wiederholtes rasches Abpressen von der Mutterlauge befreit wurden. Das Salz stellte dann derbe, fast farblose Krystalle dar, die im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet wurden.

0,4455 g Substanz gaben 0,1644 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{16}H_{21}NO_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	15,90	15,52.

8) *Cinnamyltropeïn*, $C_{17}H_{21}NO_2$. — Die Base entsteht ähnlich wie die anderen Tropeïne aus Zimmtsäure und Tropin beim Abdampfen mit verdünnter Salzsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pC. der theoretischen.

Das Product wurde mit Wasser aufgenommen, von der zurückgebliebenen Zimmtsäure filtrirt und das Filtrat nach Entfärbung durch Thierkohle mittelst concentrirter Lösung von kohlenurem Kali gefällt. Es scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus. Diese Krystalle wurden filtrirt, abgepresst, in wenig Alkohol gelöst und durch Eingießen in Wasser wieder ausgefällt. Beim Stehen krystallisirt der Niederschlag rasch.

Das Cinnamyltropeïn krystallisirt in kleinen Blättchen, es schmilzt bei 70° , in Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

I.	0,1400 g Substanz gaben	0,3839 CO_2	und	0,1055 H_2O .
II.	0,1387 g	" "	0,3782 "	" 0,1009 "
		Berechnet		Gefunden
			I.	II.
C		75,27	74,79	74,86
H		7,75	8,37	8,13.

Das Chlorhydrat der Base krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum in seidglänzenden Blättchen.

Das Platindoppelsalz wird als ein allmählich erstarrendes Oel gefällt. Aus heifsem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, wird es in glänzenden mikroskopischen Tafeln gewonnen.

- I. 0,219 g Substanz hinterließen 0,0445 Pt.
 II. 0,1337 g " gaben 0,2098 CO₂ und 0,0622 H₂O.
 III. 0,1413 g " " 0,2263 " " 0,0637 "

	Berechnet für (C ₁₇ H ₂₁ NO ₂) ₂ PtCl ₆ H ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	42,78	—	42,79	43,13
H	4,62	—	5,16	4,45
Pt	20,62	20,32	—	—

Das Golddoppelsalz fällt auch zunächst ölig, erstarrt aber sofort. Es löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in hübschen Nadeln.

- 0,1498 g Substanz gaben 0,1847 CO₂ und 0,0517 H₂O.
 0,2173 g " " 0,0695 Au.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₁ NO ₂ , AuCl ₄ H	Gefunden
C	33,43	33,62
H	3,60	3,83
Au	32,15	31,98.

Von den Reactionen dieser Base sei hier noch angegeben, dafs die neutralen Lösungen derselben durch Gerbsäure eine amorphe Fällung geben, die sich leicht in Salzsäure löst, während auch in den sauren Lösungen der Base durch Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid und Jod in Jodkalium krystallinische Niederschläge erhalten werden.

Ferner muß bemerkt werden, dafs das Cinnamyltrophein auch durch Einwirkung von Phenylmilchsäure auf Tropin bei Gegenwart freier Salzsäure gebildet wird, offenbar indem die Phenylmilchsäure dabei in Zimmtsäure umgewandelt wird. Ich habe allerdings die bei dieser Reaction entstehende Base nicht

isolirt, sondern sie nur in Platindoppelsalz verwandelt, welches sowohl im Aussehen als in der Zusammensetzung (vergl. oben Analyse III) mit dem Cinnamyltropeinplatinchlorid übereinstimmte.

Das Cinnamyltropein wirkt kaum mydriatisch, es ist aber ein starkes Gift: 0,03 g des neutralen Chlorhydrats tödteten einen Frosch in 3 Minuten.

9) *Atropatropein*, $C_{17}H_{21}NO_2$. — Diese Base, welche in ähnlicher Weise wie die anderen Tropeine aus dem atropasäuren Tropin entsteht, bildet sich nur in sehr kleiner Menge, offenbar weil die Atropasäure durch die fortgesetzte Behandlung mit Salzsäure in Isotropasäure verwandelt wird. Das Rohproduct enthält immer eine zähe Masse, die wohl als unreine Isotropasäure angesehen werden kann. Es wurde von dieser durch Abgießen getrennt, dann zur Entfernung noch vorhandener Säuren mit Aether ausgeschüttelt und die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit nach Verjagung des gelösten Aethers durch Goldchlorid gefällt. Es fällt zunächst ein Oel, das sich bald zu Klumpen zusammenballt. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser scheidet sich das Golddoppelsalz zunächst ölig aus, krystallisirt aber bald in kleinen Nadeln.

0,1240 g Substanz gaben 0,1533 CO_2 und 0,0435 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot AuCl_4H$	Gefunden
C	33,43	33,70
H	3,60	3,89.

Die erhaltene Menge Base reichte zu einer näheren Untersuchung nicht aus, doch zweifle ich nicht, dafs die seither von Pesci*) unter dem Namen Apotropin beschriebene, aus Atropin und Salpetersäure entstehende Base damit identisch ist.

10) *Phthalyltropein*, $C_{24}H_{32}N_2O_4$. — Auch diese Base bildet

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 529.

sich wie die anderen Tropeine, doch entsteht sie nur in sehr geringer Menge, so dafs ihre Untersuchung unvollendet ist. — Die Base bildet in Wasser sehr schwer, aber in Alkohol leicht lösliche seidenglänzende verfilzte Nadeln, die bei 70° schmelzen.

0,1034 g Substanz gaben 0,2640 CO₂ und 0,0762 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	69,90	69,62
H	7,77	8,18.

Die Base, welche in ihren Reactionen mit dem Atropin eine gewisse Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet sich wesentlich von diesem durch die Schwerlöslichkeit ihres Platindoppelsalzes. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen Nadeln, deren Analyse zur Formel C₂₄H₃₂N₂O₄PtCl₆H₃ führte, woraus die zweisäurige Natur der Base hervorgeht.

0,1290 g Substanz gaben 0,1619 CO₂ und 0,0507 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	34,96	34,22
H	4,19	4,36.

III. Constitution und Synthese der Tropasäure.

Die Tropasäure wurde von Lossen bei der Spaltung des Atropins durch rauchende Salzsäure entdeckt *). Er stellte für dieselbe die Formel C₉H₁₀O₃ fest, zeigte, dafs sie einbasisch sei und durch weitere Behandlung mit Salzsäure zunächst in Atropasäure C₉H₈O₃, dann in Isatropasäure übergehe.

Kraut untersuchte die Oxydationsproducte der Tropasäure **). Er fand, dafs sie durch dichromsaures Kali und Schwefelsäure in Benzoësäure und Kohlensäure, beim Schmelzen mit Kali in Phenylessigsäure und Ameisensäure umgewandelt wird. Er zeigte ferner, dafs die Atropasäure durch Aufnahme von Wasserstoff in Hydratropasäure C₉H₁₀O₃ übergehe, welche er als von der gleich zusammengesetzten Hydrozimmtsäure

*) Lossen, diese Annalen 147, 230.

***) Dasselbst 148, 242.

verschieden erkannte. Danach giebt er der Tropasäure die Formel $C_6H_5CH(CO_2H)CH_2OH$, während er der Atropasäure die Formel $C_6H_5C(CO_2H)CH_2$ beilegt.

Viel später erst beschäftigten sich Fittig und Wurster *) mit diesen Säuren. Sie erhielten aus Bromhydratropasäure durch kohlen-saures Natron die mit der Tropasäure isomere Atrolactinsäure und gaben der letzteren die Formel $C_6H_5CH(CO_2H)CH_2OH$, während sie für die Tropasäure die Formel $C_6H_5COH(CH_3)CO_2H$ annahmen. Fittig begründet diese Ansicht dadurch, dafs die zur Atrolactinsäure führende Bromhydratropasäure durch Natriumcarbonat *nicht* unter Kohlensäureentwicklung in einen Kohlenwasserstoff (Styrol) zerfalle **).

Die letztere Auffassung der Tropasäure läfst einen Zusammenhang zwischen ihr und dem Acetophenon erkennen und ich habe daher meine Versuche, die Tropasäure synthetisch darzustellen, damit begonnen, dafs ich ein Blausäureadditionsproduct des Acetophenons darzustellen strebte. Allein so sehr ich auch diese Versuche variirte, immer blieben sie ohne Resultat.

Ich sah mich dadurch genöthigt, andere Wege zum Aufbau der Tropasäure einzuschlagen und habe eine grofse Zahl dahin zielender Versuche ausgeführt. Von diesen werde ich hier nur diejenigen erwähnen, welche das Ziel wirklich erreichen liefsen. Diese im Folgenden beschriebenen, die Synthese der Tropasäure betreffenden Versuche wurden gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Herrn Dr. Rügheimer ausgeführt.

a) *Gewinnung von Aethylatrolactinsäure aus Acetophenon.*

Wenn auch, wie schon oben berichtet, eine grofse Zahl

*) Diese Annalen **195**, 145.

***) Daselbst **195**, 171.

fruchtloser Versuche angestellt worden waren, aus Acetophenon durch Blausäure und Salzsäure Tropasäure zu erhalten, so erschien doch der Zusammenhang zwischen jenem Keton und der letzteren Säure so wahrscheinlich, dafs andere Wege zur Verwirklichung dieser Vorstellung aufgesucht wurden.

Dabei gingen wir aus von einem Dichloräthylbenzol, welches Friedel aus Acetophenon durch Behandlung mit Phosphorsuperchlorid dargestellt hat *). Da dieser fand, dafs wenn man bei der Ausführung dieser Zersetzung erwärmt und destillirt, fast nur Monochlorstyrol unter Salzsäureentwicklung entsteht, so verfahren wir in folgender Weise: Wir verarbeiteten das Acetophenon in Portionen von nur 5 g, und versetzten diese nach und nach mit etwas weniger Phosphorsuperchlorid als die Gleichung:



verlangt. Wir kühlten mit Wasser, so lange noch in der Kälte Einwirkung bemerkbar war und erwärmten erst dann allmählich auf 40°, bei welcher Temperatur der Procefs zu Ende geführt werden kann, ohne dafs gröfsere Mengen Salzsäure abgespalten werden. Nachdem aller Chlorphosphor gelöst ist, wird das Product in kaltes Wasser eingetragen und mit diesem zur vollständigen Zersetzung des Phosphoroxychlorids 24 Stunden in Berührung gelassen. Dann wird das Oel getrennt, wiederholt mit Wasser gewaschen und so verwendet.

Das aus je 20 g Acetophenon gewonnene Chlorid trugen wir mit etwas Alkohol gemischt in eine Lösung von 16 g Cyankalium in 160 g circa 50 procentigen Alkohols ein. Wir liefsen 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, Chlorkalium setzte sich ab und starker Blausäuregeruch trat auf. Wir erwärmten noch einige Stunden gelinde und destillirten dann

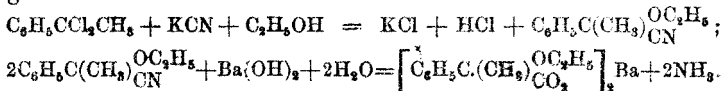
*) Compt. rend. 67, 1192.

den Alkohol auf dem Wasserbad ab. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und mit grossem Ueberschufs von Barytwasser längere Zeit gekocht. Dann wurde filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und nach vollständigem Erkalten abermals filtrirt. Die klare Lösung wurde mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der dann bleibende Rückstand in wenig kohlensaurem Natron gelöst und von einer kleinen Menge nicht sauren Oels filtrirt. Versetzt man dann mit Salzsäure, so scheidet sich eine Säure zunächst flüssig aus, erstarrt aber nach kurzer Zeit krystallinisch. Sie ist nach dem Abpressen fast rein. Einmaliges Umkrystallisiren aus hochsiedendem Ligroin genügt zur vollständigen Reinigung. Sie krystallisirt in kleinen Säulen und ist in Wasser namentlich in der Wärme ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 59,5 bis 62°. Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_{14}O_3$, d. h. die Zusammensetzung einer äthylirten Atrolactinsäure oder Tropasäure.

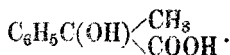
0,1354 g Substanz gaben 0,3390 CO_2 und 0,0866 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	68,05	68,28
H	7,22	7,11.

Die Säure hatte sich daher nach folgenden Gleichungen gebildet :



Die Entscheidung der Frage, ob diese Säure ein Derivat der Tropasäure oder der Atrolactinsäure sei, hat Dr. Rügheimer zu geben versucht. Nach seinen Versuchen (vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 446 und seine Habilitationsschrift, Kiel 1881) ist das letztere der Fall, d. h. die Säure muss als Aethylatrolactinsäure aufgefasst werden. Man wird so darauf geführt, der Atrolactinsäure folgende Formel beizulegen :



b) *Umwandlung von Hydratropasäure in Atrolactinsäure.*

Die eben ausgesprochene Ansicht über die Structur der Atrolactinsäure ist insofern von Bedeutung, als dadurch auch die Constitutionsformel für die Tropasäure festgestellt wird. Es erscheint uns deshalb geeignet, hier einen Versuch einzuschalten, welcher, schon vor den eben mitgetheilten ausgeführt, uns zuerst bewog, Fittig's Ansichten entgegen, die obige Formel als Ausdruck für die Constitution der Atrolactinsäure anzusehen. Es ist uns nämlich gelungen, die Hydratropasäure durch Oxydation mittelst Chamäleon in Atrolactinsäure umzuwandeln.

Wir lösten 9 g Hydratropasäure in der 30 fachen Menge Natronlauge vom spec. Gewicht 1,19 und trugen unter Erwärmung auf dem Wasserbad eine concentrirte Lösung von 6 g Kaliumpermanganat portionenweise mit der Vorsicht ein, dafs wir mit dem Zusatz neuer Mengen warteten, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Diese geht namentlich gegen das Ende sehr träge vor sich, so dafs die Operation mehrere Tage in Anspruch nahm. Wir filtrirten vom Mangan-niederschlag ab, verdünnten mit Wasser und säuerten mit Schwefelsäure an. Es entstand nur eine geringe Trübung. Die saure Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb eine ölige, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Säure. Dieselbe wurde durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser von beigemengter Hydratropasäure befreit und dann zur Krystallisation gebracht. Die nur sehr wenig gefärbten Krystalle wurden durch Filtration getrennt, durch Abwaschen mit Ligroïn von anhaftendem Oel befreit und bei circa 80° getrocknet. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus über 100° siedendem Ligroïn war die Säure rein.

Aus heifs gesättigter Lösung fällt sie zunächst ölig, krystallisirt aber bald in kleinen farblosen Nadeln. Bei langsamen

Verdunstung des Lösungsmittels, sowie durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Ligroin können Nadeln von beträchtlicher Gröfse erhalten werden.

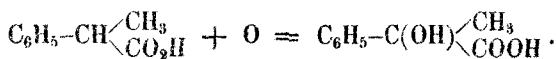
Die Säure schmilzt bei 93,5 bis 94°, hat also den Schmelzpunkt der Atrolactinsäure, mit der sie sich auch in allen anderen Eigenschaften als identisch erwies. Ihre Formel $C_9H_{10}O_3$ ergibt sich aus der folgenden Analyse :

0,1275 g Substanz gaben 0,3035 CO_2 und 0,0669 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	65,05	64,92
H	6,03	5,83.

Nach Fittig und Wurster (a. a. O.) krystallisirt Atrolactinsäure aus Wasser mit Krystallwasser, welches sie im Exsiccator über Schwefelsäure bis auf ein halbes Molecül abgiebt, während sie dieses beim Erwärmen auf 80 bis 85° verliert. Zum Vergleich krystallisirten wir einen kleinen Theil der reinen Säure aus Wasser um. Sie war darin in der Kälte leicht, in der Wärme fast in jedem Verhältniß löslich. Mit den so gewonnenen Krystallen wurde, nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet waren, eine Krystallwasserbestimmung vorgenommen. Sie verloren bei 81° 5,16 pC. Wasser; die Formel $C_9H_{10}O_3, \frac{1}{2} H_2O$ verlangt 5,14 pC. Wasser.

Nun haben die Untersuchungen von Richard Meyer u. A. *) es in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dafs bei einer solchen Hydroxylierung durch directe Oxydation, vorzüglich die tertiären Wasserstoffatome durch Hydroxyl ersetzt werden, so dafs also die Oxydation der Hydratropasäure durch die Gleichung dargestellt werden mufs :



*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1283, 1787; **12**, 2238; **14**, 1135, 2391.

c) *Verwandlung der Aethylatrolactinsäure in Atropasäure.*

Uebergießt man 1 Th. Aethylatrolactinsäure mit der 50 fachen Menge concentrirter Salzsäure (3 Vol. rauchender Säure vom spec. Gewicht 1,19 und 1 Vol. Wasser) und erhitzt langsam zum Kochen, so geht die in der Hitze geschmolzene Säure nach und nach in Lösung. Sobald dies geschehen, läßt man erkalten. Es scheidet sich dann zunächst ein Oel ab, welches alsbald in den charakteristischen Formen der aus Wasser krystallisirenden Atropasäure erstarrt. Die Säure wurde noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und besafs dann den Schmelzpunkt 105,5 bis 107,5°. Für die reine Atropasäure wird der Schmelzpunkt 106,5° angegeben. Auch die Analyse lieferte die für Atropasäure stimmenden Zahlen :

0,1331 g Substanz gaben 0,3578 CO₂ und 0,0660 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₈ O ₂	Gefunden
C	72,98	73,31
H	5,41	5,55.

Um den Nachweis der Identität dieser Säure mit Atropasäure aus Atropin zu vervollständigen, haben wir sie durch Kochen mit Wasser in Isatropasäure übergeführt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz diese Isatropasäure bei 237 bis 238°, während Fittig für den Schmelzpunkt derselben Säure 237 bis 237,5° angiebt. Danach kann an der Identität der aus Aethylatrolactinsäure gewonnenen Säure C₉H₈O₂ mit Atropasäure kein Zweifel sein und ist hierdurch die Synthese der Atropasäure ausgeführt.

d) *Verwandlung der Atropasäure in Tropasäure.*

Zur Vervollständigung der Tropasäuresynthese blieb jetzt noch die Ueberführung von Atropasäure in Tropasäure übrig. Auch diese ist uns gelungen und zwar durch Addition von unterchloriger Säure an Atropasäure und Reduction der so entstehenden gechlorten Tropasäure.

Wir stellten uns zunächst durch Einleiten von Chlor in unter Wasser befindliches aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd eine mäfsig concentrirte Lösung von unterchloriger Säure dar, die wir durch Filtration über Glaswolle von ungelösten Quecksilberverbindungen befreiten. Diese Lösung setzten wir in kleinen Portionen zu fein gepulverter, mit der 20 fachen Menge Wasser überschichteter Atropasäure. Es wurde häufig geschüttelt und mit dem Zusatz neuer Mengen unterchloriger Säure gewartet, bis die vorher angewandten vollkommen verbraucht waren. Durch Prüfen mit Lackmuspapier kann man sich leicht davon überzeugen, da bereits sehr kleine Mengen unterchloriger Säure auf den Farbstoff bleichend wirken. Auf diese Weise gelingt es, die Atropasäure nach und nach als Chlortropasäure in Lösung zu bringen. Einen letzten Rest von Atropasäure läfst man zweckmäfsig ungelöst, da bei Ueberschufs von unterchloriger Säure ein die Schleimhäute stark reizendes Oel entsteht, dessen Bildung bei richtiger Arbeit fast gänzlich vermieden wird.

Nach Beendigung des Versuchs versetzt man vorsichtshalber zur Zerstörung etwa vorhandener kleiner Mengen von unterchloriger Säure mit schwefliger Säure und läfst längere Zeit stehen. Dann fügt man etwas verdünnte Schwefelsäure zu, filtrirt und zieht das Filtrat mit Aether aus. Der Aether nimmt neben dem Reactionsproduct viel Quecksilber auf. Man löst deshalb den nach der Destillation des Aethers bleibenden Rückstand in Wasser und fällt das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelquecksilber befreite Lösung wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs verdampft und abermals mit Aether ausgezogen. Destillirt man den gröfsten Theil des Aethers ab und läfst den Rest freiwillig verdunsten, so bleibt die Chlortropasäure gut krystallisirt und fast rein zurück. Die Verunreinigung besteht wohl nur in etwas Atropasäure, von der man sie befreien kann, indem man nach dem

Pulverisiren mit kaltem Benzol wäscht, in welchem die Chlortropasäure schwer löslich ist. Wir erhielten auf diese Weise aus 6 g Atropasäure 5,5 g reine Chlortropasäure. Diese ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 128 bis 130°.

0,1199 g Substanz gaben 0,2386 CO₂ und 0,0487 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₉ ClO ₃	Gefunden
C	53,90	54,27
H	4,49	4,51.

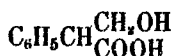
Die Reduction der Chlortropasäure bereitete uns einige Schwierigkeiten, namentlich wollte uns der Versuch durchaus nicht mittelst Natriumamalgam gelingen. Dagegen reducirten wir Chlortropasäure leicht und glatt zu Tropasäure, indem wir die erstere nach und nach in die zehnfache Menge concentrirter Kalilauge eintrugen und zu der Lösung Zinkstaub und eine kleine Menge Eisenfeile setzten. Um vollständige Reduction herbeizuführen, liefsen wir das Reductionsgemisch 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Wirksamkeit und gaben während dieser Zeit mehrmals kleine Mengen Zink und Eisen zu, so dafs stets Wasserstoffentwicklung sichtbar war. Dann wurde mit Wasser verdünnt, vom überschüssigen Metall filtrirt, mit Salzsäure übersättigt und das Zink durch kohlen-saures Natron ausgefällt. Schüttelt man nun nach dem An-säuern mit Aether aus, so hinterläfst dieser nach dem Ab-destilliren eine krystallinische Säure, welche nach dem Abpressen und Trocknen bei 106 bis 112° schmolz. Sie wurde daher noch mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt der reinen Tropasäure, 117 bis 118°. Auch ihre sonstigen Eigenschaften charakterisiren sie als solche. Sie ist in kaltem Wasser leicht löslich, in heifsem fast in jedem Verhältnifs. Aus heifs gesättigten Lösungen fällt sie in Nadeln aus, beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels krystalli-sirt sie in kleinen Tafeln. Sie besitzt auch die Zusammen-setzung der Tropasäure, wie folgende Analyse beweist :

0,1201 g Substanz gaben 0,2865 CO₂ und 0,0631 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	65,05	65,07
H	6,03	5,84.

Da sonach kein Zweifel bleiben kann, dafs die vorliegende Säure in der That Tropasäure ist, *so ist das Problem der Synthese der Tropasäure durch diese Untersuchungen als gelöst zu betrachten.*

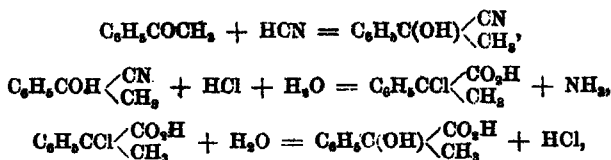
Gleichzeitig ist hierdurch auch die Constitutionsformel der Tropasäure :



als festgestellt anzusehen.

Nachdem wir in vorläufigen Mittheilungen *) diese Resultate und Anschauungen publicirt hatten, fand Spiegel einen zweiten Weg zur Synthese der Tropasäure **). Indem er eine von Wislicenus und Urech angegebene Methode benutzte, konnte er aus Acetophenon und Blausäure ein Nitril gewinnen, welches durch rauchende Salzsäure beim Erhitzen auf 130° dieselbe Chlorhydratropasäure lieferte, die ich durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Wasser aus Tropasäure dargestellt habe ***). Diese Chlorhydratropasäure konnte er durch Behandlung mit kohlensaurem Natron in Tropasäure verwandeln.

Spiegel nahm an, dafs die letztere nach folgenden Gleichungen gebildet werde :



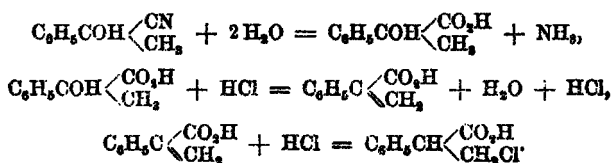
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 373 und 2041.

) Daselbst **18, 235 und 2352.

***) Siehe oben S. 76.

d. h. er kam zu einer anderen Auffassung über die Structur der Tropasäure, als die oben aus unseren Untersuchungen gelangte.

Dies rührt indefs nur daher, dafs Spiegel seine Versuche unrichtig gedeutet hat. Wir haben dies auch sofort erkannt. Das von Spiegel erhaltene Nitril war unserer Ansicht nach ein Derivat der Atrolactinsäure. Durch Einwirkung der Salzsäure ging es in Atropasäure über, und diese nahm dann wieder HCl zur Bildung von Chlorhydratropasäure auf, wie folgende Gleichungen zeigen :



Dafs diese Auffassung im Gegensatz zu der von Spiegel die richtige ist, haben wir durch Versuche direct erwiesen. Zunächst haben wir gezeigt, dafs Atrolactinsäure durch Salzsäure in Atropasäure übergeführt wird, welche letztere dann unter Salzsäureaufnahme in Chlorhydratropasäure verwandelt werden kann.

Zur Gewinnung von Atropasäure aus Atrolactinsäure haben wir durch Umkrystallisiren aus Benzol und aus Wasser vollständig gereinigte Atrolactinsäure mit verdünnter Salzsäure übergossen und der Destillation unterworfen. Diese Destillation wurde fortgesetzt, bis mit den Wasserdämpfen reichlich Salzsäure übergeht, dann wurde Wasser nachgefüllt und abermals destillirt u. s. f. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in den für die Atropasäure charakteristischen Formen und dem richtigen Schmelzpunkt 106° erhalten. Auch die Analyse stimmt auf die Atropasäureformel $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$.

0,1062 g. Substanz gaben 0,2858 CO₂ und 0,0545 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	72,98	73,38
H	5,41	5,70.

Zur Ueberführung von Atropasäure in Chlorhydratropasäure haben wir die erstere mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° erhitzt. Es bildet sich hierbei eine gechlorte Säure, die beim Erhitzen mit Sodalösung auf 120° Tropasäure (Schmelzpunkt 117°) erzeugt.

Dies Verhalten der Atropasäure ist Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von Merling*) geworden, der gerade diese Verwandlung der Atropasäure in Chlorhydratropasäure ausführlich beschrieben hat, weshalb ich mich hier auf die obigen Bemerkungen beschränke.

Schließlich hat Spiegel**) selbst das Irrthümliche seiner ersten Auffassung eingesehen und sie dadurch direct widerlegt, dafs er das aus Acetophenon gewonnene Nitril in Atrolactinsäure verwandelte.

So ist denn jetzt keine Thatsache bekannt, welche im Widerspruch stände mit den hier aufgestellten Formeln für Tropasäure und Atrolactinsäure.

IV. Constitution des Tropins.

Die chemische Natur des Tropins war, als ich meine Untersuchungen begann, unbekannt. Lossen hatte die Zusammensetzung der Base C₈H₁₅NO bestimmt und das Platindoppelsalz beschrieben. Einige andere Salze hatte dann Kraut untersucht, auch hatte dieser gezeigt, dafs die Base nur ein Aethyl aufzunehmen vermag und dafs bei dem Erhitzen mit Natronkalk eine kleine Menge einer Base gebildet werde,

*) Diese Annalen 209, 1.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 1352.

deren Platindoppelsalz ein dem Methylaminplatin entsprechenden Platingehalt zeigte.

In Bezug auf die Eigenschaften des Tropins habe ich im wesentlichen die früheren Angaben bestätigen können, während ich einiges Ergänzende und Berichtigende in meiner Abhandlung über die mydriatischen Basen der Solanaeen *) und im Eingang zu dieser Abhandlung (siehe S. 75) hinzugefügt habe. Ich kann daher hier gleich auf die Zersetzungen des Tropins eingehen.

1) Zerlegung des Tropins durch Natronkalk.

Tropin wurde in Mengen von je 5 g mit einem grossen Ueberschufs von Natronkalk gemengt aus Verbrennungsröhren destillirt. Das Product wurde in einer tubulirten Retorte aufgefangen, welche mit zwei Liebig'schen Kugelhöhren und einem Gasometer in Verbindung stand. Die erste Kugelhöhre enthielt verdünnte Salzsäure, die zweite Brom.

Es wurden erhalten :

I. Nicht unbeträchtliche Mengen eines Gases, das sich als *fast reiner Wasserstoff* erwies.

II. Spuren eines Bromürs, welches nach Entfernung des Broms, nach Waschen und Trocknen der Destillation unterworfen wurde und dabei zwischen 140 und 160° siedete. Eine Brombestimmung ergab 69,1 pC. Br.

0,3053 g Substanz gaben 0,4961 AgBr.

III. Verhältnismässig grosse Mengen von Basen, die jedenfalls hauptsächlich aus *Methylamin* bestanden. Die gewonnenen Chlorhydrate wurden mit ungenügenden Mengen von Platinchlorid versetzt und die je auskrystallisirenden Platindoppelsalze getrennt untersucht.

*) Diese Annalen 206, 294.

Die zunächst ausfallenden Platindoppelsalze waren zum Theil reines oder fast reines Methylaminplatinchlorid, wie folgende analytische Daten zeigen, die von verschiedenen Präparaten herrühren :

I.	0,1604 g	Substanz gaben	0,0332	CO ₂	und	0,0414	H ₂ O.
II.	0,2806 g	"	"	"		0,1156	Pt.
III.	0,2983 g	"	"	"		0,1218	"
IV.	0,2363 g	"	"	"		0,0960	"

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	5,10	5,64	—	—	—
H	2,55	2,80	—	—	—
Pt	41,3	—	41,2	40,8	40,6.

Erst die Platinsalze der letzten Mutterlauge enthielten weniger Platin (37,5 pC.). Von diesem Platinsalz war aber nur 0,15 g vorhanden, so dafs über seine Natur keine bestimmten Angaben möglich sind.

IV. In der tubulirten Vorlage war neben einem Oel eine wässerige Flüssigkeit enthalten, die stark alkalisch reagirte. Auch hier war Methylamin neben einer kohlenstoffreichen Base (Tropin?) vorhanden.

Das Oel wurde nach dem Trocknen destillirt, wobei es zwischen 100 und 240° überging, die Hauptmenge zwischen 100 und 160°. Diese von neuem destillirt gab eine hauptsächlich zwischen 100 und 112° siedende Flüssigkeit, welche der Analyse unterworfen wurde :

I.	0,1008 g	Substanz gaben	0,3277	CO ₂	und	0,0785	H ₂ O.
II.	0,1030 g	"	"	0,3342	"	0,0835	"

	Gefunden	
	I.	II.
C	88,69	88,51
H	8,55	8,99.

Die Analyse zeigt, dafs ein nicht ganz reiner Kohlenwasserstoff vorliegt. Zur Bestimmung seiner Zusammensetzung reicht die Analyse nicht völlig aus. Leider ging das Material,

ehe die Dampfdichtebestimmung ausgeführt wurde, verloren. Nach den weiter unten mitgetheilten Untersuchungen kann aber kein Zweifel bleiben, daß dieser Kohlenwasserstoff identisch ist mit Tropiliden, C_7H_8 , dessen Siedepunkt bei 114° liegt und für den sich folgende Zusammensetzung berechnet :

C	91,3
H	8,7.

Danach sind also die Hauptproducte der Zersetzung durch Natronkalk Methylamin und Tropiliden, so daß für die Reaction folgende Gleichung geschrieben werden kann :



2) *Zersetzung des Tropins durch Salzsäure und durch Schwefelsäure : Tropidin.*

Erhitzt man Tropin mit rauchender Salzsäure und Eisessig auf 180° , so geht dasselbe unter Wasserverlust in eine gut charakterisirte Base, das Tropidin, über. Obgleich bei dieser Reaction keine wesentlichen Nebenproducte beobachtet wurden, so ist doch die Ausbeute an Tropidin, welche diese Zersetzung liefert, nicht bedeutend (etwa 30 bis 40 pC.)*).

Nicht viel besser ist eine zweite Darstellungsart des Tropidins, welche in dem Erhitzen des Tropins mit verdünnter Schwefelsäure auf 230° besteht. Man wendet dazu zweckmäßig das dem Tropin gleiche Gewicht an concentrirter Schwefelsäure an und verdünnt dasselbe mit seinem dreifachen Volum Wasser. Bei dieser Reaction scheidet sich ziemlich viel Kohle aus, es wird neben Tropidinsulfat Schwefeldioxyd und ein organisches schwefelhaltiges Oel, wahrscheinlich Schwefelmethyl gebildet, so daß offenbar ein Theil des Tropins in complexer, nicht völlig aufgeklärter Weise zerlegt wird.

*) Ich gehe daher nicht auf eine genaue Beschreibung dieser Reaction ein.

Dem entsprechend ist auch hier die Ausbeute an Tropidin nicht zufriedenstellend. Tropidin bildet sich auch, wenn eine wässrige Tropidlösung mit concentrirter Kalilauge auf 200° erhitzt wird.

Die beste Methode der Tropidingewinnung besteht in der Zerlegung des Tropins durch concentrirte Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisessig. Ich werde sie im Folgenden genau beschreiben.

Man löst 25 g Tropin in 12 g Eisessig und versetzt die Lösung nach und nach und unter Abkühlung mit 46 g concentrirter Schwefelsäure. Diese Mischung wird 6 bis 8 Stunden auf 165° erhitzt. Nach dem Erkalten löst man das Product etwa in der 4fachen Menge Wasser und setzt dann 50 g Natron in 80 g Wasser gelöst langsam und unter Kühlung hinzu. Das Tropidin scheidet sich dabei nur sehr theilweise aus. Man gewinnt es vollständig durch vielfaches Ausschütteln mit alkoholfreiem Aether. Oder man destillirt nach dem Uebersättigen mit Natron direct mit den Wasserdämpfen, sättigt das Destillat mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über festem Kali getrocknet, der Aether sehr vorsichtig abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Wenige Destillationen genügen zur vollständigen Reinigung der Base, der meist nur ganz geringe Mengen von Tropin beigemischt waren.

Das Tropidin ist eine flüssige Base, deren Siedepunkt bei 162° liegt, sie besitzt einen betäubenden, dem Concin ähnlichen Geruch und ist wie dieses in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist übrigens größer als die des Coniins.

Die Analysen der Base führten zur Formel $C_8H_{13}N$.

- I. 0,1100 g Substanz gaben 0,3136 CO_2 und 0,1040 H_2O .
- II. 0,1602 g „ „ 0,4586 CO_2 ; die Wasserbestimmung ging verloren.

III. 0,2170 g Substanz gaben 20,5 cbcm N bei 768 mm Druck und 7,5° C.

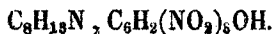
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	78,04	77,77	78,09	—
H	10,52	10,51	—	—
N	11,38	—	—	11,55.

Die Dampfdichtebestimmung des Tropidins, auf Wasserstoff = 2 berechnet, ergab die Zahl 118, während sich das Moleculargewicht zu 123 berechnet. Das spec. Gewicht desselben bei 0° (auf Wasser von 4° bezogen) wurde zu 0,9665 gefunden. In Säuren löst sich die Base leicht und vollständig auf, aus diesen Lösungen wird sie durch Kali theilweise wieder ausgeschieden. In concentrirter Kali- und Natronlauge ist das Tropidin kaum löslich, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. Die wässerigen Lösungen reagiren auf Lackmus stark blaufärbend.

Das *Chlorhydrat* des Tropidins ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdampfen als weisse, sehr hygroskopische Krystallmasse.

Das *Bromhydrat* gleicht dem salzsauren Salz, ist aber etwas weniger hygroskopisch und läßt sich bei 105 bis 110° vollständig trocken erhalten.

Das *Pikrat* wird aus den Lösungen der Base oder der Salze, selbst bei Gegenwart von viel Wasser oder freier Salzsäure, durch Pikrinsäure ausgefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, läßt sich aber aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird so in schönen gelben Nadeln gewonnen. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz führten zur Formel :



0,1500 g Substanz gaben 0,2617 CO₂ und 0,0574 H₂O.

0,1780 g " " 23,2 cbcm N bei 7,7° und 761 mm Druck

	Berechnet	Gefunden
C	47,75	47,53
H	4,54	4,24
N	15,9	15,81.

Das *Platindoppelsalz* fällt aus concentrirten Lösungen krystallinisch aus. Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung erhält man es in großen gelbrothen, wohlausgebildeten Krystallen. Die Analysen führten zur Formel $(C_2H_5NHCl)_2PtCl_4$.

- I. 0,1399 g Subst. gaben 0,1502 CO_2 ; die Wasserbest. ging verloren.
 II. 0,2048 g Substanz gaben 0,0605 Pt.
 III. 0,3791 g " " 0,1124 "

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	29,28	29,28	—	—
Pt	29,65	—	29,54	29,65.

Fig. 1.

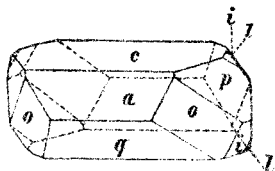
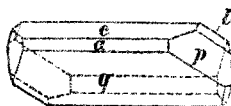


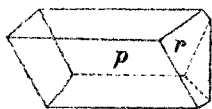
Fig. 2.



Die krystallographische Bestimmung dieses Salzes, welche ich der Güte des Herrn Dr. Bodewig verdanke, hat gezeigt, daß dasselbe dimorph: rhombisch und monoklin auftritt und zwar finden sich die beiden Formen nebeneinander. Die nebenstehenden Fig. 1, 2 und 3 zeigen Formen des monoklinen Salzes, Fig. 4 und 5 solche von rhombischen Krystallen.

Für die ersteren ist das Axenverhältniß:

Fig. 3.



$$a : b : c = 1,8375 : 1 : 1,4623;$$

$$\beta = 82,0^\circ.$$

Die Krystalle sind nach der Orthodiagonalen kurz prismatisch und zeigen die Formen:

$$a = \infty P \infty (100)$$

$$c = 0 P (001)$$

$$q = +P\infty (\bar{1}01)$$

$$l = P\infty (011)$$

$$p = \infty P (110)$$

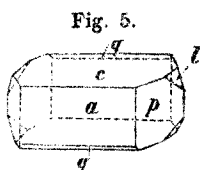
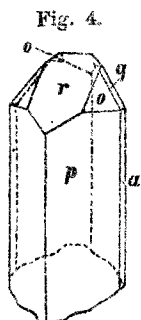
$$o = +2P2 (21\bar{1})$$

$$i = +P (11\bar{1}).$$

Die Krystalle spalten vollkommen nach 101. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene.

Bei den rhombischen Formen ist das Axenverhältnifs $a : b : c = 0,7845 : 1 : 0,6066$.

Langprismatische Krystalle. In Fig. 4 und 5 läuft die Makrodiagonale auf den Beschauer zu. Die beobachteten Formen sind :



$$r = \check{P}\infty (011)$$

$$q = 2\check{P}\infty (201)$$

$$o = P (111)$$

$$p = \infty P (110)$$

$$d = \infty \check{P}\infty = 100.$$

Eine Spaltbarkeit ist nicht nachweisbar. Die Ebene der optischen Axen ist \parallel mit $\infty\check{P}\infty (010)$.

Die Axe c der rhombischen Form verhält sich zur Axe a der monoklinen etwa wie 1 zu 3, die Axe a der rhombischen zur Axe c der monoklinen ungefähr wie 1 zu 2. Dem entsprechen auch die Winkel p zu p bei der letzteren und r zu r bei der rhombischen Form.

Das *Golddoppelsalz* des Tropicidins ist sehr schwer löslich. Es fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen krystallinisch aus und wird beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser in schönen Krystallen gewonnen. Die Analysen stimmen zur Formel $C_8H_{13}NHClAuCl_3$.

0,1421 g Substanz gaben 0,1080 CO_2 und 0,0498 H_2O .

0,1344 g Substanz gaben 0,0568 Au.

	Berechnet	Gefunden
C	20,77	20,73
H	3,02	3,19
Au	42,48	42,29.

Das *Perjodid* wurde erhalten beim Erhitzen von Tropidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 150°. Es bildet braune Prismen, die sich aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisiren lassen, meist ölig ausfallen und erst nach längerer Zeit krystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 92 bis 93°. Die Formel ist $C_8H_{13}N.HJ_3$.

0,2033 g Substanz gaben 0,1410 CO_2 und 0,0505 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	19,01	18,99
H	2,77	2,76.

Jodäthyl wirkt auf Tropidin schon beim Zusammenbringen unter Erwärmung ein und das Gemenge erstarrt sehr bald zu einer weissen Krystallmasse. Erwärmt man Tropidin mit überschüssigem Jodäthyl einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so erhält man eine gelbe, von Oel durchtränkte Krystallmasse. Dieselbe wurde mit Wasser behandelt, worin sich die Krystalle leicht lösen, von dem noch vorhandenen Jodäthyl getrennt und die wässrige Lösung eingedunstet. Es hinterblieb eine farblose, schwach krystallinische Masse, die zur Analyse nicht wohl geeignet schien. Deshalb wurde das Jodür durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorür verwandelt. Die Lösung des letzteren gab mit Platinchlorid nach dem Verdunsten ein in hübschen Octaedern krystallisirendes Doppelsalz. Mit Goldchlorid entstand ein gelber Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen gelben Nadeln erhalten wurde. Dieser wurde nach dem Trocknen bei 100° analysirt und lieferte auf die Formel :



stimmende Zahlen,

0,2263 g Substanz gaben 0,2038 CO₂ und 0,0740 H₂O.

0,2094 g " " 0,0884 Au.

	Berechnet	Gefunden
C	24,45	24,5
H	3,75	3,6
Au	40,02	39,82.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das Tropidin nur 1 Aethyl aufzunehmen vermag. Nimmt man hinzu, dafs salpetrige Säure ohne Wirkung auf Tropidin ist, so wird man wohl nicht umhin können, das Tropidin als eine tertiäre Base anzusprechen.

Jodmethyl wirkt ähnlich wie Jodäthyl. Das Methyltropidiniumjodür habe ich in grofsen Mengen dargestellt, um seine Zersetzungsproducte zu studiren. Von seiner Herstellung wird weiter unten noch die Rede sein.

3) *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Tropin.*

Erhitzt man Tropin mit rauchender, bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor längere Zeit auf 140°, so bildet sich ein wohl charakterisirtes Derivat von der Formel C₈H₁₇NJ₂. Zur Darstellung desselben beschickt man jede Röhre mit 4 g Tropin, 14 g Jodwasserstoffsäure und 1 g amorphem Phosphor und erhitzt so lange, bis der letztere fast verschwunden ist. Die Röhren öffnen sich unter Knall und es entweicht Phosphorwasserstoff und Wasserstoff. In dem Rohr bleibt neben wenig Phosphor eine hellgelbe, etwas zähe rauchende Flüssigkeit, die nach Zusatz von Wasser beim Stehen glänzende Krystalle absetzt. Diese werden filtrirt und abgepresst und zweimal aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so farblose glänzende Prismen die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

I.	0,1465 g	Substanz	gaben	0,1342	CO ₂	und	0,0594	H ₂ O.
II.	0,1635 g	"	"	0,1512	"	"	0,0622	"
III.	0,1441 g	"	"	0,1762	AgJ.			
IV.	0,2148 g	"	"	6,4	cbcm N	bei	765,5	mm Druck
							und	17,5° C.

	I.	II.	III.	IV.
C	24,98	25,22	—	—
H	4,56	4,23	—	—
N	—	—	—	3,5
J	—	—	66,07	—

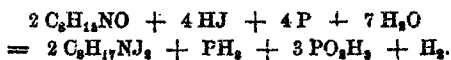
Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel C₈H₁₇NJ₂, welche folgende Werthe verlangt :

C	25,2
H	4,46
N	3,67
J	66,66
	<hr/>
	99,99.

Die Formel C₈H₁₅NJ₂, welche von vornherein wahrscheinlicher war, verlangt dagegen :

C	25,33
H	3,95
N	6,69
J	67,04
	<hr/>
	100,01.

Ich glaube daher die Formel C₈H₁₇NJ₂ und den Namen *Hydrotropiniodür* für den Körper annehmen zu sollen. Seine Entstehung wird wohl durch folgende Gleichung ausgedrückt :



Daneben verläuft übrigens noch eine zweite Reaction, indem das Tropin unter Wasserabspaltung in Tropidin verwandelt wird, dessen Jodhydrat sich in den Mutterlaugen des Hydrotropiniodürs findet.

Erhitzt man die Röhren auf 150° und höher, so entstehen nur Tropidin und dessen Perjodid.

Das Hydrotropiniodür ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Es schmilzt unter heißem Wasser, im getrockneten Zustand fängt es aber erst bei 115° an zu schmelzen.

Wird die wässrige Lösung des Hydrotropiniodürs mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, so bildet sich Jodsilber und das Filtrat enthält ein Chloriodür, das mit Gold- und Platinchlorid schöne schwerlösliche Doppelsalze bildet. Das erstere bildet braunrothe Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer und auch in heißem Wasser nicht leicht löslich sind. Beim Umkrystallisiren wird es übrigens meist zerlegt.

Das Platindoppelsalz bildet kleine granatrothe, octaëdrisch aussehende Krystalle, die sich aus heißem Wasser bei Anwesenheit von freier Salzsäure umkrystallisiren lassen. Es ist auch in Wasser schwer löslich. Die Analysen ergaben :

0,1236 g Substanz gaben 0,0962 CO_2 und 0,0430 H_2O .

0,2097 g " " 0,0437 Pt.

	Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NJCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
G	20,94	21,22
H	3,71	3,86
Pt	21,45	20,84

Während das Hydrotropiniodür durch Behandlung mit Chlorsilber nur 1 Atom Jod abgibt, verliert es bei längerem Erwärmen mit Silbernitrat oder Schütteln mit Silberoxyd beide Atome Jod. Die mit überschüssigem Silbernitrat erwärmte Lösung wurde zur Entfernung des gelösten Silbers mit Salzsäure versetzt und dann vom Chlor- und Jodsilber filtrirt. Das Filtrat giebt nun keinen Niederschlag mehr mit Platinchlorid, sondern ein ungemein lösliches Platindoppelsalz, welches aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch Aetheralkohol gefällt werden muß. Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde durch zwei Platinbestimmungen festgestellt :

- I. 0,2287 g Substanz gaben 0,0682 Pt.
 II. 0,1978 g „ „ 0,0540 „

	Berechnet für (C ₈ H ₁₇ NCl ₂) ₂ PtCl ₄	Gefunden	
		I.	II.
Pt	26,42	26,32	26,35.

Danach scheint es, was ich auch glaubte erwarten zu dürfen, daß hier das Platindoppelsalz einer einsäurigen gechlorten Base C₈H₁₆NCl vorliegt. Ich betrachte dies allerdings noch nicht vollständig erwiesen.

Das Pikrat, welches man aus der salzsauren Lösung durch Pikrinsäure erhält, krystallisirt bei längerem Stehen in hübschen Prismen. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt und lieferte dann bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1032 g Substanz gaben 0,1564 CO₂ und 0,0417 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₅ N(C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ OH) ₂ H ₂ O	Gefunden	
C	89,9		89,4
H	3,8		4,3.

Diese Formel des Pikrats erscheint aus mehreren Gründen unwahrscheinlich, so daß ich sie nur unter Vorbehalt gebe.

Das entsprechende Goldsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und wird aus heißem Wasser in kleinen gelben Krystallen gewonnen. Leider färbte es sich beim Trocknen grün, so daß es zur Analyse nicht verwendet werden konnte.

Wird eine wässrige Lösung von Hydrotropiniodür mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt (2 Mol. Oxyd auf 1 Mol. Jodür), dann vom Jodsilber und Silberoxyd filtrirt, so wird eine klare Lösung erhalten. Als diese der Destillation unterworfen wurde, ging Anfangs reines Wasser fast ohne alkalische Reaction über. Ganz zuletzt stieg das Thermometer sehr rasch und bei etwa 238° destillirte die ganze Menge Base. Da diese noch wasserhaltig war, wurde sie mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung über Kali getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinter-

blieb ein Oel, das bei der Destillation vollständig zwischen 237 und 239° übergang und bei der Analyse Zahlen gab, welche annähernd auf die Formel des Tropins stimmen :

- I. 0,1538 g Substanz gaben 0,3884 CO₂ und 0,1493 H₂O.
 II. 0,1422 g " " 0,3536 " " 0,1364 "

	Berechnet auf C ₈ H ₁₆ NO	Gefunden	
		I.	II.
C	68,08	68,87	67,88
H	10,64	10,72	10,66.

Das Chlorhydrat dieser Base, welches nach längerem Stehen in großen gut ausgebildeten Tafeln krystallisiert, gab bei der Analyse 55,1 C, 9,06 H, 19,8 Cl, während die Formel C₈H₁₆NOHCl : 54,1 C, 9,02 H, 20,0 Cl verlangt. Die Base hat also wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung wie Tropin. Sie unterscheidet sich aber von diesem durch ihren um 9° höheren Siedepunkt und dadurch, daß sie selbst bei — 30° nicht erstarrt, während das Tropin erst bei + 62° schmilzt. Auch von dem aus Hyoscin durch Zerlegung mittelst Baryt entstehenden Pseudotropin *) ist die hier beschriebene Base bestimmt verschieden, so daß ich ihr vorläufig den Namen Metatropin beilege **).

Die Untersuchung des aus Tropin unter dem Einfluß von Jodwasserstoff und Phosphor entstehenden Jodürs und dessen Verhalten, wenn sie auch noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann, gestattet doch, hinsichtlich der Constitution des Tropins wichtige Schlüsse zu ziehen.

Das Hydrotropiniodür verhält sich nämlich ganz analog dem von A. W. Hofmann ***) aus Aethylenbromür und Trimethylamin dargestellten Bromür C₆H₁₃NBr₂, oder auch wie das diesem entsprechende, von Baeyer aus dem Neurin durch Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor gewonnene Jodür

*) Vgl. Ladenburg, diese Annalen 206, 274.

**) Die Untersuchung dieser Base habe ich neuerdings wieder aufgenommen.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1858, 338.

$C_5H_{13}NJ_2$ *). Wie das letztere giebt es seine beiden Atome Jod beim Erwärmen mit Silbernitrat oder Schütteln mit Silberoxyd ab, während es bei der Behandlung mit Chlorsilber ebenso wie die beiden angeführten Verbindungen nur 1 Atom Halogen gegen Chlor austauscht. Es ist also wohl erlaubt, eine gewisse Analogie der Constitution zwischen Neurin und Tropin anzunehmen. Da nun das Neurin, gemäß seiner von Wurtz ausgeführten Synthese aus Trimethylamin und Aethylenchlorhydrat, eine OH-Gruppe enthalten muß, so wird man eine solche Hydroxylgruppe auch im Tropin annehmen müssen, denn nur dann versteht man die Analogie im Verhalten beider gegen Jodwasserstoff und Phosphor. *Dies aber giebt eine einfache Erklärung der in dieser Abhandlung mitgetheilten Synthese des Atropins und der Bildung der Tropeine.* Offenbar wird der Wasserstoff dieser Hydroxylgruppe bei der Einwirkung von Säuren durch deren Radical ersetzt, so daß das Atropin selbst, ebenso wie die Tropeine, als ätherartige Verbindungen des Tropins erscheinen.

Man hat :

Tropin, $C_8H_{14}N(OH)$,

Atropin, $C_8H_{14}NO(C_9H_9O_2)$,

Homatropin, $C_8H_{14}NO(C_8H_7O_2)$ u. s. w.

Das Tropin ist also ein stickstoffhaltiger Alkohol und seine Ester sind die Tropeine. Ich habe für diese Ansicht directe Beweise beibringen können durch Darstellung einer ganzen Gruppe von Basen, welche mit dem Tropin die Eigenschaft theilen, alkalisch reagirende Ester zu bilden **). In diesen Basen, für welche ich den Namen *Alcine* eingeführt habe und welche aus secundären Aminen und gechlorten

*) Diese Annalen 140, 306.

***) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1876 u. 2406; 14, 1148; vgl. auch Roth, daselbst 14, 1149.

Alkoholen (Chlorhydrinen) entstehen, ist die Annahme einer OH-Gruppe durch die Bildungsart begründet. Ihre Analogie mit dem Tropin tritt nicht nur bei der Einwirkung von Salzsäure und organischen Säuren (Esterbildung, Alkeinbildung) zu Tage, sondern sie verhalten sich dem Tropin auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor analog, d. h. sie bilden Jodüre mit 2 Atomen Jod und mit ähnlichen Eigenschaften wie Hydrotropinjodür. Schliesslich will ich nicht versäumen darauf hinzuweisen, dass die Bildung des Tropicidins aus dem Tropin mittelst concentrirter Schwefelsäure der Entstehung von Aethylen aus Alkohol parallel verläuft.

4) Zerlegung von Methyltropin und Methyltropicidin.

Die schönen Untersuchungen von A. W. Hofmann*) über die Einwirkung der Wärme auf Ammoniumbasen haben mich zu den folgenden Versuchen angeregt. Ich wollte, ähnlich wie es diesem Forscher gelungen war, aus Piperidin und Coniin stickstofffreie Zersetzungsproducte zu isoliren, auch aus dem Tropin den Stickstoff eliminiren.

Ich habe dieses Ziel schliesslich erreicht, allerdings durch wesentliche Modification der Methode**). Der Vollständigkeit wegen stelle ich übrigens hier die verschiedenen in dieser Richtung angestellten Versuche zusammen.

a) Zerlegung des Dimethyltropins beim Erhitzen.

Methyltropinjodür gewinnt man sehr leicht durch Erhitzen von Tropin mit Jodmethyl auf 100°. Zweckmäßiger ist es, die Methylierung in wässriger Lösung auszuführen, namentlich

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 494, 659 u. 705.

***) Etwa gleichzeitig mit mir hat Merling versucht, die Hofmann'sche Reaction auf das Tropin auszudehnen. Da er aber dabei zu keinen wesentlichen Resultaten gelangt ist, so kann ich seine Versuche hier übergelien.

wenn es sich um die Herstellung größerer Mengen von Methyltropin handelt. In diesem Fall setzt man zu der Tropinlösung Jodmethyl in geringem Ueberschufs und erhitzt das Gemenge in einem Matras oder einem Digestor auf 100° einige Stunden. Beim Erkalten findet man prachtvolle Krystalle von Methyltropinjodür, die wie Kochsalz aussehen und in Wasser nicht sehr löslich sind.

Wird die wässerige Lösung derselben mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt und von dem Jodsilber filtrirt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei der Destillation zunächst nur Wasser abgibt. Erst mit den letzten Antheilen desselben destillirt etwas Base über, dann steigt das Thermometer rasch auf 240° und zwischen 240 und 245° destillirt ein zähes, stark alkalisch reagirendes Oel. Wird dasselbe nochmals destillirt, so geht fast die ganze Menge bei 243° über und dieser Theil ist reines Methyltropin.

0,1220 g Substanz gaben 0,3122 CO₂ und 0,1218 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₇ NO	Gefunden
C	69,68	69,79
H	10,96	11,09.

Die Base ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich, sie ist fast geruchlos und erstarrt selbst beim Abkühlen nicht. Der Siedepunkt liegt bei 243°. In verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht auf. Diese Lösung giebt mit Goldchlorid einen zunächst öligen Niederschlag, der aber bald zu hübschen Prismen erstarrt. Der leichten Reducirbarkeit wegen konnte das Salz nicht umkrystallisirt werden, doch zeigte die Analyse, dafs es auch ohnedies schon rein war.

I. 0,2738 g Substanz gaben 0,2204 CO₂ und 0,0900 H₂O.
 II. 0,3034 g " " 0,1206 Au.
 III. 0,2767 g " " 0,1106 "

	Berechnet für C ₉ H ₁₇ NOAuCl ₄ H	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21,87	21,9	—	—
H	3,64	3,6	—	—
Au	39,74	—	39,7	39,93.

Merkwürdigerweise entspricht das Platindoppelsalz der Formel $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$, so dafs man dabei einen Uebergang in Methyltropidin annehmen mufs :

- I. 0,2010 g Substanz gaben 0,2330 CO_2 und 0,0850 H_2O .
 II. 0,2283 g " " 0,0653 Pt.

	Berechnet für $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C	31,83	31,61
H	4,68	4,69
Pt	23,47	23,56.

Dieses Salz krystallisirt erst aus der durch Eindampfen sehr concentrirten Lösung in rothgelben Prismen.

Jodmethyl wirkt selbst auf die wässrige Lösung des Methyltropins sehr energisch ein, man mufs daher beim Zufügen des Jodmethyls vorsichtig sein. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man das Gemisch von 1 Mol. Methyltropin und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl noch einige Stunden im Digestor auf 100° . Das Product wurde nach dem Erkalten langsam und unter Abkühlung mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd zusammengebracht, die wässrige Lösung abgesaugt und der Destillation unterworfen. Es geht mit den Wasserdämpfen ein gelbliches Oel und eine starke Base über. Das Destillat wurde schwach angesäuert, dann das Oel getrennt und die salzsaure Lösung noch wiederholt mit Aether geschüttelt. Sowohl der Aether als das Oel wurden durch $CaCl_2$ getrocknet und zunächst jedes für sich der Destillation unterworfen. Das Oel scheidet sich in eine bei etwa 120° siedende und eine bei etwa 180° siedende Fraction. Der Aetherrückstand enthält nur von der letzteren und wird mit dieser vereinigt. Da von beiden Flüssigkeiten *nur sehr geringe* Mengen entstehen, so konnte eine vollständige Reinigung nicht erreicht werden. Sie wurden nach einer weiteren Destillation, wodurch der Siedepunkt nicht wesentlich verändert wurde, der Analyse unterworfen, um wenigstens einen Anhalt für ihre Zusammensetzung zu gewinnen.

Fraction 120° :

0,1691 g Substanz gaben 0,5493 CO₂ und 0,1848 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₈	Gefunden
C	91,3	88,57
H	8,7	8,85.

Fraction 180° :

I. 0,1648 g Substanz gaben 0,4540 CO₂ und 0,1384 H₂O.

II. 0,1586 g " " 0,4374 " " 0,1340 "

	Berechnet für C ₇ H ₁₀ O	Gefunden	
		I.	II.
C	76,37	75,15	75,19
H	9,03	9,33	9,38.

Wie man sieht, weichen die gefundenen Zahlen namentlich bei dem Kohlenwasserstoff beträchtlich von den berechneten ab. Dafs den Körpern wirklich die Formeln C₇H₈ und C₇H₁₀O zukommen, ergibt sich erst aus den unten angeführten Versuchen, bei denen die beiden Verbindungen im Zustand chemischer Reinheit erhalten wurden.

Die bei der Destillation des Dimethyltropins entstandene Base war durch die Herstellung ihres prachtvoll krystallisirenden Platindoppelsalzes leicht als Trimethylamin zu charakterisiren.

0,3178 g des Platinsalzes hinterliessen beim Glühen 0,1172 Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	36,90	36,89.

b) Zerlegung des Dimethyltropinjodürs durch Destillation mit Kali.

Die ungenügenden Resultate, welche die eben beschriebenen Versuche ergeben haben, veranlafsten mich, die Zersetzung unter veränderten Bedingungen zu studiren, um wozüglich gröfsere Mengen der stickstofffreien Zersetzungsproducte zu erhalten.

Zunächst wurde Dimethyltropinjodür mit festem Kali destillirt. Zu diesem Zweck wurde das Einwirkungsproduct

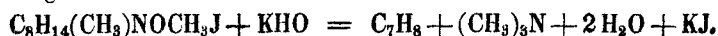
von Jodmethyl auf Methyltropin (siehe oben) fast zur Trockne verdampft, in einer schwer schmelzbaren Retorte mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge gepulverten Kali's gemengt und nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches stark alkalisch reagirte, wurde mit Salzsäure schwach übersättigt und mit kleinen Mengen Aether wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde der Aether sehr vorsichtig abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Dieser siedete zunächst vollständig zwischen 110 und 120° und lieferte nach dem Fractioniren hauptsächlich eine zwischen 113 und 115° siedende Flüssigkeit. Die Analyse derselben führte zur Formel C_7H_8 .

0,1483 g Substanz gaben 0,4948 CO_2 und 0,1190 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	91,3	90,97
H	8,7	8,9.

Der Kohlenwasserstoff C_7H_8 , für den ich den Namen *Tropiliden* vorschlage, ist eine leicht bewegliche, in Wasser ganz unlösliche Flüssigkeit. Er besitzt einen entfernt an Toluol erinnernden Geruch und steht diesem auch in seinem Siedepunkt, der bei 114° liegt, nahe. Er unterscheidet sich aber von dem Toluol durch sein viel höheres specifisches Gewicht, welches bei 0° zu 0,9129 (auf Wasser von 4° bezogen) gefunden wurde, und durch die Leichtigkeit, mit welcher er Brom aufnimmt. Mit ammoniakalischem Kupferchlorür liefert er *keine Fällung*.

Die bei der Zerlegung entstandene Base war wieder Trimethylamin, so dafs die Reaction durch folgende Gleichung dargestellt werden kann :



c) *Zerlegung von Methyltropin, Methyltropinchlorid und Methyltropinjodid durch Kali.*

Diese Reactionen, welche ausgeführt wurden, um eine

bessere Methode zur Darstellung des stickstofffreien und sauerstoffhaltigen Zersetzungsproducts des Tropins zu finden, wurden ähnlich geleitet, wie die Zersetzung des Dimethyltropin-jodürs durch Kali. Ich kann daher von einer näheren Beschreibung der Einzelheiten absehen, und dies um so mehr, als durch diese Zersetzungen das beabsichtigte Ziel nicht erreicht wurde.

Ich beschränke mich auf die Mittheilung über Isolirung und Charakterisirung der bei diesen Processen auftretenden Base.

Wird die salzsaure Lösung des Destillats zur Entfernung der allerdings nur in sehr kleinen Mengen vorhandenen, nicht basischen Spaltungsproducte mit Aether geschüttelt, der Aether auf dem Wasserbad verjagt und dann mit überschüssiger Natronlauge destillirt, so erhält man ein stark alkalisches Destillat, von dem ein Theil in Platindoppelsalz verwandelt bei der Analyse folgende Zahlen gab :

0,3140 g Substanz hinterließen 0,1136 Pt, entsprechend 36,2 pC. Pt.

Diese Zahl kommt der für Trimethylaminplatinchlorid berechneten (36,9 pC.) ziemlich nahe. Da aber die Krystalle des Doppelsalzes nicht sehr homogen aussahen, so war auch die Vermuthung gerechtfertigt, es könnte ein Gemenge der Doppelsalze von Dimethylamin mit einer kohlenstoffreichen Base, etwa Tropicidin, vorliegen. Dafür sprach auch das Verhalten der salzsauren Lösung gegen Pikrinsäure, durch welche ein krystallinischer Niederschlag erhalten wurde.

Deshalb wurde die Lösung der Chlorhydrate mit verdünnter Kalilauge am aufsteigenden Kühler erwärmt, das entweichende Gas in Salzsäure aufgefangen und die so erhaltene Lösung von neuem in Platindoppelsalz verwandelt. Dieses gab jetzt folgende Zahlen :

I.	0,2675 g Substanz hinterließen	0,1035	Platin.
II.	0,3049 g " "	0,1179	"
III.	0,3711 g " "	0,1438	"

Berechnet für Dimethylaminplatin		Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	38,97	38,8	38,7	38,75.

Dies zeigt, daß jedenfalls der Hauptsache nach Dimethylamin entstanden war, während Trimethylamin jedenfalls nur in sehr geringen Mengen vorhanden gewesen sein konnte. Der zu niedrig gefundene Platiningehalt des noch nicht gereinigten Doppelsalzes findet seine Erklärung durch die Anwesenheit kleiner Mengen von Tropicin (oder Methyltropicin).

d) *Zerlegung des Methyltropicinjodürs durch Alkalien.*

Tropicin läßt sich sehr leicht methylieren. Zweckmäßig führt man die Reaction bei Gegenwart von Methylalkohol aus.

Man löst Tropicin in der etwa 10 fachen Menge von Methylalkohol und läßt etwas mehr als die berechnete Menge von Jodmethyl zufließen. Zur Mäßigung der Reaction kühlt man von Zeit zu Zeit ab und erwärmt schließlicly zur Beendigung der Einwirkung auf dem Wasserbad am aufsteigenden Kühler bis zum Eintritt der neutralen Reaction, wozu meist eine Stunde genügt.

Nach dem Erkalten scheidet sich der größte Theil des entstandenen Jodürs in schönen würfelförmlichen Krystallen aus, die nach einmaliger Krystallisation aus Wasser chemisch rein sind.

0,2428 g Substanz gaben 0,2108 AgJ.

	Berechnet für $C_8H_{18}NCH_3J$	Gefunden
J	47,83	47,99.

Zur Zersetzung des Jodürs mischt man etwa 25 g desselben mit mindestens 50 g gepulvertem Kalinatron und destillirt das Gemisch nach Zusatz von soviel Wasser, daß ein dicker Brei entstanden ist, aus einer schwer schmelzbaren Glasretorte. Das Destillat fängt man in einer tubulirten Vorlage auf, die man zweckmäßig mit einem Kugelapparat, der etwas ver-

dünnte Salzsäure enthält, verbunden hat. Die Retorte darf nur zu $\frac{1}{3}$ gefüllt sein und man erhitzt bis die Masse vollständig geschmolzen ist und nichts mehr übergeht. Das Destillat wird mit der salzsauren Lösung vereinigt, noch so viel Salzsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit neutral oder doch nur schwach sauer ist und dann vielfach (zwölf- bis fünfzehnmal etwa) mit Aether ausgeschüttelt. Von der ätherischen Lösung wurde nach dem Trocknen der Aether vorsichtig abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Die Temperatur stieg sofort auf 180° und zwischen 180 und 184° destillirte fast alles über. Bei der zweiten Destillation wurde die Hauptmenge zwischen 181 und 182° siedend aufgefangen. Dieser Körper ist stickstofffrei und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_{10}O$. Ich gebe ihm den Namen *Tropilen* und werde ihn weiter unten beschreiben.

Aufser diesem Product wird noch eine andere stickstofffreie Verbindung erhalten, wenn man die mit Aether geschüttelte, schwach saure Lösung der Destillation unterwirft. Das Destillat scheidet mit Kaliumcarbonat ein Oel aus, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Entfernen des Aethers bleibt eine bei 202 bis 207° siedende Flüssigkeit, die bei der Analyse folgende Resultate lieferte :

0,1773 g Substanz gaben 0,4640 CO_2 und 0,1544 H_2O .

0,1647 g " " 0,4301 " " 0,1484 "

	Gefunden	
C	71,37	71,2
H	9,7	10,16.

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Formel C_5H_8O , welche 71,4 pC. C und 9,5 pC. H verlangt, doch wird diese Formel aus anderen Gründen so unwahrscheinlich, daß ich auf diese Uebereinstimmung keinen Werth legen möchte.

Bei der Untersuchung der bei der Zerlegung des Methyltropidins gebildeten Basen war es sehr wichtig zu entscheiden,

ob neben Dimethylamin, welches nach den bei der Zerlegung des Methyltropins gefundenen Resultaten zu erwarten war, noch Trimethylamin in wesentlichen Mengen aufträte oder nicht. Deshalb wurde die salzsaure Lösung nach dem Verdampfen zur Trockne mit festem Kali unter Zusatz von wenig Wasser zerlegt. Die entweichenden Basen wurden zunächst durch einen aufsteigenden Kühler geleitet, an dessen Ende ein U-förmiges Rohr mit festem Kali angebracht war, so daß hier die leicht flüchtigen Basen von Wasser befreit und dann in einer Y-Röhre, die sich in einer Kältemischung befand, aufgefangen wurden. Zu den so gewonnenen Basen wurde langsam Oxaläther im Ueberschuß gesetzt und nach Beendigung der ziemlich lebhaften Reaction wurde das Product im Wasserbad gelinde erwärmt. Als dann versucht wurde, die rückständige Base (Trimethylamin) im Wasserbad abzudestilliren, ging *fast nichts* über. Beim Erhitzen über freiem Feuer destillirte zunächst der durch die Zersetzung gebildete Alkohol, welcher nur *schwach alkalisch* war, dann kam der Ueberschuß von Oxaläther und schließlic destillirte der Dimethyloxaminsäureäther, welcher bei einer neuen Rectification bei 242 bis 245° siedete. [Nach Hofmann *) siedet der Dimethyloxaminsäureäther zwischen 240 und 250°.]

0,2454 g dieses Aethers gaben 18,6 chem N bei 15,0° und 771,8 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	9,65	9,13.

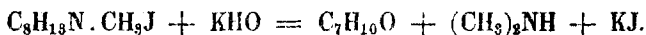
Aus diesen Thatsachen folgt, daß im wesentlichen Dimethylamin vorhanden war, von Trimethylamin aber höchstens Spuren gebildet worden waren.

Dagegen waren neben Dimethylamin noch hochsiedende Basen gebildet, welche sich in der alkalischen Flüssigkeit fan-

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 329.

den, aus der das Dimethylamin ausgetrieben war. Um sie zu isoliren, wurde der alkalische Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und dann der Aether abdestillirt. Der Rückstand siedete zwischen 180 und 220°. Trotz der nicht unbeträchtlichen Menge, welche sich nach und nach von diesen Basen angehäuft hatte, war es mir doch nicht möglich, dieselben von einander zu trennen. Doch glaube ich, sie als ein Gemenge von Methyltropin und Methyltropidin ansprechen zu dürfen.

Jedenfalls aber wird die wesentlichste Spaltung des Methyltropidinjodürs mittelst Kali durch die Gleichung dargestellt :



Und daraus folgt weiter das Vorhandensein einer Methylgruppe im Tropidin und im Tropin und zwar wird man nicht fehl gehen, wenn man diese in directer Bindung mit dem Stickstoff annimmt. Dafür spricht auch das oben beschriebene Verhalten des Tropins gegen Natronkalk.

Man kommt so zur Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NCH}_3$ für das Tropidin und zur Formel $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{OH})\text{NCH}_3$ für das Tropin.

e) *Tropilen*, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$.

Die Darstellung dieser Verbindung ist schon beschrieben und ich habe derselben nur hinzuzufügen, daß man bei genauer Befolgung der obigen Vorschrift etwa 45 bis 50 pC. des angewandten Tropidins an Tropilen, d. h. etwa 55 pC. der theoretischen Ausbeute erhält.

Die Analysen des Tropilens ergaben folgendes :

0,1540 g Substanz gaben 0,4273 CO_2 und 0,1299 H_2O .

0,1450 g " " 0,4105 " " 0,1240 "

	Berechnet	Gefunden	
C	76,37	75,66	76,72
H	9,08	9,37	9,44.

Das Tropilen, $C_7H_{10}O$, ist eine angenehm nach Bittermandelöl und Aceton riechende farblose Flüssigkeit, die in Wasser so gut wie unlöslich ist, sich in verdünnter Salzsäure aber nicht unbeträchtlich und in Alkohol und Aether leicht löst. Sie siedet bei 181 bis 182° nicht ganz ohne Zersetzung und ihre Dampfdichte wurde deshalb etwas zu niedrig, nämlich zu 102,3 gefunden, während das berechnete Moleculargewicht 110 beträgt. Das spezifische Gewicht des flüssigen Tropilens beträgt bei 0° 1,0091. Es reducirt Silberoxydammoniak schon in der Kälte und giebt bei gelindem Erwärmen einen Silberspiegel. Fehling'sche Lösung wird durch Tropilen sofort reducirt, beim Erwärmen fällt viel Kupferoxydul aus, auch Kaliumpermanganat wird schon in der Kälte entfärbt. Nichts destoweniger darf das Tropilen nicht zu den Aldehyden gezählt werden, da es durch Silberoxyd *nicht* in eine Säure mit gleicher Kohlenstoffatomzahl übergeht.

Auch zu den Alkoholen gehört das Tropilen nicht, da selbst beim Erwärmen mit Acetylchlorid keine Salzsäureentwicklung bemerkbar ist.

Das Tropilen kann daher nur zu den Oxyden oder zu den Ketonen gerechnet werden, letzteres ist aber unwahrscheinlich, da es sich *nicht* mit Disulfiten vereinigt.

Von besonderer Wichtigkeit wenn auch nicht von entscheidender Bedeutung für die Constitution des Tropilens ist das Product, welches die Oxydation desselben durch Salpetersäure liefert. Diese Reaction ist sehr schwierig auszuführen, da sie häufig zu einem unbrauchbaren Harz führt. Als zweckmäfsig hat sich folgendes Verfahren erwiesen :

Je 0,5 g Tropilen wird in einem Kölbchen von 200 g Inhalt mit flachem Boden mit 3 bis 3,5 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,385 versetzt und sehr vorsichtig und gelinde erwärmt. Zunächst wird die Flüssigkeit gelb und dann braunroth, wobei sich weifsgelbe Dämpfe entwickeln, die schliesslich

das Kölbchen undurchsichtig machen. Gleich darauf beginnt eine Reaction, die sich durch aufsteigende Gasbläschen kenntlich macht und die sich leicht bis zur Explosion steigern kann, weshalb sie sofort durch fließendes kaltes Wasser zu mäfsigen ist. Die Abkühlung darf jedoch nur wenige Secunden dauern, da sonst die Reaction ganz aufhört und dann bei abermaligem Erwärmen eine Explosion fast unvermeidlich eintritt. Arbeitet man dagegen richtig, so setzt sich die Reaction nach dem Kühlen langsam fort und wird durch abwechselndes Erwärmen und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende geführt. Das Ende erkennt man daran, dafs selbst beim Erwärmen keine rothen Dämpfe von Stickoxyden mehr entweichen.

Das Product von 20 bis 30 solcher Operationen wird nun vereinigt, stark mit Wasser verdünnt und dann unter jeweiligem Zusatz von Wasser, um eine neue Einwirkung der Salpetersäure zu vermeiden, so lange abgedampft, bis alle Salpetersäure verschwunden ist. Die rückständige Flüssigkeit wird dann mit überschüssigem Calciumcarbonat behandelt und von dem zurückbleibenden kohlensauren und entstandenen oxalsauren Kalk filtrirt *). Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, vom Gyps abgesaugt und die Flüssigkeit mit viel Aether sehr häufig ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand ist eine krystallinische, fast weisse Säure, besitzt aber

*) Der Nachweis der Oxalsäure, die in nicht unbedeutender Menge bei dieser Oxydation gebildet wird, wurde so geführt, dafs diese Kalksalze durch Schwefelsäure zerlegt, von dem Gyps filtrirt und im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure durch BaCl_2 ausgefällt wurde. Das Filtrat vom BaSO_4 wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten nahezu reine Oxalsäure hinterliefs, die in bekannter Weise (namentlich auch durch das charakteristische Doppelsalz von Chlorcalcium mit oxalsaurem Kalk) nachgewiesen werden konnte.

noch keinen constanten Schmelzpunkt, wahrscheinlich durch Beimengung kleiner Mengen von Oxalsäure veranlaßt. Sie muß deshalb noch mehrfach aus heißem Wasser umkrystallisirt werden, wodurch sich der Schmelzpunkt, der zunächst zwischen 140 und 160° liegt, schliesslich bis auf 142° bis 143° erniedrigt.

Die Analysen dieser Säure führten zur Formel der Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$.

I. 0,1370 g Substanz gaben 0,2478 CO_2 und 0,0838 H_2O .

II. 0,1347 g " " 0,2480 " " 0,0805 "

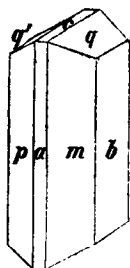
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	49,29	49,32	49,18
H	6,84	6,80	6,64.

Das Silbersalz dieser Säure, welches einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag darstellt, gab bei der Analyse mit der Formel $C_6H_8Ag_2O_4$ übereinstimmende Werthe :

0,3402 g Substanz gaben 0,2693 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	59,91	59,58.

Das Ammoniaksalz dieser Säure krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in kleinen, gut ausgebildeten Krystallen, deren Messung Herr Prof. Bücking gütigst ausgeführt hat; derselbe theilt mir Folgendes mit :



Krystallsystem : asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,8474 : 1 : 0,5496.$$

$$\alpha = 90^{\circ}20'$$

$$\beta = 95^{\circ}10'$$

$$\gamma = 100^{\circ}56'.$$

Kleine, farblose, prismatisch ausgebildete Kryställchen. Beobachtete Formen : $m = (110) \infty P_1'$, $p = (1\bar{1}0) \infty P_2$,

$$b = (010) \infty \check{P} \infty, \quad q = (011) \check{P}' \infty, \quad q' = (0\bar{1}1) \check{P} \infty, \\ c = (001) OP, \quad a = (100) \infty \check{P} \infty.$$

In der Prismenzone sind m und b am größten entwickelt, a ist meist nur ganz schmal; zuweilen sind die Krystalle tafelförmig nach m . Von den Endflächen sind q und q' in der Regel breiter als c . Die Krystalle werden an der Luft, insbesondere an feuchter Luft, rasch trübe, und sind deshalb die Messungen, namentlich der Endflächen, meist nur approximative.

Beobachtet :

$$a : b = (100) : (010) = * 78^{\circ}59' \\ b : c = (010) : (001) = * 88^{\circ}40' \\ b : m = (010) : (110) = * 43^{\circ}29' \\ c : q = (001) : (011) = * 28^{\circ}49' \\ c : m = (001) : (110) = * 85^{\circ}29'.$$

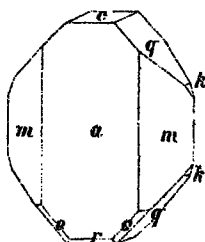
In optischer Beziehung konnte nur die Schiefe der Schwingungsrichtungen auf den Flächen der Prismenzone gegen die Prismenkante constatirt werden; sie war auf allen Flächen ziemlich beträchtlich (ca. 20° und darüber).

Diese von mir erhaltene Adipinsäure ist daher *nicht identisch* mit der normalen Adipinsäure von Wislicenus*). Der Schmelzpunkt dieser letzteren Säure liegt bei 148 bis 149° . Das Ammoniaksalz derselben, welches noch nicht gemessen ist, habe ich zur Vergleichung dargestellt und Herr Prof. Bücking war so freundlich, auch dessen krystallographische Bestimmung zu übernehmen, aus der hervorgeht, dass Wislicenus' Ansicht der Identität der normalen Adipinsäure mit der von Arppe**) bei der Oxydation der Korksäure erhaltenen durchaus gerechtfertigt ist.

Herr Professor Bücking theilte mir darüber das Folgende mit :

*) Diese Annalen **149**, 220.

**) Chem. Centralblatt 1865, 214.

Adipinsäures Ammoniak aus β -Jodpropionsäure.

Krystallsystem : monosymmetrisch.

$a : b : c = 0,6880 : 1 : 0,9787$;

$\beta = 82^{\circ}14'$.

Kleine, bis 5 mm lange und 2 bis 3 mm breite farblose Kryställchen. Beobachtete Formen : $a = (100) \infty P \infty$, $m = (110) \infty P$, $q = (011) P \infty$, $c = (001) 0 P$, $k = (021) 2 P \infty$, $r = (102) + \frac{1}{2} P \infty$, $o = (111) + P$.

Die Krystalle meist tafelartig nach a ; die Basis c ist meist nur klein, auch die Flächen o und r , sowie k sind verschwindend klein. Im Ganzen erinnern die Krystalle, wie auch A. E. Arppe bereits bemerkt, in ihrem Habitus an die kleinen Augitkryställchen vom Aetna. In feuchter Luft und bei wechselnder Temperatur werden die Krystalle leicht matt, daher die Messungen oft nur angenähert.

Beobachtet :

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = * 68^{\circ}32' \text{ (nach Arppe } 66^{\circ})$$

$$a : c = (100) : (001) = * 82^{\circ}14' \text{ (" " } 82^{\circ})$$

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = * 88^{\circ}14' \text{ (" " } 87^{\circ}).$$

Optische Axenebene die Symmetrieebene. Durch a (100) eine Axe sichtbar, die etwa senkrecht zu r austritt.

Mit welcher Adipinsäure die von mir erhaltene identisch ist, läßt sich vorläufig nicht angeben. Ihr Schmelzpunkt nähert sich dem einer Säure $C_6H_{10}O_4$, welche Pinner *) kürzlich dargestellt hat und die er als unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure ansieht **). Da aber Pinner seine Säure noch

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, 583.

***) Von Tate (Inauguraldissertation Würzburg 1880) ist übrigens

nicht näher charakterisirt hat, so läßt sich einstweilen eine bestimmte Vergleichung meiner Säure mit dieser nicht ausführen.

Was die von mir erhaltene Säure betrifft, so kann ich noch hinzufügend bemerken, daß die Ca-, Ba- und Mg-salze leicht löslich und krystallinisch sind und daß das Bleisalz einen schwer löslichen krystallinischen, das Eisensalz einen amorphen braunen Niederschlag bildet.

5) Zerlegung des Tropidins durch Brom.

Ich habe schon in meiner ersten Mittheilung über das Tropidin *) darauf hingewiesen, daß diese Base ihrer Zusammensetzung nach als ein Dihydrocollidin angesehen werden könne, auch später bin ich wiederholt auf einen möglichen Zusammenhang des Tropins mit den Pyridinbasen zurückgekommen. Namentlich aber mußte mich die Analogie des Verhaltens des Methyltropins und Methyltropidins mit dem Dimethylpiperidin in der Ansicht bestärken, daß sich Tropin und Tropidin von einem hydrirten Pyridin ableiten müßten.

Nachdem nun durch Hofmann **) und später durch Schotten ***) gezeigt worden war, daß das Piperidin durch die Einwirkung von Brom in ein wohl charakterisirtes Derivat des Pyridins übergeführt werden könne, versuchte ich, ob diese Reaction nicht auch beim Tropin oder Tropidin verwertbare Resultate liefere.

Zu diesem Zweck wurde zunächst trockenes salzsaures Tropin mit einem Ueberschuß von Brom erhitzt, doch schei-

die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure aus Acetessigester dargestellt worden und er fand den Schmelzpunkt derselben zu 74°.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 944.

) Daselbst **12, 984.

***) Daselbst **15**, 421.

terten diese Versuche daran, daß die Röhren beim Erhitzen regelmäfsig zertrümmert wurden.

Deshalb wurde trockenes, bromwasserstoffsaureres Tropicidin, welches durch Eindampfen der neutralen Lösung und Erhitzen des Salzes auf 110° erhalten wurde, mit der 3fachen Menge Brom (etwa 1 Mol. Salz auf 3 bis 4 Mol. Brom) in zugeschmolzenen Röhren je 3 Stunden auf 165° und dann auf 180° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Das Brom war fast vollständig verschwunden und der Röhreninhalt bildete eine zähe, dunkle Masse. Diese wurde im Dampfstrom destillirt, wobei zunächst ein Oel überging und später eine farblose krystallinische Verbindung, die getrennt aufgefangen wurden.

Das Oel war schwerer als Wasser und darin unlöslich. Es besafs den Geruch von Aethylenbromür. Nach dem Trocknen wurde es der Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 130 und 135° überging. Bei einer zweiten Destillation siedete dieser Theil bei 128 bis 134° . Er wurde analysirt.

I.	0,1672 g	Substanz gaben	0,0810	CO ₂	und	0,0330	H ₂ O.
II.	0,1496 g	"	"	0,0700	"	0,0401	"
		Berechnet für				Gefunden	
		C ₂ H ₄ Br ₂				I.	II.
	C	12,76				13,20	12,76
	H	2,12				2,19	2,97.

Somit ist kein Zweifel, daß sich *Aethylenbromür* gebildet hatte, was überdies durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt wurde. Diese ergab die Zahl 183, während das Moleculargewicht 187,5 beträgt.

Der oben erwähnte krystallinische Körper wurde der wässerigen Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieben hübsche

Blättchen, welche nach dem Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure bei 108 bis 109° schmolzen.

Dieser Körper erinnert nicht nur durch seinen Schmelzpunkt, sondern durch alle seine Eigenschaften an das von Hofmann entdeckte Dibrompyridin. Er besitzt wie dieses einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, sublimirt außerordentlich leicht in farblosen Nadeln, ist in kaltem Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Aether. Er löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, wird aber aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt. Die salzsaure Lösung giebt durch Zusatz einer salzsauren Lösung von Platinchlorid entweder sofort oder nach dem Verdunsten ein in schönen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz.

Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, die etwa auf die Formel $C_6H_5Br_2N$ stimmen.

- I. 0,1327 g Substanz gaben 0,1346 CO_2 und 0,0263 H_2O .
 II. 0,1509 g „ „ 7 cbcm N bei 753,8 mm Druck und 17,6° C.

	Berechnet	Gefunden
C	28,68	27,66
H	2,00	1,96
N	5,5	5,32.

Die Analyse des Platindoppelsalzes, welches dem aus Dibrompyridin erhaltenen täuschend ähnlich sieht, ergab folgende Resultate :

0,2167 g Substanz hinterließen 0,0470 Pt.

	Berechnet für $(C_6H_5Br_2N)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt	21,42	21,69.

Es kann wohl kaum bezweifelt werden, dafs hier ein dem Dibrompyridin nahestehender Körper gewonnen wurde und man wird nicht fehl gehen, wenn man die Verbindung $C_6H_5Br_2N$ als ein Methylidibrompyridin ansieht.

Danach wird die hier beschriebene Zerlegung des Tropidins durch folgende Gleichung dargestellt :



Das Tropidin erscheint daher als ein Wasserstoffadditionsproduct und gleichzeitig Aethylderivat eines Methylpyridins, welche Ansicht einen einfachen Ausdruck in folgender Formel findet : $\text{C}_5\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_4)\text{NCH}_3$.

Dieser Schluss, welcher für die vorliegenden Untersuchungen von großer Wichtigkeit ist, erscheint insofern noch nicht vollständig begründet, als jener Körper $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}$ wohl durch seine Eigenschaften einem bekannten Pyridinderivat nahesteht, aber noch nicht aus Pyridin oder einem seiner Abkömmlinge dargestellt ist. Auch schlugen die Versuche fehl, welche ich anstellte, um Methylpiperidin durch Erhitzen mit Brom in die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}$ überzuführen.

Dagegen ist es mir gelungen, diesen Einwand dadurch zu beseitigen, daß ich aus dem Tropidin *das Dibrompyridin selbst* isolirte.

Wenn man nämlich trockenes bromwasserstoffsaurer Tropidin mit einem größeren Bromüberschuss (1 Th. Salz auf $3\frac{1}{2}$ Th. Brom) *längere Zeit* auf 165° erhitzt, so verschwindet auch alles Brom und wenn man dann wie oben das Product verarbeitet, so erhält man neben Aethylenbromür einen krystallinischen Körper, der bei 109 bis 110° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen gab :

0,1225 g Substanz gaben 0,1172 CO_2 und 0,0217 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}$	
C	25,32	28,68	26,10
H	1,26	2,00	1,96.

Daraus geht hervor, daß jetzt ein Gemenge von Dibrompyridin mit Dibrommethylpyridin erhalten worden war und daß es gelingen mußte, durch Anwendung eines noch größeren Bromüberschusses unter Abspaltung des Methyls als Brommethyl reines Dibrompyridin zu erhalten.

Ich liefs daher jetzt 5 Molecüle trockenes Brom auf 1 Molecul trockenes Tropidinbromhydrat einwirken, und zwar auch wieder bei einer Temperatur von 165° , welche vollständig hinreicht, alles Brom in Reaction zu bringen. Bei der Destillation im Dampfstrom wurden ansehnliche Mengen von Aethylenbromür und etwa 1,3 g des krystallinischen Körpers (bei Anwendung von 8 g Tropidin) erhalten. Derselbe hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers in schönen weissen Nadeln. Zur Remigung wurde er aus heifsem Alkohol umkrystallisirt und so in breiten flachen Prismen erhalten, welche nach dem Trocknen stark glänzend wurden. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei $110,5^{\circ}$ und die Analyse ergab mit Dibrompyridin übereinstimmende Zahlen :

0,1502 g Substanz	gaben	0,1413 CO_2	und	0,0220 H_2O .
0,2026 g	"	"		0,3239 AgBr.
0,1748 g	"	"	8,8 cbcm N bei 762,7 mm Druck und	
			17,6° C.	

	Berechnet	Gefunden
C	25,32	25,65
H	1,26	1,62
Br	67,51	68,01
N	5,91	5,84.

Auch in allen übrigen Eigenschaften wurde diese Verbindung mit Dibrompyridin verglichen und damit identisch gefunden. Sie wird wie dieses weder durch siedende Lösungen von Kaliumpermanganat, noch beim Kochen mit rauchender Salpetersäure verändert. Sie giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, aus der sie durch Wasser wieder ausgefällt wird. Sie sublimirt aufserordentlich leicht in hübschen Nadeln, sie löst sich in kaltem Wasser so gut wie nicht, in kaltem Alkohol nur sehr wenig, dagegen leicht in kochendem Alkohol und Aether. Ihre Lösung in concentrirter Salzsäure giebt ein charakteristisches Platindoppelsalz, das unter dem Mikroskop ebenso aussieht wie das Platinsalz des Dibrompyridins.

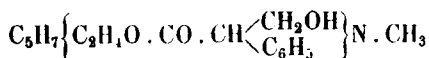
Sonach verläuft die Reaction bei Bromüberschuß in der durch die folgende Gleichung angegebenen Weise :

$$C_8H_{13}N + 4Br_2 = C_5H_5Br_2N + C_2H_4Br_2 + CH_3Br + 3HBr$$

und die oben für Tropidin aufgestellte Formel findet hierdurch eine wesentliche Bestätigung. Für das Tropin selbst gelangt man zur Formel :



mit welcher alle bisher bekannten Umsetzungen dieser Base im Einklang stehen. Daraus ergibt sich weiter die Constitution des Atropins, welchem nach diesen Untersuchungen die Formel :



beigelegt werden muß.

Trotzdem halte ich meine Aufgabe noch nicht für gelöst. Es bleibt mir die Synthese des Tropins aus Pyridin oder Piperidin auszuführen, womit ich schon längere Zeit beschäftigt bin.

Kiel, 15. October 1882.

Ueber die normalen Paraffine ;

von *C. Schorlemmer* und *T. E. Thorpe*.

V i e r t e A b h a n d l u n g.

(Eingelaufen den 2. December 1882.)

In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand hat der Eine von uns angegeben, daß wir beabsichtigten, das chemische Verhalten des Heptans von *Pinus Sabiniana* gemeinschaftlich zu untersuchen *).

*) Diese Annalen **1882**, 139.