

- | | | | | |
|----|-----------------|-----------------------|--------|---|
| 1) | 1 Atom Phosphor | auf 2 Atome Schwefel, | | |
| 2) | 1 - | - | 1 Atom | - |
| 3) | 2 Atome | - | 1 - | - |
| 4) | 3 - | - | 1 - | - |
| 5) | 4 - | - | 1 - | - |
| 6) | 6 - | - | 1 - | - |

Phosphordisulfid, PS_2 , bildete sich auch, als G. Ramme nach den Angaben von Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 90, 309) Phosphortrisulfid durch Erhitzen von rothem Phosphor mit Schwefel herzustellen suchte.

Ebenso wenig wie das Phosphortrisulfid konnte er das P_4S_3 von Lemoine (Ann. Chem. Pharm. Spl. 3, 241) erhalten.

Erhitzt man Schwefel und Phosphor in einem Verhältniss von mehr Phosphor auf Schwefel in Schwefelkohlenstoff, als der Verbindung entspricht, so erhält man dennoch nur Phosphordisulfid; es erscheint daher unwahrscheinlich, dass die sog. niederen, flüssigen Phosphorsulfide chemische Verbindungen sind. Die folgenden Beobachtungen zeigen, dass diese flüssigen Phosphorsulfide sehr wahrscheinlich nur als Mischungen aufgefasst werden müssen. Beim Zusammenfliessen von Phosphor und Schwefel unter warmem Wasser konnte eine Steigerung der Wärme nicht wahrgenommen werden. Aus dem öligen Gemisch setzen sich schon bei geringer Abkühlung gut ausgebildete, rhombische Krystalle ab, die nicht, wie Dupré annahm, eine Verbindung PS_6 , oder, wie Berzelius meinte, eine Verbindung PS_{12} sind, sondern Schwefelkrystalle, denen etwas Phosphor anhaftet. In den getrockneten Krystallen liess sich nur, so lange sie nicht aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt worden waren, Phosphor nachweisen.

Diese noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche weisen also darauf hin, dass höchst wahrscheinlich Phosphor und Schwefel sich nur in den Verhältnissen

1) PS_2 [oder P_2S_4] und 2) P_2S_5
verbinden.

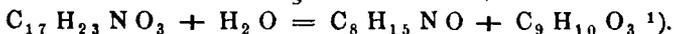
Göttingen, 7. Mai 1879.

227. A. Ladenburg: Künstliches Atropin.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Problem der Synthese von Alkaloiden ist noch in keinem einzigen Fall gelöst, und es ist daher schon von Wichtigkeit, wenn auch nur Ein Schritt nach dieser Richtung hin geschieht. Eine solche Thatsache, die sich auf eins der interessantesten Alkaloide, das Atropin, bezieht, möchte ich hier mittheilen.

Nach den schönen Untersuchungen von Kraut und Lossen spaltet sich das Atropin durch Baryt oder Salzsäure in Tropin und Tropasäure nach der Gleichung:



Der erste und vielleicht wichtigste Schritt zur Synthese des Atropins ist die Rückbildung von Atropin aus diesen seinen Zersetzungsprodukten. Dieses ist mir jetzt in sehr einfacher Weise gelungen, und zwar durch Behandlung von tropasäurem Tropin mit verdünnter Salzsäure bei Temperaturen unter 100°.

Bei diesen Versuchen kam es wesentlich darauf an, reine und von Atropin freie Materialien anzuwenden, worauf ich besondere Sorgfalt verwendet habe. Das von mir benutzte tropasäure Tropin, welches in farblosen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, erhalten wurde, gab keine Atropinreactionen, namentlich zeigte es selbst in 15 procentiger Lösung keine Wirkung auf das Auge ²⁾.

Bei längerer Behandlung mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade scheidet sich aus der zunächst ganz klaren Lösung ein Oel ab, von welchem bei der weiteren Verarbeitung auf Atropin nach dem Erkalten filtrirt wird. Die klare Lösung wird dann durch kohlenensaures Kali von der grössten Menge freier Salzsäure befreit, wobei noch etwas von jenem Oel niederfällt. Die davon getrennte salzsaure Lösung wird mit überschüssigem kohlensaurem Kali behandelt. Es fällt ein Oel, das alsbald zu kleinen, farblosen Nadeln erstarrt. Die Krystalle werden abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und dann nach der, von dem Entdecker des Atropins Mein angegebenen Methode, in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in die 5-fache Menge Wasser gegossen. Das Atropin scheidet sich zunächst ölig ab, krystallisirt aber schon nach wenigen Stunden in den für diesen Körper charakteristischen, glänzenden Nadeln.

Ich habe zwischen diesem künstlichen Atropin und dem reinsten natürlichen Atropin bisher keinen Unterschied gefunden, so dass mir ein Zweifel an ihrer Identität nicht zu bleiben scheint, doch behalte ich mir für eine spätere, ausführliche Abhandlung eine genaue, systematische Gegenüberstellung aller Eigenschaften, der chemischen, physiologischen und physikalischen, vor. Für heute will ich mich damit begnügen zu erwähnen, dass ich den Schmelzpunkt meiner Atropinkrystalle übereinstimmend mit dem reinsten, im Handel vorkommenden Atropin bei 113.5° gefunden habe ³⁾ und dass die wässrige, al-

¹⁾ Siehe besonders Lossen, Annal. Chem. Pharm. Bd. 138.

²⁾ Alles benutzte Tropin war vorher destillirt. Der Siedepunkt, der bisher nicht genau angegeben ist, liegt bei 229°. (Nach Kraut gegen 230°.)

³⁾ Der in den Lehrbüchern (siehe Handwörterbuch der Chemie etc.; Kolbe, Lehrbuch der organischen Chemie; Fittig, Grundriss der organischen Chemie;

kalisch reagirende Lösung dieser Krystalle, mit Schwefelsäure neutralisirt, eine starke Einwirkung auf das menschliche Auge zeigt. Ein Tropfen derselben erzeugte nach 15 Minuten eine stark erweiterte Pupille, die viele Stunden anhält¹⁾. Auch die anderen für das Atropin als charakteristisch angegebenen Reactionen habe ich mit den Lösungen des künstlichen Atropins erhalten, so den weissen, käsigen Niederschlag mit Kaliumquecksilberjodid, den braunen Niederschlag mit Jod in Jodkaliumlösung, den weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag durch Gerbsäure. Auch gegen Goldchlorid verhält sich das künstliche Atropinchlorhydrat wie das gewöhnliche. In concentrirteren Lösungen entsteht zunächst ein öliger Niederschlag, der langsam erstarrt, aus sehr verdünnten Flüssigkeiten scheidet sich das Golddoppelsalz nach und nach in Krystallen ab, ebenso auch nach dem Lösen in heissem Wasser. Die Analyse des künstlichen Atropins ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.84
H	7.95	7.95.

Ueber die Art wie Tropasäure und Tropin im Atropin vereinigt sind, will ich mich hier noch nicht bestimmt aussprechen. Vielleicht darf man es als eine Verbindung von Tropicid $C_9 H_8 O_2$ ²⁾ mit Tropin ansehen, doch ist gerade hier bei der Mannigfaltigkeit der Reactionen, welche die Salzsäure in dieser Gruppe von Körpern veranlasst, besondere Vorsicht geboten. Durch Salzsäure spaltet sich nämlich: Atropin in salzsaures Tropin und Tropasäure, das tropasäure Tropin wird dadurch einerseits in Tropasäure und Tropinchlorhydrat, andererseits aber in Atropin verwandelt, die Tropasäure geht durch Salzsäure in Atropasäure und Isatropasäure über, während das Tropin unter Wasserverlust Tropicidin³⁾ bildet.

Durch die Darstellung des Atropins aus tropasäurem Tropin habe ich die mir gestellte Aufgabe nur theilweise gelöst. Ich bin jetzt

Wislicenus, Lehrbuch der organischen Chemie etc.) angegebene Schmelzpunkt 90° , ist irrthümlich, wenigstens habe ich bei den von Trommsdorff und von Merck bezogenen Präparaten den Schmelzpunkt zu $115,5^{\circ}$ bestimmt, die Analysen beider Präparate zeigten, dass reines Atropin vorlag.

	Berechnet	Atropin von	
		Trommsdorff	Merck
C	70.59	70.44	70.76
H	7.95	7.77	7.91.

¹⁾ Mein College, Hr. Professor Völkers, der mit ausserordentlicher Liebeshwürdigkeit und Zuverlässigkeit die vielen Versuche auf das menschliche Auge ausführte, welche die verschiedenen, zum Theil misslungenen, zum Theil ungenügenden Versuche zur Darstellung des Atropins nothwendig machte, hat es übernommen, eine genaue Vergleichung des künstlichen Atropins mit dem aus *Bella donna* gewonnenen, in physiologischer Hinsicht durchzuführen.

²⁾ Unter Tropicid verstehe ich ein dem Laetid ähnliches Anhydrid der Tropasäure (siehe die nachfolgende Notiz über Tropasäure).

³⁾ Siehe die nachfolgende Notiz über den Körper.

damit beschäftigt, wie aus den folgenden Mittheilungen hervorgeht, Tropin und Tropasäure synthetisch zu gewinnen.

Andererseits aber legt der hier beschriebene, gelungene Versuch die Vermuthung nahe, dass auch andere Alkaloide in ähnlicher Weise aus ihren Zersetzungsprodukten herstellbar seien. Dies gilt namentlich für die Darstellung von Piperin aus Piperidin und Piperinsäure, nach welcher Richtung ich meine Untersuchungen auch bereits ausgedehnt habe. Auch wird es vermuthlich gelingen, dem Atropin nahestehende Alkaloide aus Tropin und anderen Säuren darzustellen.

228. A. Ladenburg: Ueber das Tropidin.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch vorstehende Untersuchung hat das Tropin wesentlich an Interesse gewonnen. Ich habe es als meine Aufgabe betrachtet, die Constitution dieses Körpers zu ermitteln, um schliesslich seine Synthese ausführen zu können. Es liegen nach dieser Seite hin so gut wie keine Versuche vor, nur eine Angabe von Kraut ist in dieser Beziehung erwähnenswerth. Derselbe¹⁾ hat durch Destillation von Tropin mit Barythydrat neben einem pfeffermünzartig riechenden Oel eine flüchtige Base erhalten, deren Platinsalz einen dem Methylaminplatinchlorid entsprechenden Plattingehalt zeigte. An diese Beobachtung anknüpfend, habe ich Tropin sowohl mit Barythydrat als auch mit Kalkhydrat und über schwach glühenden Natronkalk destillirt und dabei grössere Mengen von Methylamin erhalten, das durch Analysen seines Platindoppelsalzes, sowie durch dessen Eigenschaften charakterisirt werden konnte.

	Berechnet	Gefunden
C	5.05	4.68 —
H	2.53	2.39 —
Pt	41.61	41.94 42.05.

Neben Methylamin habe ich nur Spuren eines braunen Oels von önantholähnlichem Geruch erhalten, dessen Natur zu ermitteln mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelang, so dass ich eine andere Zerlegungsmethode aufsuchen musste, um mein Ziel zu erreichen.

Ich habe die Einwirkung rauchender Salzsäure bei höheren Temperaturen gewählt, und habe das angewandte Tropin zuvor mit Eisessig verdünnt, um keine zu tief gehenden Zersetzungsprodukte zu erhalten. Es wurde meist auf 180° erhitzt, doch beginnt die Zersetzung auch bei weit niederer Temperatur. Das Reactionsprodukt wurde mit Kali übersättigt der Destillation unterworfen, wobei mit

¹⁾ Anu. Chem. Pharm. 133, 91.