

in Anspruch nimmt, so schickt man durch das jetzt stärker erhitzte Verbrennungsrohr ungefähr 20 Minuten lang einen starken Strom trockner Kohlensäure, lässt im Kohlensäurestrom erkalten und bewahrt das reducirte Kupfer in der gut verschlossenen Verbrennungsröhre zum Gebrauche auf.

Ein auf diese Weise reducirtes Kupfer ist rein metallisch und frei von Wasserstoff. Man braucht es vor der Benutzung nicht von neuem zu erwärmen, wenn es vor nicht zu langer Zeit dargestellt und gut verschlossen aufbewahrt wurde.

Ich habe die Ameisensäure durch eine andere Flüssigkeit von niedrigerem Siedepunkt zu ersetzen versucht. Von den mir zu Gebote stehenden Körpern erwies sich aber keiner so wirksam als die Ameisensäure.

Erlangen, 27. Mai 1882.

229. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

IV. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Mai.)

In meiner letzten Mittheilung ¹⁾ findet sich ein kleiner Irrthum, den ich zunächst berichtigen will. Es hatte sich nämlich in die Berechnung der Analyse des Dibrommethylpyridins ein Fehler eingeschlichen, den ich erst nach der Veröffentlichung bemerkt habe. Die richtigen Resultate der Analyse gebe ich in folgendem:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5Br_2N$
C	27.66	28.68 pCt.
H	1.96	2.00 »
N	5.32	5.5 »

Das daraus dargestellte Platinsalz gab bei der Analyse 21.7 pCt. Platin, während die Formel $(C_6H_5Br_2N)_2PtCl_6H_2$ 21.37 pCt. Platin verlangt.

Daraus geht hervor, dass ich kein ganz reines Dibrommethylpyridin in Händen hatte, sondern dass dasselbe mit einer kohlenstoff- und wasserstoffärmeren Verbindung gemengt war. Diese letztere musste, da das Ganze durchaus den Eindruck eines einheitlichen Produkts machte, dem Dibrommethylpyridin sehr nahe stehen, und dies führte mich zur Vermuthung, in dem analysirten Präparat sei neben Dibrommethylpyridin das diesem so frappant gleichende Dibrompyridin enthalten gewesen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1028.

Es erschien nun für die mir vorliegende Frage nach der Constitution des Tropins von Wichtigkeit, womöglich reines Dibrompyridin aus dem Tropicidin zu erhalten, da hierdurch die letzten Zweifel, die noch über den Zusammenhang des Tropins mit dem Pyridin bleiben konnten, schwinden mussten.

Ich habe daher die Zerlegung des Tropicidins durch Brom einem weiteren Studium unterworfen und zwar musste ich mir sagen, dass durch Anwendung grösserer Mengen von Brom eventuell auch die Methylgruppe des Dibrommethylpyridins aus dem Molekül abgespalten werden würde. Ich hatte nun meine früheren Versuche zumeist unter Anwendung von etwa 3 Molekülen Brom auf ein Molekül Tropicidin ausgeführt, und zwar weil die ersten Röhren, die auf 5 Moleküle Brom 1 Molekül Tropicidin enthielten, ein sehr mangelhaftes Resultat ergeben hatten.

Ich steigerte nun die Brommenge auf 4 Moleküle und fand, dass selbst diese bei mehrstündigem Erhitzen auf 165° mit einem Molekül trockenem bromwasserstoffsauerm Tropicidin vollständig verbraucht wurde. Die Verarbeitung des Produkts geschah wie früher, und es wurde neben Aethylenbromür wieder ein krystallinischer Körper erhalten, der mit Aether aufgenommen wurde und nach dem Verdunsten desselben in hübschen Nadeln zurückblieb. Diese wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und schmolzen dann sehr scharf zwischen 108° und 109° , also wenig höher als früher. Die Analyse ergab jetzt:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_5H_3Br_2N$	$C_6H_5Br_2N$
C	26.10	25.32	28.68 pCt.
H	1.96	1.26	2.00 »

Daraus geht hervor, dass meine Vermuthung der Sachlage entsprach und dass bei Anwendung eines Bromüberschusses reines Dibrompyridin zu erwarten stand.

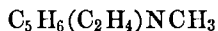
Ich liess daher jetzt 5 Moleküle besonders getrocknetes Brom auf 1 Molekül trocknes Tropicidinbromhydrat einwirken und zwar auch wieder bei einer Temperatur von 165° , welche vollständig hinreicht, alles Brom in Reaktion zu bringen. Bei der Destillation im Dampfstrom wurden ansehnliche Mengen von Aethylenbromür (Dampflichte auf $H = 2$ berechnet 187, gefunden 183) und etwa 1.3 g des krystallinischen Körpers (aus 8 g Tropicidin) gewonnen. Der letztere hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers in schönen weissen Nadeln. Da dieselben eventuell noch immer kleine Mengen der Methylverbindung enthalten konnten, so wurden sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt, was bei der sehr verschiedenen Löslichkeit in heissem und kaltem Alkohol auch ohne grossen Verlust möglich war. So wurde die Verbindung in blendend weissen, langen, breiten, flachen Prismen erhalten, die nach dem Trocknen stark glänzend wurden.

(Nach Hofmann krystallisirt das Dibrompyridin aus Alkohol oft in langen Bändern. Das von mir aus Piperidin dargestellte Dibrompyridin krystallisirte in feinen Prismen und breiten Blättern.) Der Schmelzpunkt lag jetzt bei 110.5° (Hofmann giebt 109° — 110° an) und die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3Br_2N$
C	25.65	25.32 pCt.
H	1.62	1.26 »
N	5.81	5.9 »
Br	68.01	67.52 »

Diese Verbindung wurde auch in ihren übrigen Eigenschaften mit dem Dibrompyridin verglichen und damit übereinstimmend gefunden. Sie wird, wie dieses, weder durch siedende Lösung von Kaliumpermanganat, noch beim Kochen mit rauchender Salpetersäure verändert, sie giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, aus der sie durch Wasser wieder ausfällt, sie sublimirt ausserordentlich leicht in sehr hübschen Nadeln, löst sich in kaltem Wasser so gut wie nicht und nur wenig in kaltem Alkohol, ist dagegen in kochendem Alkohol und in Aether leicht löslich. In concentrirter Salzsäure löst sie sich sehr leicht und wird durch Wasser wieder in Nadeln ausgefällt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid beim Verdunsten ein in hübschen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz, das ich im Aussehen ganz übereinstimmend gefunden habe mit dem Platinsalz von Dibrompyridin aus Piperidin.

Es kann also an der Identität des aus Tropicidin gewonnenen Körpers mit Dibrompyridin kein Zweifel sein. Da nun auch gleichzeitig Aethylenbromür auftritt, so ist dadurch erwiesen, wie ich auch in meiner letzten Mittheilung bereits darthat, dass das Tropicidin: Aethylenhydromethylpyridin



ist. Dadurch hat die Vermuthung, die ich schon vor 3 Jahren in meiner ersten Abhandlung über einen Zusammenhang zwischen Collidin und Tropicidin ausgesprochen habe, eine gewisse Bestätigung gefunden, und es bleibt mir als Abschluss meiner Arbeiten über Atropin noch die Synthese des Tropins aus Pyridin oder Piperidin übrig.

Die Erfolge, welche die Einwirkung des Brom auf Tropicidin hatten, veranlassten mich, auch das Coniin, welches nach Hofmann als ein Homologes des Piperidin aufgefasst werden kann, in ähnlicher Weise zu zerlegen. Es ist mir aber bisher nicht gelungen, daraus Dibrompyridin abzuspalten, obgleich ich den Versuch schon mehrfach variirt habe. Ich will übrigens bemerken, dass ich diese Versuche noch weiter verfolge.