

67. A. Ladenburg: Ueber das Tropicidin.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung über diese Verbindung (vgl. diese Berichte XII, 944), habe ich gezeigt, dass dieselbe aus Tropicin und auch Atropin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in essigsaurer Lösung entsteht. Ich will heute noch eine andere Bildungsweise für diese Base angeben und einiges über ihre Eigenschaften nachtragen.

Das Tropicidin entsteht nämlich auch beim Erhitzen von Tropicin mit verdünnter Schwefelsäure. Es wurden 10 g Tropicin mit etwa dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem 3 fachen Volum Wasser verdünnt wurde, in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 220° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird allerdings ein Theil des Tropicins in complexer, noch nicht aufgeklärter Weise zerlegt. Es scheidet sich Kohle ab, die Flüssigkeit enthält Schwefligsäure, eine organische Schwefelverbindung, vielleicht Methylsulfid und wie es scheint, kleine Mengen von Ameisensäure. Die Hauptmenge aber des Tropicins ist in Tropicidin verwandelt. Destillirt man den Röhreninhalt mit concentrirter, überschüssiger Kalilauge, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt, schüttelt dieses wiederholt mit Aether aus, der nach dem Trocknen über Kali abdestillirt wird, so hinterbleibt ein Oel, das zwischen 160 und 165° siedet und auch den Geruch des Tropicidins zeigt. Die Identität dieser Base mit Tropicidin habe ich, sowohl durch einige analytische Daten, als durch die krystallographische Vergleichung der Platindoppelsalze, welche letztere Hr. Dr. Bodewig gütigst übernahm, nachgewiesen. Die Analyse des Tropicidinplatins ergab:

	Gefunden	Berechnet für (C ₈ H ₁₃ NHCl) ₂ PtCl ₄
Pt	29.65	29.90
C	29.28	29.19.

Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₃ NHCl, AuCl ₃
C	20.73	20.77
H	3.19	3.02.

Die krystallographische Untersuchung des Tropicidinplatinchlorids zeigte, dass dieses dimorph, monoklin und rhombisch, auftritt und zwar sind beiderlei Krystallformen sowohl bei dem durch Salzsäure, als bei dem durch Schwefelsäure gewonnenen Tropicidin gefunden worden. Beide Formen stehen einander übrigens sehr nahe. Figur 1 und 4 sind die Formen bei der letzten Darstellungsart, Figur 2, 3 und 5 zeigt Tropicidinplatinchlorid, nach der älteren Methode gewonnen.

Fig. 1.

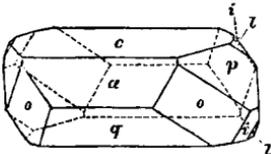


Fig. 2.

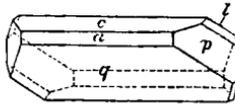
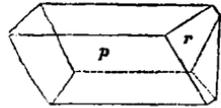


Fig. 3.



Es ist dabei für Figur 1, 2 und 3 das Krystallsystem monoklin

$$a : b : c = 1.8375 : 1 : 1.4623$$

$$\beta = 82.$$

Formen: $a = \infty P \infty = 100$, $c = oP = 001$, $q = +P \infty = \bar{1}01$,
 $l = P \infty = 011$, $p = \infty P = 110$, $o = +2P_2 = \bar{2}\bar{1}1$, $i = +P = \bar{1}\bar{1}1$,

$$\angle c : l = 001 : 011 = 55^\circ 22'$$

$$\angle c : a = 001 : 100 = 82^\circ$$

$$\angle p : p = 110 : \bar{1}10 = 57^\circ 35'.$$

Spaltet vollkommen nach $q = \bar{1}01$. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene.

Fig. 4.

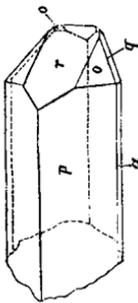
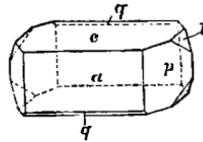


Fig. 5.



Figur 4 und 5 ¹⁾ sind rhombisch: $a : b : c = 0.78457 : 1 : 0.60662$.

Formen: $r = \bar{P} \infty = 011$, $q = 2\bar{P} \infty = 201$, $o = P = 111$,
 $p = \infty P = 110$, $a = \infty \bar{P} \infty = 100$.

$$\angle r : r = 011 : 0\bar{1}1 = 62^\circ 29'$$

$$\angle o : r = 111 : 011 = 33^\circ 28'.$$

Eine Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Die Ebene der optischen Axen \parallel mit $\infty \bar{P} \infty = 010$.

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

¹⁾ Bei Fig. 4 und 5 läuft die Axe b auf den Beschauer zu.

Das bei der rhombischen Form nicht auftretende $\bar{P} \infty$ macht mit a einen Winkel von $52^\circ 7'$. oP mit $P \infty$ bei der monoklinen Form einen Winkel von $55^\circ 22'$.

Ich muss noch hinzufügen, dass das durch Schwefelsäure dargestellte Tropicin sich nach dem Lösen in Wasser durch Hinzufügen von mehr Wasser nicht trübt, und dass sich das salzsaure Salz beim Eindampfen nicht färbt, sondern als farblose Krystallmasse zurückbleibt. Ich halte die entgegenstehenden Angaben meiner frühern Mittheilung durch Verunreinigung bedingt.

68. A. Ladenburg: Ueber das Hyoscyamin.

(Eingegangen am 9. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Auffindung der Tropeine, über welche ich der chemischen Gesellschaft kürzlich Mittheilung gemacht habe, wurde ich zu einer näheren Untersuchung der dem Atropin nahestehenden, mydriatisch wirkenden Alkaloide angeregt und ich habe über das Hyoscyamin schon einige Angaben machen können, durch welche die früheren Ansichten über die Zusammensetzung dieser Verbindung umgestossen, und dieses als mit dem Atropin isomer nachgewiesen wurde.

Um einen näheren Einblick in die Constitution der Base zu gewinnen, wurde sie mit einer wässrigen Lösung von krystallisirtem Baryt auf 60° erwärmt, wodurch sehr bald vollständige Zersetzung erreicht wurde. Die erhaltene Lösung wurde durch Kohlensäure von Baryt befreit, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Von der aus der ätherischen Lösung gewonnenen Säure habe ich schon mitgetheilt, dass sie grosse Aehnlichkeit mit Tropasäure, und deren Zusammensetzung besitzt. Ich kann heute noch einige Thatsachen mittheilen, welche für die Identität beider sprechen.

Die Hyoscinsäure schmilzt bei $116-117^\circ$, die reinste Tropasäure bei $117-118^\circ$, aus Wasser krystallisiren beide beim langsamen Verdunsten in Tafeln. Die wässrige Lösung der Hyoscinsäure wird durch 5procentiges übermangansaures Kali in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen tritt sofort sehr deutlich Bittermandelölgeruch auf. Es wurde solange von der Oxydationsflüssigkeit zugesetzt, bis dieser Geruch verschwunden war und die Farbe des Permanganats beim Erwärmen beständig blieb, dann filtrirt und das Filtrat mit schwefeliger Säure behandelt. Die entstandene, trübe Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser dann verdunstet. Es hinterblieb eine farblose, krystallinische Säure, die aus Wasser umkrystallisirt, bei 120° schmolz und daher Benzoësäure ist. Die Tropasäure verhält sich ebenso. Es wurde ferner 1 g Hyoscinsäure mit 2 g Barythydrat in