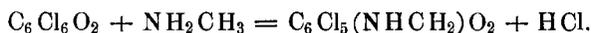
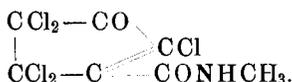


Die Einwirkung von Methylamin verläuft empirisch in derselben Weise, wie die des Anilin, also nach der Gleichung:



Die entstehende Verbindung hat aber ganz andere Eigenschaften als die Anilinverbindung, sie ist farblos und giebt mit Natronlauge kein Pyridonderivat. Wahrscheinlich bewirkt Methylamin direct Spaltung des Sechsrings, wodurch ein Derivat: $\text{CCl}_2\text{H} - \text{CCl}_2 - \text{CO} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CONHCH}_3$ entstehen muss, dieses verliert Salzsäure und giebt: $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CO} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CO} - \text{NHCH}_3$, oder falls wieder Ringschliessung stattfindet



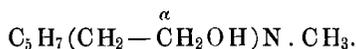
An ausreichenden Beweisen für die eine oder die andere von diesen Formeln fehlt es zur Zeit noch.

192. Alfred Einhorn: Ueber die Beziehungen des Cocaïns zum Atropin.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Dem basischen Spaltungsproducte des Atropins, dem Tropin, hat Ladenburg¹⁾ auf Grund seiner eingehenden Studien die folgende Formel gegeben:



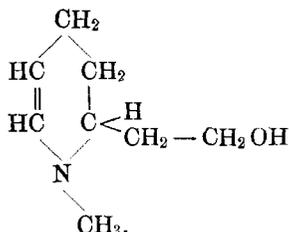
Dieselbe soll die Thatsache zum Ausdruck bringen, dass das Tropin als ein am Stickstoff methylirtes, tetrahydrirtes Pyridin aufzufassen ist, in welchem ein in der α -Stellung befindliches Wasserstoffatom durch die Oxyäthylgruppe ersetzt ist. Ueber den chemischen Ort der Lücke oder der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome geben, wie Ladenburg²⁾ auch besonders hervorhebt, die bisherigen Untersuchungen des Tropins noch keinen Aufschluss. Dessen ungeachtet ertheilt Buchka³⁾ dem Tropin folgende willkürliche Constitutions-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 149; diese Berichte XX, 1648; XXII, 2587.

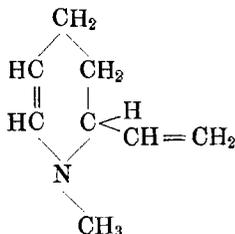
²⁾ Diese Berichte XX, 1648.

³⁾ Buchka, die Chemie des Pyridins und seiner Derivate S. 167 u. f.

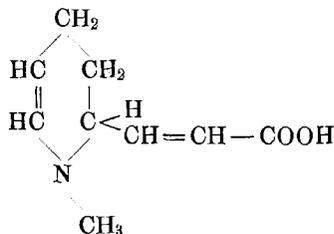
formel, bei deren Aufstellung derselbe jedoch ausdrücklich hervorhebt, dass es unbestimmt sei, ob die Wasserstoffatome sich so an den Pyridinkern angelagert haben, dass das α -, β - und γ -Kohlenstoffatom reducirt worden sind.



Wenn diese Formel, für deren Richtigkeit zureichende Gründe bisher also noch nicht beigebracht worden sind, den Thatsachen wirklich entsprechen sollte, so würde das Tropin in der nächsten Beziehung zu dem basischen Spaltungsproducte des Cocaïns, dem Egonin, stehen. Diese verwandtschaftlichen Verhältnisse dürften sich am deutlichsten zu erkennen geben in den Formeln ihrer wasserärmeren Spaltungsproducte, dem Tropicin und Anhydroegonin, welch' letzteres alsdann aufzufassen wäre als eine Carbonsäure des Tropicins:



Tropicin.



Anhydroegonin.

Ueber die Richtigkeit dieser Anschauung kann allein das Experiment entscheiden. Gelingt es, eine dieser Basen in die andere überzuführen, so ist damit nicht nur der Beweis geliefert, dass die hier vermutheten verwandtschaftlichen Beziehungen wirklich bestehen, sondern es ist damit auch zugleich — wenn ich mich so ausdrücken darf — die Probe gemacht auf die Stichhaltigkeit der Schlüsse, welche Ladenburg aus seinen langjährigen Atropinarbeiten und ich aus meinen Untersuchungen über das Cocaïn gezogen haben.

Es ist nun in der That geglückt, einen Uebergang aus der Cocaïnreihe in die Atropinreihe aufzufinden, nämlich das Anhydroegonin durch Abspalten von Kohlensäure direct in Tropicin überzuführen.

Wenn man Anhydroegonin mit concentrirter Salzsäure 8 Stunden lang auf circa 280° erhitzt, so entstehen, wie ich¹⁾ schon früher be-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1363.

schrieben habe, eine Reihe hydrirter Pyridinbasen, von denen die eine ein bei 212° schmelzendes Goldsalz giebt. Gegen die einheitliche Natur dieses Salzes liessen sich bei der mikroskopischen Untersuchung, welche Hr. Professor Arzruni früher auf meine Veranlassung zu übernehmen die Güte hatte, keine Bedenken erheben und die damals erhaltenen Analysenresultate führten in Folge dessen dazu, der dem Goldsalz zu Grunde liegenden Base die empirische Formel $C_7H_{13}N$ zu geben und sie als ein am Stickstoff methylirtes tetrahydrirtes Picolin aufzufassen. Gründe speculativer Art über die Beziehungen, welche etwa zwischen dem Atropin und Cocain obwalten könnten, haben mich veranlasst, meine diesbezüglichen früheren Arbeiten, die leider durch andere Untersuchungen eine unliebsame Unterbrechung erfahren mussten, jetzt weiter fortzusetzen, und da sich mir der schon früher gehegte Zweifel an der einheitlichen Natur des Goldsalzes wieder aufs neue aufdrängte, habe ich die Reste, die noch von der früheren Untersuchung übrig geblieben sind, Hrn. Professor O. Lehmann in Karlsruhe zugeschiedt mit der Bitte, das Salz nach seiner ausserordentlich scharfen Methode mikrokrystallographisch zu untersuchen. Dabei hat sich denn ergeben, wie aus den weiter unten mitgetheilten Angaben hervorgeht, dass das Goldsalz wirklich eine geringe Verunreinigung enthält, welche die Analysenresultate früher beeinträchtigt hat.

Schon in der erwähnten Abhandlung habe ich angegeben, dass sich zur Isolirung der Base zweckmässiger als das Goldsalz wohl das noch schwerer lösliche Pikrat eignen würde, was sich bei der jetzigen Untersuchung in der That bestätigt hat. Das Pikrat ist schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein. Scheidet man aus demselben jetzt die Base wieder ab, so lassen sich auch die übrigen Salze leicht vollständig rein erhalten, wie aus den folgenden Analysen der Salze der so gereinigten Base hervorgeht, die sämmtlich besser auf die Salze einer um 1 Kohlenstoffatom reicheren Base $C_8H_{13}N$ als auf die einer Base von der Zusammensetzung $C_7H_{13}N$ passen.

Pikrat.

0.2419 g Substanz gaben 0.4269 g Kohlensäure und 0.1038 g Wasser.		
	Berechnet	Gefunden
für $C_7H_{13}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$	für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_5 \cdot (NO_2)_3OH$	
C 45.88	47.75	48.13 pCt.
H 4.7	4.54	4.77 »

Platindoppelsalz.

0.1314 g Substanz gaben 0.1421 g Kohlensäure und 0.0545 g Wasser.		
	Berechnet	Gefunden
für $(C_7H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	für $(C_8H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	
C 26.56	29.31	29.42 pCt.
H 4.43	4.58	4.61 »

Golddoppelsalz.

0.1736 g Substanz gaben 0.1341 g Kohlensäure und 0.0466 g Wasser.

0.2362 g Substanz gaben 0.1006 g Gold.

0.2092 g Substanz gaben 0.0892 g Gold.

0.2515 g Substanz gaben 0.1073 g Gold.

	Berechnet für $C_7H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Berechnet für $C_8H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden		
C	18.67	20.77	21.06	—	— pCt.
H	3.11	3.02	2.98	—	— »
Au	43.56	42.48	42.58	42.64	42.67 »

Die empirische Formel $C_8H_{13}N$ kommt auch dem Tropidin zu; um nun die Frage entscheiden zu können, ob die vorliegende Base aus Anhydroecgonin wirklich Tropidin oder ein Isomeres desselben ist, habe ich aus Tropin Tropidin dargestellt, dieses in das Goldsalz, Platinsalz und Pikrat übergeführt und diese Präparate mit den entsprechenden Salzen der Base aus Anhydroecgonin krystallographisch untersuchen lassen, wobei sich die vollständige Identität der Verbindungen ergeben hat, wie aus den folgenden Mittheilungen des Hrn. Prof. Arzruni über die Pikrate und Platinsalze und des Hrn. Prof. O. Lehmann über die Goldsalze hervorgeht. Beiden Herren spreche ich für ihre freundlichen Bemühungen meinen besten Dank aus.

Pikrate.

In beiden Fällen langgezogene, stengelige Krystalle ohne Endigungen, flach nach einer Krystallfläche, senkrecht zu welcher und parallel der Längsausdehnung vollkommene Spaltbarkeit. In beiden Fällen Auslöschungen parallel und senkrecht zur Längsausdehnung, also die Krystalle entweder rhombisch oder monoklin. Ebene der optischen Axen anscheinend senkrecht zur Längsrichtung und zur Tafelfläche; Axenbild nicht sichtbar, sondern nur undeutliche Büschel.

Goldsalze.

Die beiden Goldsalze habe ich identisch befunden. Sie haben beide zwei enantiotrope¹⁾ Modificationen, welche bei einer unter dem Siedepunkt des Wassers liegenden Temperatur in einander übergehen können. Die bei höheren Temperaturen stabile Modification krystallisiert in regulären Würfeln, die bei niedrigen Temperaturen beständige in doppelbrechenden nadelförmigen Krystallen, welche dem rhombischen System angehören dürften.

Das aus Tropin hergestellte Goldsalz tritt bei Krystallisation aus heissem Wasser in schöneren Krystallen (grösseren Krystallskeletten) auf als das andere. Dieser Unterschied verschwindet aber

¹⁾ O. Lehmann, Molecularphysik I, 119.

bald bei wiederholtem Krystallisiren, indem sich offenbar (unter Ausscheidung eines feinen Goldniederschlags) ein Zersetzungsproduct bildet, welches den Habitus der Krystalle beeinflusst. Durch dieses nicht in Krystallen auftretende, jedenfalls nur in sehr geringer Menge vorhandene Zersetzungsproduct dürfte also das Goldsalz aus Anhydroecgonin verunreinigt sein.

Platinsalze.

Die Krystalle, mögen sie aus Tropidin oder aus Anhydroecgonin dargestellt sein, treten in je zwei Modificationen auf — einer rhombischen und einer monoklinen, was C. Bodewig für die aus Tropidin erhaltenen Krystalle bereits nachgewiesen hat ¹⁾. Die Untersuchung der Präparate zeigte, dass die correspondirenden Modificationen mit einander identisch sind.

Die rhombische scheint labil zu sein, denn schon bald nach der Ausscheidung trüben sich die Krystalle. Sie wandeln sich vielleicht in die stabile Modification um. Die langgestreckten Krystalle von der Farbe Radde 5 n—o (»Orange, erster Uebergang nach Gelb«) sind nach einer Fläche tafelig, häufig mehrfach treppenförmig geknickt und angespalten. An den wenigen durchsichtig gebliebenen Stellen erkennt man starke Lichtbrechung und eine der Längsausdehnung parallele Auslöschung, mit welcher auch die Ebene der optischen Axen zusammenfällt. Dies stimmt mit Bodewig's Angabe, dass die Ebene der optischen Axen in (010) liegt, überein. Weder zu Winkelmessungen noch zu genaueren Angaben über die optischen Eigenschaften eigneten sich die getrüben Krystalle.

Die monoklinen Krystalle von der Farbe Radde 2 m—n (»Zinnober, erster Uebergang nach Orange«) sind in beiden Präparaten sehr gut ausgebildet und entsprechen im Habitus vollkommen den von Bodewig gegebenen Abbildungen. Die aus Tropidin erhaltenen ähneln mehr der Fig. 27, die aus Anhydroecgonin — der Fig. 26.

Es wurden folgende Gestalten beobachtet:

c (001), a (100), r ($10\bar{1}$), m (110), l (011), nicht aber die von Bodewig gefundenen und durch Messung bestimmten o ($2\bar{1}\bar{1}$) und ω ($1\bar{1}\bar{1}$). Dagegen fand sich an einem der mir vorliegenden Krystalle (aus Tropidin) eine von Bodewig nicht erwähnte Gestalt d (101), welche demnach neu ist. Ueber l (011) ist zu bemerken, dass es nicht immer mit voller Anzahl von Flächen auftritt und häufig den Krystallen einen hemimorphen Habitus verleiht. Da aber die Flächen bald rechts, bald links ausgebildet sind, so ist auf diese Verzerrung kein Gewicht zu legen.

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie V, 566 ff. — Ich citire nicht die Ann. d. Chem., weil dort die Zeichnungen 3 und 5 verwechselt worden sind.

Die durch Messung an einer Reihe von Krystallen gewonnenen Werthe stimmen in beiden Fällen mit den von Bodewig berechneten befriedigend überein.

In der folgenden Tabelle bedeuten die hinter den gemessenen Werthen eingeklammert stehenden Zahlen die Anzahl der gemessenen gleichwerthigen Winkel. Die in letzter Spalte eingeklammerten Werthe sind von mir unter Zugrundelegung des von Bodewig aufgestellten Axenverhältnisses:

$$a : b : c = 1.8375 : 1 : 1.4623$$

und des Winkels $\beta = 82^\circ$ berechnet worden.

Die mit eckigen Klammern verbundenen Zeilen enthalten derselben Zone angehörende Werthe:

	Aus Tropicidin	Aus Anhydroecgonin	Berechnet
$r : a = 101 . 100$	$56^\circ 22' (4)$	$56^\circ 39' (2)$	$56^\circ 27'$
$a : d = 100 . 101$	$46^\circ 28' (1)$	—	$(46^\circ 39')$
$d : c = 101 . 001$	$35^\circ 16' (1)$	—	$(35^\circ 21')$
$a : c = 100 . 001$	$81^\circ 55' (6)$	$81^\circ 34' (2)$	$82^\circ 0'$
$c : r = 001 . \bar{1}01$	$41^\circ 48' (4)$	$41^\circ 46' (2)$	$41^\circ 33'$
$a : m = 100 . 110$	$61^\circ 14' (4)$	$61^\circ 19' (6)$	$61^\circ 13'$
$m : m = 110 . \bar{1}10$	$57^\circ 32' (2)$	$57^\circ 34' (4)$	$57^\circ 35'$
$r : m = 10\bar{1} . 110$	$74^\circ 0' (3)$	$74^\circ 49' (3)$	$74^\circ 37'$
$m : l = 110 . 011$	$40^\circ 10' (1)$	$40^\circ 33' (1)$	$40^\circ 37'$
$l : r = 011 . \bar{1}01$	$65^\circ 26' (1)$	$64^\circ 37' (1)$	$64^\circ 50'$
$l : l = 011 . 01\bar{1}$	$69^\circ 26' (1)$	$69^\circ 3' (1)$	$69^\circ 16'$
$l : c = 011 . 001$	$55^\circ 25' (4)$	$55^\circ 29' (2)$	$55^\circ 22'$

Die auch schon von Bodewig erwähnte Spaltbarkeit nach $r (10\bar{1})$ habe ich ebenfalls beobachtet. Zur Bestimmung der Lage der Ebene der optischen Achsen eigneten sich die mir vorliegenden Krystalle aus Tropicidin nicht. In denjenigen aus Anhydroecgonin konnte hingegen die Angabe Bodewig's, dass die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene liegt, bestätigt werden.

Wenn die Thatsache, dass man im Stande ist, aus dem Anhydroecgonin nunmehr Tropicidin darzustellen an und für sich schon ein gewisses Interesse besitzt, weil hierdurch zum ersten Mal der experimentelle Nachweis für die nahen genetischen Beziehungen erbracht ist, in welchen die beiden so wichtigen Alkaloide, das Cocain und das Atropin zu einander stehen, so dürfte diese Beobachtung noch an Interesse gewinnen, wenn man berücksichtigt, dass es voraussichtlich jetzt auch bald gelingen wird, Cocain in Atropin überzuführen; hat man zur Lösung dieses Problems doch nur noch nöthig, an die

ungesättigten Affinitäten der Seitenkette des Tropicins Wasser anzulagern, um zunächst zum Tropicin zu gelangen, welches wie Ladenburg gezeigt hat mit Tropasäure und Salzsäure so leicht in Atropin übergeht.

Diesbezügliche Arbeiten behalte ich mir vor und spreche ich zugleich Hrn. Dr. Albert Marquardt, der mich auch bei dieser Untersuchung auf's Eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank aus.

193. C. Graebe: Ueber Benzilorthocarbonsäure.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die Benzilorthocarbonsäure, $C_6H_5CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, tritt, wie Juillard und ich fanden, in zwei verschiedenen Modificationen auf, von denen die eine in weissen und die andere in gelben Krystallen erhalten wird. Ich habe mich inzwischen wiederholt mit dieser Säure beschäftigt und dieselbe im Laufe des letzten Semesters in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Curchod, zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gewählt. Meine Absicht war, alle Beobachtungen erst später in einer grösseren Arbeit zusammen zu stellen und dann auch die Isomerie in theoretischer Beziehung zu besprechen. Da nun sowohl V. Meyer wie K. Auwers und V. Meyer wiederholt auf die Beobachtungen von Juillard und mir in ihren interessanten stereochemischen Entwicklungen hingewiesen haben, so theile ich schon jetzt kurz die Ergebnisse unserer Untersuchung mit, soweit sie für diese theoretischen Erörterungen wichtig sind, ohne aber auf experimentelle Details sowie auf die analytischen Belege einzugehen.

Alle neueren Beobachtungen bestätigen, dass die *o*-Benzilcarbonsäure zwei bestimmte Formen bildet, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Curchod und ich haben mit beiden Modificationen eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt und da hat es sich gezeigt, dass die gelbe Modification in concentrirtem Alkohol, 50 pCt. Alkohol und Chloroform etwa doppelt so reichlich löslich ist wie die weisse, so dass also beide Modificationen sich durch Farbe, Schmelzpunkte und Löslichkeit unterscheiden lassen.

Bezüglich des chemischen Verhaltens haben wir dagegen bisher keine Verschiedenheiten auffinden können. Unsere wesentlichsten Beobachtungen, welche zur Discussion der Frage, ob ein Fall von