

Die beschriebene Zersetzung verläuft also der Gleichung entsprechend:



Das Pirylen gedenke ich später einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

199. A. Ladenburg: Ueber einige Tropoëine.

(Eingegangen am 29. April.)

1. Nitrotropoëin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO} \cdot \text{NO}_2$. Unter den Produkten, die ich bei meinen Oxydationsversuchen des Tropins erhalten habe, ist eins, das ich heute schon beschreiben will; das Nitrotropoëin, oder vielleicht besser Nitryltropoëin, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Tropin gewonnen wird.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am besten beim Erwärmen von 1 Theil Tropin mit 6 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.25 auf dem Wasserbad. Es ist zweckmässig, nur in Portionen von etwa 2 g zu arbeiten. Die Reaktion wird zuweilen sehr heftig und muss durch Eintauchen in kaltes Wasser gemässigt werden. Sobald die Einwirkung zu Ende und die Flüssigkeit erkaltet ist, wird mit kohlensaurem Kali übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Diesem wird dann die Base durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure krystallinische, schwer lösliche Niederschläge.

Das Pikrat erinnert im Aussehen an Salmiakkrystalle.

Das Golddoppelsalz bildet kleine Krystalle, die beim Umkrystallisiren leicht reducirt werden und daher nicht der Analyse unterworfen wurden.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in hübschen Nadeln von der Zusammensetzung: $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$.

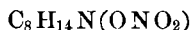
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	24.6	24.78	24.9 pCt.
C	25.02	24.88	24.6 »
H	4.31	4.30	3.88 »
N	7.55	—	7.17 »

Wird die oben erwähnte ätherische Lösung der Base von Aether befreit, so hinterbleibt ein Oel, das im Exsiccator allmählich zu hübschen Krystallen erstarrt. Diese schmelzen zwischen 48° und 61° und wurden, da keine geeignete Methode zur Reinigung bisher gefunden

wurde, noch nicht analysirt. Die Base destillirt unter schwacher Zersetzung und ohne Entwicklung von salpetriger Säure. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. löslich und krystallisirt daraus beim Stehen nicht wieder aus. Die Base reagirt stark alkalisch. Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als Syrup, es ist ungemein leicht löslich. Das Jodhydrat krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in gut ausgebildeten Prismen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_8H_{14}N_2O_3$, HJ
C	31.01	30.61 pCt.
H	4.97	4.79 »

Die Aufklärung der Natur dieser Base machte mir zunächst Schwierigkeiten, doch glaube ich jetzt die Formel



als definitiven Ausdruck ihrer Constitution geben zu sollen, d. h. die Base als einen Salpeteräther des Tropins ansehen zu dürfen. Ich stütze mich dabei hauptsächlich auf folgende Reaktionen: Wird die Base mit Kali gekocht, so bildet sich salpetersaures Kali, was sowohl durch die Diphenylaminreaktion nachgewiesen, als auch nach dem Kochen mit Zinkstaub und Ansäuern durch Jodkaliumstärke erkannt werden konnte.

Neben Nitrotrapein bildet sich bei der Behandlung von Tropin mit Salpetersäure Oxalsäure.

Schliesslich erwähne ich, dass das von Fritsche entdeckte Nitroharmalin (Jahresbericht 1853, 478) wahrscheinlich dem Nitrotrapein ähnlich constituirt ist, so dass also auch das Harmalin zu den Alkalinen gehört.

2. Phenylacettropoïn $C_8H_{14}NO(C_8H_7O)$ von Hrn. Roth dargestellt und untersucht¹⁾.

Das salzsaure Salz dieser Base entsteht bei längerer Einwirkung von sehr verdünnter Salzsäure auf phenyllessigsäures Tropin auf dem Wasserbad.

Aus dem Chlorhydrat erhält man durch Uebersättigen mit Kaliumcarbonat und Schütteln mit Chloroform, nach Entfernung des letzteren die Base als Oel, auf deren Reinigung zunächst verzichtet wurde. Sie ist durch folgende krystallinische Salze charakterisirt:

Das Bromhydrat, $C_{16}H_{21}NO_2, HBr$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in dünnen Prismen. Es ist hygroskopisch.

	Gefunden	Berechnet
Br	23.37	23.58 pCt.

¹⁾ Dr. Meyer hatte schon früher einige Versuche über diese Verbindung gemacht.

Das Sulfat $(C_{16}H_{21}NO_2)_2H_2SO_4$ ist auch in Wasser leicht löslich und krystallisirt in schönen Tafeln.

	Gefunden		Berechnet
H_2SO_4	15.18		15.09 pCt.

Das Platindoppelsalz $(C_{16}H_{21}NO_2HCl)_2PtCl_4$ ist in Wasser schwer löslich und wird beim Umkrystallisiren in dicken, rothgelben Prismen gewonnen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	20.47	20.55	20.97 pCt.
C	41.66	—	41.43 »
H	4.97	—	4.74 »

Das Golddoppelsalz $C_{16}H_{21}NO_2HClAuCl_3$ ist in Wasser schwer löslich und wird beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelben, glänzenden Blättchen gewonnen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Au	32.74	—	32.82 pCt.
C	32.61	32.16	32.11 »
H	3.21	3.17	3.68 »

3. Atrolactyltrophein oder Pseudoatropin $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}NOC_9H_9O_2$ von Hrn. C. F. Roth dargestellt und untersucht.

Die Base wurde in ähnlicher Weise erhalten und abgeschieden wie das Phenylacet tropein. Der Chloroformrückstand erstarrt bald krystallinisch. Durch Auflösen in wenig Alkohol und Eingiessen in Wasser wurde die Base gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 121° . Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	70.84	70.58 pCt.
H	8.14	7.95 »

Das Pseudoatropin bildet ein in Wasser schwer lösliches, in Tafeln krystallisirendes Golddoppelsalz $C_{17}H_{23}NO_3HAuCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Au	31.31	31.39 pCt.

Ferner bildet sie ein schwer lösliches Pikrat, welches ölig ausfällt, aber bald zu gelben Tafeln erstarrt.

Die anderen Salze sind leicht löslich und nur schwierig zur Krystallisation zu bringen. Die mydriatischen Wirkungen des Pseudoatropins sind denen des Atropin durchaus analog. Ein Tropfen einer 1procentigen Lösung eines Salzes ins Auge gebracht bewirkt nach 12 Minuten Maximalerweiterung der Pupille und vollständige Lähmung der Accomodation, welche mehrere Tage andauerte.