

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. Derselbe<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> Anu. Chem. Pharm. 133, 91.

den Wasserdämpfen ein stark alkalisch reagirendes, ammoniakalisch riechendes Oel übergeht, das sich in etwas mehr Wasser löst. Die Lösung, mit Salzsäure übersättigt, giebt mit wässriger Pikrinsäurelösung einen krystallinischen Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen, glänzenden, gelben Nadeln erhalten wurde. Die Analysen dieses pikrinsauren Salzes führten zu der Formel



	Berechnet	Gefunden
C	47.75	47.53
H	4.54	4.24
N	15.9	15.81.

Um mir die Base selbst zu verschaffen, umging ich die Darstellung grösserer Mengen von Tropin, indem ich das Atropin selbst mit Salzsäure und Eisessig auf 180° erhitze, das Produkt mit Kali übersättigte, mit Aether ausschüttelte und letzteren über Kali trocknete. Bei der Destillation ging schon mit dem Aether etwas Base über, welche diesem durch verdünnte Salzsäure entzogen werden konnte.

Der Rückstand der Aetherdestillation wurde fractionirt und schliesslich als Hauptmenge ein constant zwischen 162 und 163° siedendes Oel erhalten. Die Analysen dieser Base führten zu der Formel  $C_8 H_{13} N$ .

	Berechnet	Gefunden	
C	78.04	77.77	78.09
H	10.52	10.51	—
N	11.38	11.55	—

Ich nenne dieselbe Tropidin. Sie hat einen betäubenden, dem Coniin sehr ähnlichen Geruch, ihr specifisches Gewicht bei 0° beträgt 0.9665, die Dampfdichte wurde zu 4.08 gefunden, während die Formel 4.26 verlangt. Eigenthümlich ist das Verhalten des Tropidins gegen Wasser. Setzt man zu einigen Tropfen Tropidin das doppelte bis vierfache Volumen Wasser, so erhält man eine klare Lösung, setzt man mehr Wasser hinzu, so entsteht eine Trübung, die nicht mehr verschwindet. Die wässrige Lösung der Base wird durch kohlen-saures Kali in der Wärme getrübt, beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder klar, so dass das Tropidin mit dem Coniin die Eigenschaft zu theilen scheint, in kaltem Wasser löslicher zu sein als in warmem.

Das salzsaure Salz des Tropidins färbt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade rothviolett und scheint sich dabei vollständig zu zersetzen; ich habe diesen Vorgang jedoch noch nicht weiter verfolgt.

Aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base fällt Platinchlorid ein schön krystallisirtes Doppelsalz, das nach Waschen mit Wasser und Aetheralkohol bei der Analyse einen auf die Formel  $(C_8 H_{13} N, HCl)_2 PtCl_4$  stimmenden Platingehalt zeigte.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.90	29.54.

Auch das Goldsalz fällt krystallinisch aus, löst sich in viel heissem Wasser und wird daraus in schönen Krystallen gewonnen. Die Goldbestimmung führt zu der Formel  $C_8H_{13}N, HCl, AuCl_3$ .

	Berechnet	Gefunden
Au	42.48	42.29.

Beim Erwärmen von Tropidin mit überschüssigem Jodäthyl auf  $100^{\circ}$  im zugeschmolzenen Rohr werden gelbe von einem Oele durchtränkte Krystalle erhalten. Der Röhreninhalt wird mit Wasser versetzt und vom ausgeschiedenen Oel (Jodäthyl) getrennt. Aus der wässerigen Lösung liess sich weder beim Eindampfen noch beim Verdunsten über Schwefelsäure etwas Wohlcharakterisirtes erhalten. Es wurde deshalb die wässerige Lösung mit frischgefälltem Chlorsilber geschüttelt und nach Filtration von den Silbersalzen mit Goldchlorid versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in hübschen, gelben Prismen erhalten wird. Kohlenstoff, Wasserstoff und Goldbestimmung dieses Doppelzesses führen zu der Formel  $C_8H_{13}N, C_2H_5Cl, AuCl_3$ .

	Berechnet	Gefunden
C	24.45	24.5
H	3.75	3.6
Au	40.02	39.82.

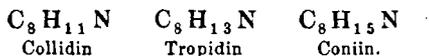
Es wurde auch ein entsprechendes Platindoppelsalz dargestellt, welches aus Wasser, worin es sehr löslich ist, in kleinen Oktaedern krystallisirt, dessen Menge aber zur Analyse nicht hinreichte.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Tropidin eine tertiäre Base ist. Ueber die physiologischen Wirkungen derselben kann ich noch nichts Näheres angeben; ich habe nur nachweisen können, dass selbst concentrirtere Lösungen auf die Pupille keine Wirkung ausüben.

Die Entstehung des Tropidins aus dem Tropin würde am leichtesten verständlich sein, wenn das Tropin noch eine Amidogruppe enthielte, dem widersprechen aber die Angaben von Kraut, dessen Aethyltropin den Eigenschaften nach als eine Ammoniumbase aufgefasst werden muss. Immerhin bedarf dieser Punkt noch weiterer Untersuchung, wie denn überhaupt die Constitution des Tropins durch die vorstehenden Versuche nicht näher aufgeklärt ist. Ich erwarte eine solche Aufklärung von Oxydationsversuchen, die ich demnächst auszuführen gedenke, doch möchte ich schon hier darauf hinweisen, dass das Tropin mit dem interessanten, von Heintz kürzlich entdeckten Vinyldiacetonamin<sup>1)</sup> isomer ist, und es erscheint mir bis heute wahrscheinlich, dass das Tropin in dieselbe Classe von Körpern ge-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 191, 122.

hört. Es wird sich das schon aus Versuchen ergeben, die bereits im Gange sind und welche eine Wasserentziehung aus dem Vinyldiacetonamin bezwecken. Möglicherweise steht das Tropin im Zusammenhang mit dem neuerdings von Lieben aus dem Propylaldehyd gewonnenen Condensationsprodukt, oder es leitet sich von dem Diacetonamin und dem Aethylenoxyd ab, was sich sehr einfach durch die Oxydation des Tropins ergeben wird. Weiter muss ich noch auf den nahen Zusammenhang hinweisen, der zwischen Tropin, Collidin, Coniin besteht. Man hat:



Bei der oben hervorgehobenen Aehnlichkeit des Tropidins mit dem Coniin liegt der Gedanke nahe, aus Tropidin durch Wasserstoffaddition Coniin oder aus letzterem durch Einwirkung von Brom Tropidin zu gewinnen, worüber ich mir weitere Mittheilung vorbehalte.

**229. A. Ladenburg: Ueber einige Derivate der Tropasäure.**  
(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Lossen entdeckte Tropasäure,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ , geht durch Wasserverlust sehr leicht in Atropasäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ , über, welche letztere mit Zimmtsäure isomer ist, und wie diese nach Kraut bei der Oxydation Benzoëssäure liefert, während die durch Wasserstoffaddition aus der Atropasäure gewonnene Hydratropasäure mit der Hydrozimmtsäure isomer ist. Man kann daher die Tropasäure als eine  $\alpha$ -Phenyläthylidenmilchsäure,  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$ , betrachten, wie dies auch Fittig in seinen neuen Untersuchungen über ungesättigte Säuren annimmt <sup>1)</sup>.

Bei dieser Auffassung des in Rede stehenden Körpers liegt es nahe, seine Synthese durch Einwirkung von Blausäure auf Acetophenon auszuführen, die mir übrigens trotz mannigfacher Abänderung des Verfahrens bis jetzt nicht gelang. Doch werden diese synthetischen Versuche fortgesetzt.

Hier wollte ich dann noch einige unbekannte Derivate der Tropasäure erwähnen. Zunächst das Tropolid. Ich verstehe darunter einen wenig charakterisirten Körper, der sich aus der Tropasäure bei vielen Zersetzungen derselben zu bilden scheint. So z. B. beim Erhitzen auf  $160^\circ$ , bei Behandlung mit rauchender Salzsäure bei  $180^\circ$ , daher auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Tropolidin aus Atropin entsteht. Es ist ein zähflüssiger Syrup, der dieser unerquicklichen Eigenschaften wegen nicht analysirt wurde, dessen Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$  ich

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 145.