

so folgt aus diesen Betrachtungen dieselbe Annahme für die Anisilsäure und das Dimethyldioxybenzophenon selbst.

Die weiteren Schlüsse, welche sich hieraus für die Stellung der Hydroxylgruppen im Aurin, und der Amidgruppen im Rosanilin ergeben, sind bereits von E. und O. Fischer ¹⁾ vor Kurzem hervorgehoben worden.

65. K. Kraut u. G. Merling: Additionsprodukte der Atropasäure.

(Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Hannover.)

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Untersuchungen von A. Spiegel²⁾ über die Synthese der Tropasäure aus Acetophenon, welche durch das letzte, am 14. Februar ausgegebene Heft dieser Berichte bekannt geworden sind, veranlassen uns zu einer vorläufigen Mittheilung über von uns ausgeführte Versuche, die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure auf Atropasäure betreffend.

Vor nahezu 13 Jahren hat einer von uns³⁾ durch Erhitzen von Atropasäure mit rauchender Salzsäure auf 137⁰ eine chlorhaltige Säure erhalten, die durch Kochen mit kohlen saurem Kali zerlegt wurde.

Aus der alkalischen, Chlorkalium haltenden Lösung schieden Mineralsäuren eine in Aether und in Benzol völlig lösliche Säure, welche bei anhaltendem Kochen mit Wasser langsam zu Isatropasäure erstarrte. Diese Erscheinung wurde so gedeutet, dass man annahm, es sei zuerst ein Additionsprodukt von Salzsäure zu Atropasäure gebildet, welches dann unter vorausgehender Bildung von unbekanntem, intermediären Produkten Isatropasäure erzeugt habe.

Die Thatsache, dass Atropasäure Wasserstoffsäuren, wenigstens Bromwasserstoffsäure zu addiren vermag, ist durch Fittig⁴⁾ zehn Jahre später genügend erwiesen, ebenso auch, dass unter den Umwandlungsprodukten, welche das Additionsprodukt mit kohlen saurem Alkali liefert, nur eine Spur Atropasäure sich findet. Aber trotzdem glaubt Fittig zu wissen, dass Kraut die bei seinem Versuche eingetretenen Erscheinungen „durchaus missverstanden“ habe, seine in Aether und Benzol lösliche Säure sei unveränderte oder regenerirte Atropasäure gewesen und durch das Kochen mit Wasser in Isatropa-

¹⁾ Diese Berichte XII, 2206.

²⁾ Diese Berichte XIV, 235.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 243.

⁴⁾ Dasselbst 195, 150.

saure übergeführt worden. Diese Fiktion Fittig's ist um so auffallender, als er selbst über den Process, durch welchen Atropasäure in Isatropasäure verwandelt wird, nur anzugeben vermag, dass er ein sehr merkwürdiger sei¹⁾, eine Thatsache, die freilich von uns nicht im Mindesten bestritten werden soll.

Wir haben jetzt gefunden, 1) dass die Atropasäure bei gewöhnlicher Temperatur und vollständiger bei 100° 1 Molekül Chlorwasserstoff addirt und dabei eine wohl charakterisirte Chlorhydratropasäure erzeugt, welche beim Kochen mit kohlen saurem Alkali als Hauptprodukt Tropasäure bildet, also einerlei ist mit der von Spiegel aus Acetophenon dargestellten Säure; 2) dass beim Erhitzen von Atropasäure mit Salzsäure auf 140° die anfangs gebildete Chlorhydratropasäure theilweise wieder zerstört wird, ohne Atropasäure zu regeneriren.

Wie früher²⁾ beschrieben wurde, findet man das Reaktionsprodukt als halbflüssige, amorphe Masse am Boden des Glasrohrs ausgeschieden und erhält durch Kochen mit kohlen saurem Alkali und nachheriges Ansäuern einen zusammenklebenden Niederschlag, der an kochendes Wasser keine Atropasäure abgiebt. Er zeigt die Eigenschaften der mit Atropasäure isomeren amorphen Säure, welche Kraut³⁾ früher durch Erhitzen von Atropin mit Salzsäure auf 100° erhielt und ist wohl einerlei mit dem später von Ladenburg⁴⁾ als Tropic beschriebenen Körper. Wir hoffen durch weitere Untersuchung dieser Produkte den Schlüssel zu den bei Umwandlung von Atropasäure in Isatropasäure vor sich gehenden Reaktionen zu finden.

Wir haben 3) festgestellt, dass Atropasäure bei 100° mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Berührung eine von der Fittig'schen verschiedene Bromhydratropasäure bildet, welche wie Chlorhydratropasäure, mag diese bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur dargestellt sein, mit kohlen saurem Alkali Tropasäure erzeugt. Dabei treten auch kleine Mengen Styrol auf, ebenso wie bei der gleichen Zersetzung der Hydrochloratropasäure durch Alkalien oder durch Ammoniak. Dass unsere Bromhydratropasäure denselben Schmelzpunkt wie Fittig's Säure zeigt, dass sie mit Ammoniak in eine Amidosäure übergeht, welche ebenfalls wie Fittig's Amidohydratropasäure bei 169—170° schmilzt, kann als eine Zufälligkeit gedeutet werden. Aber wahrscheinlicher gehen hier Umlagerungen vor sich. Welcher Art dieselben sind, wird sich entscheiden, wenn man die geschmolzenen Bromhydratropasäuren der Einwirkung des kohlen sauren Alkalis unterwirft, und wenn man aus der oder den Amidohydratropasäuren

1) Diese Berichte XII, 1742.

2) Ann. Chem. Pharm. 148, 243.

3) Dasselbst 148, 241.

4) Diese Berichte XII, 947.

durch salpetrige Säure die Oxysäure regenerirt, eine Arbeit, mit welcher wir beschäftigt sind.

Es mag endlich noch bemerkt werden, dass auch die Zimmtsäure, entgegen den früheren Beobachtungen¹⁾ Salzsäure zu addiren vermag. Es soll hier untersucht werden, ob die bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Chlor- und Bromhydrozimmtsäuren dieselben oder verschiedene Phenylmilchsäuren und Amidosäuren liefern.

Hannover, den 18. Februar 1881.

66. M. Ballo: Ueber die Oxydationsprodukte des Camphers.

[Vorgetragen in d. ung. Akad. d. Wissenschaften am 14. Februar.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

In diesen Berichten (Bd. XII, 1597) habe ich angegeben, dass bei der Oxydation des Camphers mittelst des Chromsäuregemisches, neben Kohlensäure und Essigsäure, auch Adipinsäure und syrupförmige, nicht weiter untersuchte Säuren entstehen. Hr. J. Kachler äusserte sich nun dahin (diese Berichte XIII, 487), dass die von mir erhaltene Adipinsäure nichts Anderes als seine Hydrooxycamphoronensäure sei.

Hr. Kachler selbst hat auf die gleiche Zusammensetzung beider Säuren hingewiesen. Die Unterschiede zwischen der Adipinsäure, wie sie im Neuen Handwörterbuch I, 66, und der Hydrooxycamphoronensäure, wie sie in Hrn. Kachler's Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 191, 143) beschrieben ist, beziehen sich auf den Schmelzpunkt der Säuren und der sauren Ammoniumsalze desselben, sowie auf ihre Basicität.

Bezüglich des Schmelzpunktes meiner Säure muss ich meine früheren Angaben unbedingt aufrechterhalten. Hr. Kachler giebt an, „er habe sich überzeugt“, dass der niedrige Schmelzpunkt meiner Säure von anhängender Mutterlauge herrühre. Ich habe meine von den ersten Versuchen stammende Säure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und den Schmelzpunkt stets zu 148^o gefunden. Die Säure von anderen Darstellungen zeigte stets diesen Schmelzpunkt. Es wurde zur Temperaturmessung ein genaues Kapeller'sches Instrument benutzt. Allerdings beobachtete ich, dass grössere Krystalle zunächst einen nur 2—3^o höheren Schmelzpunkt zeigten, allein so wie die Substanz nach dem Erstarren nochmals geschmolzen wurde, so sank der Schmelzpunkt wiederum auf 148^o herab. Den höheren Schmelzpunkt verursachte offenbar die zwischen dem Krystall und dem Quecksilber befindliche Luftschicht.

¹⁾ Erlenmeyer, diese Berichte XII, 1608.