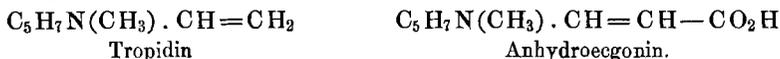


auch mit ihrem Zerfall in Zimmtsäure bei der Destillation gut überein, da das Tetramethylen, der grösseren Spannung seines Ringes nach v. Baeyer wegen, leichter als das Hexamethylen zerfallen muss, bei dessen Derivaten ein solcher Vorgang der Entpolymerisirung nicht bekannt ist.

### 399. C. Liebermann: Ueber die Oxydation von Ecgonin.

(Eingegangen am 4. August.)

Vor Kurzem ist es Einhorn <sup>1)</sup> geglückt, einen nahen Zusammenhang zwischen Tropicidin und Ecgonin aufzufinden. Es gelang ihm nämlich, Anhydroecgonin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 280° in Tropicidin und Salzsäure zu zerlegen; wonach Anhydroecgonin eine Tropicidincarbonsäure ist, entsprechend folgenden Formeln:



Dieser Befund liess es mir wünschenswerth erscheinen, von Neuem die Oxydation des Ecgonins zu untersuchen. Denn wenn Anhydroecgonin Tropicidincarbonsäure ist, dann dürfte Ecgonin Tropicidincarbonsäure sein, deren Carboxylgruppe sich in der Seitenkette befindet. Dann sollte aber Ecgonin, wenn man es derselben Oxydation wie das Tropicin unterwirft, auch dieselben Oxydationsproducte wie letzteres liefern.

Nun sind von beiden Verbindungen bereits Oxydationsproducte bekannt. Einhorn <sup>2)</sup> erhielt durch Oxydation von Ecgonin mit Kaliumpermanganat Cocayloxyessigsäure  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$ , während Merling <sup>3)</sup> aus dem Tropicin durch Oxydation mit Permanganat, unter etwas anderen Verhältnissen wie Einhorn, eine Base Tropicigenin  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ , durch Oxydation mit Chromsäure aber eine sehr charakteristische Säure, die Tropicinsäure  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4$ , erhielt. Ich schloss daher, dass, wenn die von Einhorn angenommenen Beziehungen zwischen Tropicidin und Anhydroecgonin wirklich beständen, dann Ecgonin bei der gleichen Oxydation mit Chromsäure auch Tropicinsäure liefern sollte. Eintretenden Falles war dies Verhalten nicht allein für die genannten Beziehungen wichtig, sondern musste auch die sehr erwünschte Gelegenheit bieten, Tropicinsäure aus einem leichter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3033.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 329.

zugänglichen Material als bisher herzustellen und dessen für die endgültige Kenntnis des Tropins sehr wichtige, aber bisher nicht genügend ermittelte Constitution, aufzuklären.

Die Oxydation des Ecgonins habe ich ganz nach der von Merling gegebenen Vorschrift (loc. cit. S. 348) mit Chromsäure und Schwefelsäure ausgeführt. Nachdem aus der Reactionsmasse das Chromoxyd und das schwefelsaure Ammoniak fortgeschafft waren<sup>1)</sup>, was sich nach Merling's Vorschrift im Allgemeinen recht gut bewerkstelligen lässt, blieb ein brauner syrupartiger Rückstand einer organischen Säure übrig, der bald grossentheils krystallinisch erstarrte. Derselbe wurde zunächst mit starkem Alkohol ausgekocht, der eine beträchtliche Menge einer bereits farblosen krystallisirten Säure (A) hinterliess. Das alkoholische Filtrat gab abgedampft eine von braunem Syrup durchtränkte Krystallmasse, welche, auf Porzellanthon abgesaugt, bald farblos wurde. Sie ist eine zweite von der ersteren durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol scharf unterschiedene Säure (B). Die aus dem Porzellan wieder ausgezogenen syrupartigen Säuren, welche übrigens der Menge nach zurücktreten, liessen sich bisher noch nicht in eine reine Form überführen.

100 g Ecgonin ergaben bei der Oxydation so etwa 18 g von Säure A und 14 g von Säure B.

Säure A erwies sich bis auf einige kleine Unterschiede, die bei dem in Aussicht genommenen directen Vergleich wohl verschwinden werden, in der That als Tropinsäure. Nachdem sie durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether gereinigt war, ergab sie bei der Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{13}NO_4$
C	51.69	51.87	51.34 pCt.
H	7.17	7.21	6.95 »
N	7.87	—	7.49 »

Die Säure ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer, in Benzol und Aether unlöslich. Sie schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 253<sup>o</sup> (Merling giebt 220—240<sup>o</sup> an). Sie reagirt sehr stark sauer, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus und bildet in Wasser lösliche Salze. Das Baryum- und Calciumsalz gaben beim Eindampfen harte Firnisse, die so hygroskopisch sind, dass das Baryumsalz nach einiger Zeit zu einem zähen Syrup zerfliesst. Das Zinksalz krystallisirt beim Eindampfen in weissen Nadelchen. Auch das Bleisalz ist löslich. Sehr charakteristisch ist, wie auch bereits Merling anführt, das Silbersalz. Man erhält es durch Digestion

<sup>1)</sup> Bei dem Austreiben des Ammoniaks durch Kochen mit Baryt erwies sich der Zusatz von Thierkohle für die Reinheit des zu erzielenden Productes sehr vortheilhaft.

wässriger Lösungen der Säure mit Silberoxyd in der Kälte. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol und dann Aether als weisse gelatinierende Masse gefällt, die allmählich körnig wird und nicht besonders lichtempfindlich ist. Seine wässrige Lösung reducirt sich in der Kälte nur langsam erst nach mehreren Stunden; momentan unter Bildung eines prächtigen Silberspiegels aber beim gelinden Erwärmen. Dass die Säure leicht oxydabel ist, zeigt sich auch darin, dass ihre wässrige Lösung Kaliumpermanganat bereits in der Kälte sofort reducirt. Mit Salzsäure bildet Tropinsäure ein Salz, das beim Abdampfen strahlig krystallinisch erstarrt und nicht besonders hygroskopisch ist. Das Golddoppelsalz ist löslich und krystallisirt erst allmählich in schönen goldgelben durchsichtigen Prismen. Das Platindoppelsalz ist äusserst leicht löslich und kann nur durch Abdampfen erhalten werden.

Um die Basicität der Säure kennen zu lernen, wurde das Baryum- und Calciumsalz durch Digestion mit den Carbonaten dargestellt.

Das Baryumsalz, das bei 120° getrocknet und seiner Hygroskopicität wegen unter geeigneten Cautelen gewogen wurde, ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{12}NO_4)_2Ba$
Ba	26.75	26.92 pCt.

Das Calciumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{12}NO_4)_2Ca$
Ca	9.68	9.71 pCt.

Danach erwies sich zu meinem Erstaunen die Säure als einbasisch, während sie Merling für zweibasisch erklärt. Dass hier aber keine sauren Salze vorlagen, zeigte die völlig neutrale Reaction ihrer Lösungen gegen Lakmus.

Merling stützt seine Annahme von der Bibasicität der Tropinsäure lediglich auf das Silbersalz, welches allein er analysirt hat. Ich habe daher dieses Salz gleichfalls der Analyse unterworfen.

Die gefundenen Zahlen für das im Luftpumpenexsiccator getrocknete Salz:

	Gefunden
Ag	48.92, 48.95 pCt.

stimmen weder für das Salz mit einem, noch für dasjenige mit zwei Atomen Silber, welches letztere 53.86 pCt. Silber verlangt, überein. Auch Merling erhielt nicht diese Zahl, sondern gleichfalls viel zu wenig (50.83 pCt.) Silber und nimmt als Ursache des Verlustes einen Wassergehalt oder eine eingetretene Zersetzung des Salzes an. Obige Zahlen würden leidlich auf ein Salz  $C_8H_{11}NO_4Ag_2 + 2H_2O$  stimmen, welches 49.43 pCt. Silber verlangt.

Jedenfalls ist aber die Bibasicität der Tropinsäure aus dem Silbersalz allein gegenüber den Befunden an dem Kalk- und Barytsalz

noch nicht als erwiesen anzusehen, und ich werde nicht verfehlen, im weiteren Verlauf der Arbeit diesen wichtigen Punkt aufzuklären.

Von der Tropinsäure habe ich ferner noch das salzsaure Salz  $C_8H_{13}NO_4, HCl + H_2O$

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.64	14.82 pCt.

und das Golddoppelsalz,  $C_8H_{13}NO_4, HCl, AuCl_3$

	Gefunden	Berechnet
Au	36.94	37.33 pCt.

analysirt. Beide konnten nur im Exsiccator getrocknet werden, da sie Temperaturerhöhungen schlecht vertragen. Namentlich schmilzt das salzsaure Salz schon unter  $100^{\circ}$  und mit gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure.

Nachdem so durch die vorstehende Auffindung der Tropinsäure als hauptsächlichen Oxydationsproductes des Ecgonins der von Einhorn aufgefundene Zusammenhang dieser Base mit dem Tropin eine neue Bestätigung erfahren hat, wird es darauf ankommen, diese Thatsache durch genauere Ermittlung der Constitution der Tropinsäure für die Erkenntniss der Constitution beider Alkaloide zu verwerthen. Dies hoffe ich im nächsten Semester thun zu können. Vorläufig veranlasste mich der Besitz einer etwas grösseren Menge Tropinsäure zu dem Versuch, den bisher nicht besonders schlagend geführten Nachweis des Zusammenhanges zwischen Tropin und Ecgonin einer- und Pyridin andererseits etwas zu vervollständigen. 5 g Tropinsäure wurden zu diesem Zweck über Kalk destillirt und die flüchtigen Basen in Salzsäure aufgefangen. Beim Abdampfen färbte sich die salzsaure Lösung tiefroth und hinterliess eine dunkle theilweise krystallisirte Masse. Dieselbe für sich mit wenigen Tropfen Wasser und etwas Stangenkali destillirt, gab 0.5—1 g einer leichtflüchtigen, wasserklaren, in Wasser löslichen, alkalisch reagirenden Base, welche den Geruch des Pyridins vollkommen rein zeigte. Da aber weiterhin auch noch höher siedende Basen auftraten, so werde ich den Versuch demnächst eingehender und in grösserem Maassstabe wiederholen.

Oben ist einer zweiten Säure (B), welche aus der Oxydation des Ecgonins mit Chromsäure hervorgeht, sowie ihrer Trennung von der Tropinsäure bereits Erwähnung geschehen. Ich will dieser Säure heute noch keinen Namen geben, da ich sie bisher hauptsächlich nur auf ihre empirische Zusammensetzung untersucht habe, aber bald näher zu erforschen hoffe. Diese Säure krystallisirt aus Wasser oder Alkohol, in welchem letzteren sie gleichfalls leicht löslich ist, in schönen wasserklaren, harten Krystallen. Sie schmilzt ohne Gasentwicklung scharf bei  $117-118^{\circ}$ . Sie reagirt stark sauer und zersetzt die Carbonate. Sie bildet gleichfalls lösliche Salze; ihr Silber-

salz ist dem vorigen sehr ähnlich und kann in derselben Weise isolirt werden, unterscheidet sich aber sofort dadurch von jenem, dass seine wässrige Lösung auch beim Erwärmen keinen Silberspiegel giebt. Daher reducirt auch die Säure in der Kälte Permanganatlösung nicht. Ihr Calcium- und Baryumsalz krystallisiren beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen oder beim Fällen derselben mit Alkohol in hübschen Nadelchen. Das salzsaure Salz bildet zerfliessliche Krystalle.

Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel  $C_7H_{11}NO_3$ .

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{11}NO_3$
C	53.69	53.94	53.50 pCt.
H	7.44	7.31	7.01 »
N	8.91	8.98	8.92 »

Das Calciumsalz bei  $110^0$  getrocknet ergab:

	Gefunden		Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ca$
Ca	10.95	10.86	11.34 pCt.

Das bei  $120^0$  getrocknete Baryumsalz ergab:

	Gefunden		Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ba$
Ba	29.84		30.50 pCt.

Das Silbersalz enthielt:

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{10}NO_3Ag$
Ag	40.88		40.90 pCt.

Vielleicht ist diese Säure ein Derivat des Tropigenins, das selbst ein entmethylyrtes Tropin ist.

Bei den vorstehenden Arbeiten bin ich durch die Herren Dr. H. Sachse und A. Hartmann aufs Beste unterstützt worden, wofür ich denselben auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

#### 400. Fr. Goldmann: Ueber Mesoanthramin.

(Eingegangen am 4. August.)

Von den Monohydroxyderivaten des Anthracens sind bisher zwei bekannt, von denen das eine, das Anthrol,  $C_6H_4$    $C_6H_3(OH)$ , das Hydroxyl im Benzolkern, das andere, das Anthranol,  $C_6H_4$    $C_6H_4$ , dieselbe Gruppe im Mittelkohlenstoffkern enthält. Von den entsprechenden Monoamidverbindungen ist bisher nur