

Bei dieser Temperatur ist auch ein grosser Theil des Produkts erstarrt. Dasselbe wurde in ähnlicher Weise wie bei dem vorigen Versuch beschrieben weiter verarbeitet und lieferte kleine Mengen einer bei etwa 200° siedenden Base, welche aber bestimmt von Tropin verschieden ist, da sie ein schwer lösliches Goldsalz und ebensolches Pikrat liefert.

Ich breche hier diese Mittheilung ab, obgleich ich noch von einer grossen Zahl andrer ebenso erfolgloser Versuche zur Synthese des Tropin berichten könnte. Doch bemerke ich, dass ich meine Bemühungen nach dieser Richtung weiter fortsetzen werde.

50. A. Spiegel: Synthese der Tropasäure aus Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Februar.)

Ladenburg¹⁾ theilte vor einiger Zeit mit, dass seine Versuche, die Synthese der Tropasäure durch Anlagerung von Blausäure an Acetophenon zu bewerkstelligen, zu keinem Resultate geführt haben. Seitdem ist es ihm jedoch in Gemeinschaft mit Rügheimer²⁾ gelungen, aus Dichloräthylbenzol $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$, Atropasäure darzustellen, dieselbe in Tropasäure überzuführen³⁾ und das Problem einer Synthese der letzteren zu lösen.

Die Resultate, die ich bei Gelegenheit der Synthese der Oxatolylsäure⁴⁾ durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf Dibenzylketon nach der von Wislicenus und Urech⁵⁾ für die Darstellung von Acetoncyanhydrin angewandten Methode erzielt hatte, führten zu der Annahme, dass Blausäure die Fähigkeit, sich zu Ketonen zu addiren, im nascirenden Zustande in höherem Grade besitzt, als im gewöhnlichen und sich im ersteren auch an Acetophenon anlagern könnte. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, und gelang es mir, das Cyanhydrin des Acetophenons darzustellen. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure wurde es in Chlorhydratropasäure und diese durch Behandlung mit Sodalösung in Tropasäure übergeführt.

Cyanhydrin des Acetophenons: Zu seiner Darstellung wird etwas mehr als 1 Molekül reines Cyankalium mit wenig Wasser

1) Diese Berichte XII, 947.

2) Diese Berichte XIII, 2041.

3) Diese Berichte XIII, 373.

4) Diese Berichte XIII, 2219.

5) Ann. Chem. Pharm. 164, 255.

angefeuchtet, mit 1 Molekül Acetophenon überschichtet, dann tropfenweise und unter häufigem Umschütteln und Abkühlen des Gefässes 1 Molekül Chlorwasserstoff in Form von rauchender Salzsäure zugefügt und schliesslich das erhaltene, braune Oel vom Salzbrei abgosses. Dass dieses Oel in der That eine Verbindung von Acetophenon mit Blausäure enthält und nicht etwa ein Gemisch der Beiden darstellt, erwies sich aus dem hohen Stickstoffgehalt, den es nach Entfernung der freien Blausäure durch Verweilenlassen im Vacuum sowohl, als durch Destillation mit Wasserdämpfen zeigt. Das reine Cyanhydrin wurde nicht isolirt, sondern das rohe Oel direkt verseift.

Chlorhydratropasäure: Wird Acetophenoncyanhydrin mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure vermischt, so erhält man eine klare Lösung, die sich alsbald, wahrscheinlich unter Bildung des entsprechenden Amids von selbst erwärmt und durch 3—4stündiges Erhitzen auf 130° Chlorhydratropasäure entstehen lässt, Es wird also nicht allein die Cyangruppe zu Carboxyl verseift, sondern auch das Hydroxyl durch Chlor ersetzt. Die Flüssigkeit trennt sich dabei in eine untere, beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Salmiak erstarrende, wässrige und eine obere, ölige Schicht. Man hebt die letztere ab, schüttelt den zuvor in Wasser gelösten Krystallbrei mit Aether aus und vereinigt den Rückstand der ätherischen Auszüge mit dem abgehobenen Oel. Sodalösung extrahirt aus demselben Chlorhydratropasäure unter Zurücklassung beträchtlicher Mengen von Acetophenon, das entweder von der Blausäure nicht verändert oder beim Erhitzen zurückgebildet worden war und, das, nachdem man es durch Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt hat, zur Darstellung neuer Mengen von Cyanhydrin dienen kann. Die alkalische Lösung der Chlorhydratropasäure wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt, dann mit Salzsäure angesäuert und die niederfallende, unreine Chlorhydratropasäure durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen der Auszüge als bräunliches Oel abgeschieden, das von Wasser befreit, alsbald erstarrt. Die Ausbeute betrug etwa ein Drittel des angewandten Acetophenons. Zu ihrer Reinigung löst man die Chlorhydratropasäure am Besten in wenig Chloroform, versetzt mit Ligroïn bis zur eben anfangenden Trübung und erhält so, namentlich wenn man die Gefässwände mit einem Glasstabe reibt, eine reichliche Abscheidung eines aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmehls. Sobald seine Menge nicht mehr zunimmt, befreit man es von der Mutterlauge und wiederholt an ihm dieselbe Operation so lange, bis sich die Nadeln erst beim Erwärmen in Chloroform lösen und beim Versetzen der kalten Lösung mit wenig Ligroïn sich rasch und von ziemlicher Grösse abscheiden.

So gereinigt bildet die Chlorhydratropasäure farblose, glänzende Prismen von 88 — 89° Schmelzpunkt. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, sowie heissem Chloroform. In Ligroïn ist sie

schwerer löslich. Kochendes Wasser nimmt ziemlich viel davon auf und lässt es beim Erkalten in Form öligler Tropfen ausfallen, die sich beim Stehen zu nadelförmigen Krystallen vereinigen.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_2Cl$
Cl	19.45	19.22 pCt.

Ladenburg¹⁾ erhielt durch Behandlung von Tropasäure mit Phosphorchlorid eine Chlorhydratropasäure, die aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 85° zeigte. Bei derselben Temperatur schmolz auch meine Säure, bis ich in dem Gemisch von Chloroform und Ligroin ein Mittel für ihre Reindarstellung gefunden hatte. Da meine Säure beim Erhitzen mit Sodalösung Tropasäure liefert, so zögere ich nicht, sie als identisch mit Ladenburg's Säure anzusprechen.

Aus den bei der Reinigung der Chlorhydratropasäure entstehenden Mutterlaugen konnte ich durchsichtige Täfelchen einer Säure erhalten, die chlorfrei ist, constant bei $120\text{--}121^\circ$ schmilzt, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist und daraus in Nadelchen krystallisirt, deren Menge jedoch für eine genauere Untersuchung nicht ausreichte.

Atropasäure. Wird Chlorhydratropasäure mit Natronlauge kurze Zeit gekocht, so entsteht daraus unter Salzsäureabspaltung Atropasäure, die sich beim Ansäuern alsbald in Blättchen von 106 bis 107° Schmelzpunkt abscheidet. Gleichzeitig scheinen sehr geringe Mengen von Isatropasäure zu entstehen. Wird die alkalische Lösung der Atropasäure vor dem Ansäuern mit Natriumamalgam behandelt, so erhält man Hydratropasäure von bekannten Eigenschaften.

Tropasäure. Fittig und Wurster²⁾ erhielten durch Addition von Bromwasserstoff zu Atropasäure eine Bromhydratropasäure, die beim Erhitzen mit Wasser, noch leichter aber beim Kochen mit Sodalösung das Brom gegen Hydroxyl austauscht und Atrolactinsäure liefert. Die Chlorhydratropasäure aus Acetophenoncyanhydrin dagegen erleidet durch Erhitzen mit Wasser keine Veränderung und durch Sodalösung erst bei einer Temperatur von $120\text{--}130^\circ$, bei der sie in glatter Weise Tropasäure liefert. Zur Ueberführung in die letztere wird Chlorhydratropasäure mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Sodalösung einige Stunden auf $120\text{--}130^\circ$ erhitzt, die Lösung nach dem Erkalten angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand, den die Anszüge beim Verdunsten hinterlassen, aus Chloroform umkrystallisirt. Die so erhaltene Tropasäure zeigt in ihren Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit den durch

¹⁾ Diese Berichte XII, 947.

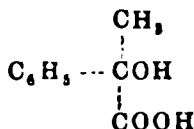
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 146.

Fittig und Wurster bestätigten Angaben Lossen's¹⁾ über Tropasäure aus Atropin. Sie ist in heissem Wasser in jedem Verhältnisse löslich, schießt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in Nadelchen, beim langsamen Verdunsten einer verdünnten Lösung in zum Theil durchsichtigen, rosettenartig gruppirten Täfelchen von 117—118° Schmelzpunkt an. In Schwefelkohlenstoff ist sie fast ganz unlöslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

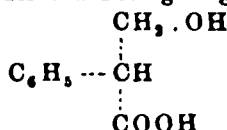
	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₃
C	64.79	65.06 pCt.
H	6.19	6.02 -

Die aus Acetophenon dargestellte Tropasäure ist somit mit der aus Atropin erhaltbaren identisch, und es bleibt mir nur noch übrig, ein Wort über ihre Constitution hinzuzufügen.

Auf Grund ihrer Beobachtung, dass die Hydratropasäure bei der Oxydation Atrolactinsäure liefert, halten Ladenburg und Rügheimer²⁾ die Formel

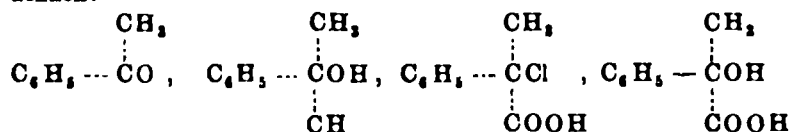


für die Atrolactinsäure der von Fittig aufgestellten



gegenüber für wahrscheinlicher und schreiben die letztere der Tropasäure zu.

Der Process, nach welchem ich die Tropasäure erhielt, lässt sich vom Acetophenon anfangend in den folgenden Stadien verlaufend denken:

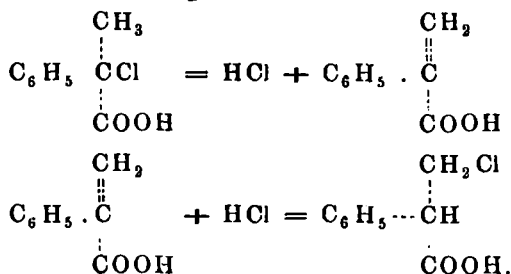


und wäre damit die letztere Constitution mit dem Hydroxyl am tertiären Kohlenstoff für die Tropasäure sehr wahrscheinlich gemacht. Man könnte dagegen den Einwand erheben, dass bei der Temperatur, bei welcher die Chlorhydratropasäure aus dem Acetophenoncyanhydrin entsteht, molekulare Umlagerung stattfinden könne, indem sich aus der zuerst entstehenden Säure unter Salzsäureabspaltung Atropasäure

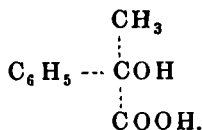
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 48; 188, 280.

²⁾ Diese Berichte XIII, 378.

bilden würde, an die sich dann wieder Salzsäure in umgekehrter Weise anlagere nach den Gleichungen:

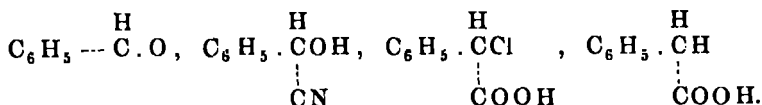


Es ist jedoch kaum denkbar, dass sich Salzsäure in mehr als einer Weise an Atropasäure anlagert, oder dass diese Weise von der verschieden ist, in welcher sich Bromwasserstoff anlagert. Fittig und Wurster haben aber gezeigt, dass aus dem Bromwasserstoffadditionsprodukt der Atropasäure sehr leicht Atrolactinsäure entsteht. Atrolactinsäure hätte daher auch aus meiner Chlorhydratropasäure entstehen müssen, wenn die letztere ihre Bildung einer Anlagerung von Chlorwasserstoff an Atropasäure verdankt hätte. Da jedoch Tropasäure entstanden war, so war als Zwischenprodukt keine Atropasäure gebildet worden, und eine Ortsveränderung des für das Hydroxyl im Acetophenoncyanhydrin eingetretenen Chlors ist nicht anzunehmen, woraus für die Tropasäure die Constitution, welche ihr Fittig beigelegt hat, folgt, nämlich:



Einwirkung von nascirender Blausäure auf Bittermandelöl.

Behandelt man Bittermandelöl auf die für das Acetophenon angegebene Weise, so erhält man quantitativ das Nitril der Mandelsäure, das mit Vortheil als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Mandelsäure, Phenylchloroessigsäure und Phenylessigsäure benutzt werden kann. Mit dem doppelten Volum bei 0° gesättigter Salzsäure 2 Stunden auf 130—140° erhitzt, liefert nämlich das Nitril direkt und quantitativ Phenylchloroessigsäure, die durch Kochen mit kohlensaurer oder kaustischen Alkalien in Mandelsäure und durch Behandlung in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub in der Kälte unter beträchtlicher Temperaturerhöhung in Phenylessigsäure verwandelt wird. Der Vorgang, durch welchen die letztere aus dem Bittermandelöl entsteht, verläuft in den folgenden Stadien:



Bei dem niedrigen Preise, zu welchem jetzt das Bittermandelöl auf den Markt kommt, eignet sich diese Methode für die Darstellung von Phenyllessigsäure und ist bei dem glatten Verlauf aller Reaktionen der umständlicheren Gewinnung aus Benzylchlorid vorzuziehen.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate tritt der Vortheil, den die Anwendung von nascirender Blausäure nach der Methode von Wislicenus und Urech vor der gewöhnlichen Darstellungsweise von Cyanhydrinen voraus hat, klar hervor. Diese Beobachtung hat seitdem auch in anderer Richtung zu erfreulichen Resultaten geführt, indem es Herrn C. Böttinger¹⁾ im hiesigen Laboratorium gelang, durch Einwirkung von nascirender Blausäure auf Brenztraubensäure das halbe Nitril der Methyltartronsäure darzustellen.

Endlich fand ich, dass sich nascirende Blausäure sehr leicht an Phenylglyoxyssäure anlagert, wodurch die Darstellung der Phenyltartronsäure und der Phenylmalonsäure möglich wird.

Es empfiehlt sich daher, in allen den Fällen, wo man nicht im Stande war, die Blausäure an Aldehyd- oder Ketongruppen anzulagern, diesen Versuch nach der schönen Methode von Wislicenus und Urech zu wiederholen.

München, 31. Januar 1881.

51. Dr. Knublauch: Ueber die Leuchtkraft des Benzols, Toluols, Aethylens und Aethyläthers.

(Chemiker der städtischen Gas- und Wasserwerke. Cöln.)

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die ausführliche Arbeit²⁾ hier wieder zu geben, gestattet der Raum nicht; es mag daher nur ein kurzer Auszug hier Platz finden.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden angestellt, um näheren Aufschluss zu erhalten über den Werth der „Lichtgeber“ der Leuchtgase, also namentlich des Benzols, Toluols und Aethylens. Der Aether wurde in die Untersuchung mit hinein gezogen, um für die

¹⁾ Diese Berichte XIV, 87.

²⁾ Journal für Gasbereitung und Wasserversorgung 1879, 652 und 1880, 258, 274.