

Immerhin glaube ich behaupten zu sollen, dass auch das Conydrin zu den Alkinen gehört, da es der hier beschriebenen synthetischen Base so nahe steht. Wie sehr dies der Fall ist, zeigt die Thatsache, dass das α -Pipicolylmethylalkin, das man nach der Destillation in Form eines syrupösen Oels erhält, sofort erstarrt, falls man einen Krystalsplitter von Conydrin hineinfallen lässt.

Meiner Ansicht nach würde daher das Conydrin entweder α -Lupepidylalkin, $C_3H_9(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH)NH$ oder α -Piperidyläthylalkin, $C_3H_9CHOH \cdot CH_2CH_3NH$ sein müssen, wenn nicht die oben ausgesprochene Hypothese einer physikalischen Isomerie sich bestätigen sollte.

Das α -Lupetidylalkin lässt sich aber voraussichtlich nach der hier beschriebenen Methode gewinnen, nämlich durch Vereinigung von α -Picolin mit Aethylenoxyd, wie denn überhaupt eine Ausdehnung dieser Reaction nach den verschiedensten Richtungen versucht werden soll.

So soll auch die Einwirkung von Ketonen und Ketonsäureäthern auf Pyridinbasen studirt werden, ferner auch die Anwendbarkeit dieser Reaction in der Chinolinreihe u. s. w.

Schliesslich ist es mir Bedürfniss, meinen Assistenten Dr. Bau-rath, Dr. Hensel und Dr. Plath, die mich bei diesen Versuchen eifrigst unterstützt haben, meinen besten Dank auszusprechen.

467. A. Ladenburg und Chr. Hundt:
Ueber die Darstellung optisch activer Tropasäure und optisch
activer Atropine.

[Mitgetheilt von Hrn. A. Ladenburg.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die von mir vor etwa Jahresfrist angekündigten Versuche über die Herstellung optisch activer Atropine sind jetzt wenigstens theilweise, gemeinschaftlich mit stud. Hundt ausgeführt worden, und ich will hier darüber kurz berichten.

Nachdem verschiedene Anläufe, das Atropin selbst durch Verwandlung in Salze oder durch Pilze zu spalten erfolglos geblieben waren, versuchten wir eine Spaltung der Tropasäure. Die Versetzung des Ammoniaksalzes derselben in verdünnter wässriger Lösung bei Gegenwart anorganischer Nährsalze mit Spuren von *Penicillium glaucum* erschien Anfangs erfolgreich, doch als nach 6 Wochen der Ver-

sich unterbrochen wurde, war die Tropasäure wie bei Beginn optisch wirkungslos.

Auch der tropasaure Kalk, der nach der Beschreibung, welche Kraut davon gegeben hat, die Möglichkeit einer Spaltung zulies, ergab vorläufig keinerlei befriedigende Resultate.

Solche wurden erst erhalten, als das tropasaure Chinin näher untersucht wurde. Dasselbe wurde durch Zusatz von einer verdünnten wässrig alkoholischen Chininlösung zu einer heissen wässrigen Lösung von reiner Tropasäure (Schmp. 116—118°) erhalten, und zwar so, dass auf 1 Mol. Chinin 1 Mol. Tropasäure verwendet wurde: das Gemisch reagirte neutral und ward auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten wurde dann eine reichliche Menge mattweisser Krystalle erhalten, während die Mutterlauge bei mässigem Eindampfen selbst in der Kälte nichts abschied, bei sehr starker Concentration aber beim Erkalten ein Oel ausfiel, das nach und nach zu harten, glasglänzenden Krystallen erstarrte. Schon darnach erschien es sehr wahrscheinlich, dass eine Spaltung der Tropasäure erreicht worden war, und sehr bald zeigte es sich, dass das in verdünntem Alkohol wesentlich schwerer lösliche Salz der Rechtstropasäure zugehörte, während das leicht lösliche Salz linkstropasaures Chinin war. Es handelte sich also jetzt nur noch um die Reindarstellung.

Es wurden daher die Salze je bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt, der bei der Rechtsmodification bei 186—187° gefunden wurde, während das linkstropasaure Chinin schliesslich bei 178° schmolz, so dass event. das letztere noch nicht im Zustande chemischer Reinheit erhalten worden ist. Die beiden Salze haben verschiedenes Aussehen: während die Rechtskrystalle mattweiss sind und keine scharfen Flächen haben, bildet das linkstropasaure Chinin glasglänzende, gut ausgebildete Krystalle.

Die aus dem ersteren Salz dargestellte Rechtstropasäure krystallisirt aus Aether beim Verdunsten in harten, glashellen Prismen, aus heissem Wasser beim Erkalten in glashellen Blättern. Sie schmilzt bei 127—128° und zeigte ein Drehungsvermögen von 71.4° nach rechts als Mittel aus Versuchen in verschieden concentrirten Lösungen.

Die Linkstropasäure, die offenbar noch nicht rein erhalten worden ist, zeigte den Schmelzpunkt 123° und eine Linksdrehung von 65.15°.

Diese beiden Tropasäuren wurden nun nach dem von mir gefundenen Verfahren¹⁾ durch Behandlung mit Tropin und Tropasäure auf dem Wasserbade in Atropine verwandelt. Aus der Rechtstropasäure wurde so eine ölige Base gewonnen, die erst allmählich krystallisirte, aber durch Atropin nicht zum Erstarren zu bringen war. Be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 274.

hufs Reinigung ward die Base in heissem Alkohol gelöst und in die 5fache Menge Wasser gegossen. So wurden weisse glänzende Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei $110-111^{\circ}$ liegt. Die Base ist optisch activ und zeigt in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen von $+10^{\circ}$.

Das Golddoppelsalz derselben fällt ölig aus, krystallisirt aber allmählich zu glanzlosen, tief gelben Krystallen. Das Salz scheint in heissem Wasser schwerer löslich zu sein als Atropingold und schmilzt bei $146-147^{\circ}$ (Atropingold bei 134°).

Das Linksatropin wurde als krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 111° erhalten. Das Drehungsvermögen haben wir noch nicht genau festgestellt. Das Goldsalz bildet glänzende Krystallschuppen, welche dem Hyoscyamingold ähnlich sehen, aber schon bei 146° schmelzen, während der Schmelzpunkt des letzteren bei 159° liegt.

Das hier dargestellte Linksatropin ist daher dem Hyoscyamin ziemlich ähnlich, aber doch noch verschieden davon. Es erklärt sich dies daraus, dass im Hyoscyamin 2 wirksame asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind (vergl. Ladenburg, diese Ber. XXI, 3065), während in der hier beschriebenen synthetischen Base nur eines der beiden Kohlenstoffatome wirksam ist. Es wird also zur Synthese des Hyoscyamins nöthig werden, auch das Tropin zu spalten, um dann, von Linkstropin und Linkstropasäure ausgehend, dasselbe darzustellen.

Auch derartige Versuche beabsichtige ich demnächst anzustellen.

468. E. Baumann und E. Fromm: Ueber Thioderivate der Ketone.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Grodzki.)

In einer früheren Abhandlung wurde gezeigt¹⁾, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aceton bei Gegenwart von Condensationsmitteln als Hauptproduct Trithioacetone $C_9H_{18}S_3$ und in geringerer Menge eine nicht flüchtige gut krystallisirende Verbindung $C_{15}H_{28}S_4$ gebildet wird, welche wir Tetrathioacetone genannt haben.

Unmittelbar nach jener Publikation theilte Hr. Dr. Benno Jaffé dem Einen von uns mit, dass er denselben Gegenstand untersucht und in der Hauptsache dieselben Resultate erhalten habe. Hr. Dr. Jaffé hatte

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1035.