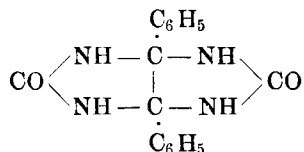


106. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Benzil.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im Decemberhefte von Liebig's Annalen, das mir erst vor Kurzem zugekommen ist, finde ich eine Abhandlung der Hrn. R. Anschütz und H. Geldermann,¹⁾ in welcher sie unter Anderem ein Condensationsproduct des Benzils mit Harnstoff beschreiben, das ich vor anderthalb Jahren dargestellt und veröffentlicht habe. Meine ausführliche Abhandlung ist zwar nur in der Gazzetta chimica²⁾ erschienen, doch ist darüber auch in diesen Berichten ein Referat³⁾ enthalten.

Meine Angaben stehen mit den Versuchsergebnissen der genannten Forscher in bester Uebereinstimmung, obwohl diese letzteren unter anderen Bedingungen gearbeitet haben. Ich möchte zum Schlusse noch bemerken, dass aus dem Verhalten des Diphenylacetylendiureins oder Tolanharnstoffs gegen Essigsäureanhydrid nur die folgende Formel:



am wahrscheinlichsten erscheint.

Bologna, 22. Februar 1891. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

107. C. Liebermann: Ueber Tropinsäure und die Oxydation des Linksecgonins, Rechtsecgonins und Tropins.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Vor Kurzem zeigte ich⁴⁾, dass bei der Oxydation von gewöhnlichem (Links-) Ecgonin mit Chromsäure zwei Säuren entstehen, von denen die als Hauptproduct gebildete mit der von Merling⁵⁾ aus Tropin unter gleichen Bedingungen erhaltenen Tropinsäure in Zusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmt, während die zweite, bisher noch nicht bekannte Säure, die ich jetzt ihrer Entstehung nach

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 132.

²⁾ Gazz. chim. ital. 19, 563. (1889).

³⁾ Diese Berichte XXIII, 59 (Referate).

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 2518.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 348:

als Ecgoninsäure bezeichnen will, die Formel $C_7H_{11}NO_3$ besitzt. Meine (l. c.) ausgesprochene Absicht, die Tropinsäure aus Ecgonin mit der aus Tropin erhaltenen noch direct zu vergleichen, habe ich jetzt ausgeführt; zugleich habe ich auch noch die Oxydation des Rechtsecgonins, des Tropins und des Tropigenins mit in die Untersuchung gezogen. Hierüber, sowie über eine Anzahl Versuche, welche die Constitution der Tropinsäure mit grösserer Sicherheit feststellen, als dies bisher der Fall war, soll im Folgenden berichtet werden.

Darstellung, Erkennung und Reinigung der Tropin- und Ecgoninsäure.

Bei der behufs Gewinnung grösserer Mengen Ausgangsmaterials erneut vorgenommenen Oxydation von Linksecgonin konnten einige neue Erfahrungen gesammelt werden. Aus 150 g Linksecgonin, welche in den früher (l. c.) angegebenen Verhältnissen oxydirt wurden, wurden diesmal 41 g Tropinsäure neben 12 g Ecgoninsäure gewonnen. Bei energischerer Oxydation schien die Menge der Ecgoninsäure auf Kosten der Tropinsäure zu wachsen; eine directe Ueberführung der einen Säure in die andere gelang indessen trotz vieler diesbezüglicher Versuche nicht. — Bei der Reindarstellung beider Säuren erwies sich ein Kochen mit Thierkohle, für Tropinsäure ihrer wässerigen, für Ecgoninsäure ihrer alkoholischen Lösung, als ganz besonders vorthellhaft. Tropinsäure krystallisirt man zweckmässig einmal aus wenig kochendem Wasser um, da sie in kaltem Wasser nicht übermässig löslich ist; die so gereinigte Säure wird dann aus wässriger alkoholischer Lösung mit Aether gefällt.

Zur Unterscheidung der Tropinsäure von dem Ausgangsproduct, dem Ecgonin, kann ausser der sauren Reaction der Ersteren auch ihre Fähigkeit in heisser wässriger Lösung Kupferoxyd mit blauer Farbe zu lösen, sowie die Bildung des charakteristischen Silbersalzes dienen. Letzteres lässt sich auch für eine etwaige Trennung der Tropinsäure (und auch der Ecgoninsäure) von Ecgonin und Anhydroecgonin benutzen, da es aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung durch Alkohol ausfällt, während die beiden anderen Verbindungen unter denselben Verhältnissen noch in Lösung bleiben. Um die Reinheit meiner früheren Tropinsäure noch auf einem neuen Wege zu controlliren, wurde sie daher noch in das Silbersalz umgewandelt, die wässrige Lösung des Letzteren durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die durch Abdampfen des Filtrats gewonnene Säure umkrystallisirt. Bei der Analyse wurden ganz dieselben Zahlen wie früher erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}NO_4$
C	51.59	51.34 pCt.
H	7.18	6.95 »

Salze ¹⁾, Ester und Basicität der Tropinsäure.

Die Analyse der Metallsalze der Tropinsäure erschien von grösserer Bedeutung, weil sie zur Erkennung der Basicität der Tropinsäure führen musste. Merling hatte aus der Zusammensetzung des Silbersalzes auf die Bibasicität der Säure geschlossen, obwohl er hierfür beträchtlich zu wenig Silber fand; dieselben zu niedrigen Zahlen für das Silbersalz hatte auch ich erhalten. Das (l. c.) von mir beschriebene Calcium- und Bariumsals hatten aber nur genau 1 Aequivalent Calcium und Barium ergeben, wonach die Säure als einbasisch erscheinen konnte. Diese für andere Säuren gültigen Verhältnisse lassen sich aber nicht ganz ohne Weiteres auf Amidosäuren anwenden. In den Carbonsäuren starker Ammoniakke kann die Säurenatur der Carboxylgruppe durch die basyle Natur des Restes soweit ausgeglichen sein, dass überhaupt Seitens der Carboxylgruppe gewisse Metallsalzbildungen gar nicht mehr zu Stande kommen. Ich habe mich hierüber, und mit im Hinblick auf die Verhältnisse bei der Tropinsäure, gelegentlich einer gemeinsam mit Hrn. O. Kühling jüngst ver-

¹⁾ Von den Salzen der Tropinsäure wurde noch das früher beschriebene Golddoppelsalz, $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, in glänzenden Kryställchen gewonnen, welche Hr. Privatdocent Dr. A. Fock gütigst einer Messung unterworfen hat. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.6214 : 1 : ?$$

$$A = 80^\circ 47' \quad \alpha = 90^\circ 0'$$

$$B = 118^\circ 13' \quad \beta = 117^\circ 15'$$

$$C = 75^\circ 7' \quad \gamma = 78^\circ 17'$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0 P$,

$n = \{1\bar{1}0\} \infty P$, $m = \{110\} \infty P'$, und $l = \{430\} \infty P', \frac{1}{3}$.

Die glänzenden Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe und im Maximum bis $\frac{1}{2}$ mm gross. Ueber den Flächen der Prismezone herrscht das Brachypinakoid b stets vor. Von den beiden rechten Hemiprismen m und l tritt bald das eine, bald das andere auf, nicht selten auch beide nebeneinander. Das linke Hemiprisma n ist stets vorhanden. Als Endfläche wurde einzig die Basis beobachtet. Die Krystalle erweisen sich ohne Ausnahme als Zwillinge nach dem Brachypinakoid b .

Beobachtet Berechnet

$$b : n = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) = 47^\circ 44' \quad -$$

$$b : m = (010) : (110) = 69^\circ 20' \quad -$$

$$b : c = (0\bar{1}0) : (001) = 80^\circ 47' \quad -$$

$$n : c = (1\bar{1}0) : (001) = 56^\circ 39' \quad -$$

$$b : l = (010) : (430) = 59^\circ 0' \quad 59^\circ 24'$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

öffentlichten Arbeit über die Hygrinsäure¹⁾, ausführlicher ausgesprochen. Auch der Ammoniakrest der Tropinsäure gehört zu diesen stark basischen Resten und die Tropinsäure ist, wie das Folgende lehrt, trotz der Zusammensetzung $(C_8H_{12}NO_4)_2Ca$ und $(C_8H_{12}NO_4)_2Ba$ ihres Calcium- und Bariumsalzes zweibasisch²⁾.

Tropinsaures Silber. Es wurde viel Mühe darauf verwendet, für das Silbersalz der Tropinsäure zur Formel stimmendere Zahlen zu erhalten, indem man das Salz längere oder kürzere Zeit mit dem Silberoxyd stehen liess, vor Licht schützte etc. Die Zahlen schwankten aber nur um so stärker, zwischen 43 und 49 pCt. Silber, während das Salz $C_8H_{11}NO_4Ag_2$ 53.9 pCt. Silber verlangt. Das Silbersalz ist überhaupt zur Feststellung der Formel der Tropinsäure nicht recht geeignet, weil mit dem Silberoxyd nicht im Geringsten erwärmt werden darf, ohne dass heftige Reduction des Silberoxyds zu Silber eintritt, und diese Reduction findet auch bereits bei längerem Stehen im Dunklen, an einem Silberbeschlag des Glases erkennbar, statt.

Tropinsaures Kupfer. Durch Kochen der wässrigen Tropinsäurelösung mit gefällttem Kupferoxyd und Eindampfen der blauen Lösung auf ein kleines Volum erhält man nach einigen Tagen kleine, aber hübsch ausgebildete, glänzende tiefblaue Krystalle mit rothmetallischem Flächenschimmer. Indem alle folgenden Anschüsse bis zum letzten Tropfen dieselbe charakteristische Krystallform ergaben, liess sich die Einheitlichkeit der Säure sehr schön erkennen. Leider liessen die Krystalle, wie mir Hr. Dr. Fock mittheilt, wegen ihres für ihre Kleinheit zu grossen Flächenreichthums und weil sie nicht allseitig genug ausgebildet waren, bisher keine Messung zu. Die Krystalle erwiesen sich insofern als wasserfrei, als sie ohne Gewichtsverlust und ohne sich zu trüben stundenlang bis 125° und selbst bis 150° erhitzt werden konnten. Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}NO_5Cu$
C	34.78	36.06 pCt.
H	5.03	4.88 »
Cu	23.56	23.74 »

Die Rohformel dieses Salzes, $C_8H_{13}NO_5Cu$ lässt sowohl die Deutung als ein wasserhaltiges Kupfersalz der zweibasischen Tropinsäure $(C_8H_{11}NO_4)Cu + H_2O$ wie als ein basisches Kupfersalz der einbasischen Tropinsäure, $C_8H_{12}NO_4 \cdot Cu(OH)$ zu. Nun verliert allerdings dieses Kupfersalz bei höherer Temperatur, zwischen 165 bis

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 407.

²⁾ Hiermit ganz im Einklang steht es, dass das Ecgonin und Anhydroecgonin, obwohl sie Carbonsäuren sind, mit Kupferoxyd keine Kupfersalze mehr geben.

170°¹⁾ langsam Wasser, und zwar bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, genau ein Molekül:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.62	6.76 pCt.

Die Temperatur der Wasserabspaltung liegt aber doch so hoch, dass man das Wasser wohl besser als Constitutions- wie als Krystallwasser und das Salz nach der Formel $C_8H_{12}NO_4 \cdot Cu(OH)$ auffasst.

Bei der Abspaltung des Wassers zerfiel das Kupfersalz zu einem hellblauen Pulver, welches die Zusammensetzung $C_8H_{11}NO_4Cu$ des wasserfreien Kupfersalzes der zweibasischen Tropinsäure zeigte:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO_4Cu$
C	38.13	38.71 pCt.
H	4.68	4.68 »
Cu	24.97	25.46 »

Nach dem Auflösen in Wasser ging es in das erste Salz zurück. Die Tropinsäure bildet also unter gewöhnlichen Verhältnissen ein einbasisches, dagegen unter besonders günstigen auch ein zweibasisches Kupfersalz und dürfte sonach zweibasisch sein.

Um von den Complicationen der Salze unabhängig zu sein, wurde nun die Darstellung der Aether der Tropinsäure, und zwar mit Erfolg versucht.

Tropinsäuremethyl- und -äthylester, $C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2$ und $C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. Man stellt sie in der üblichen Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die Mischung von Tropinsäure mit dem betreffenden Alkohol dar. Beim Einleiten der Salzsäure geht die Tropinsäure unter Erwärmung in Lösung. Nach 12 stündigem Stehen und darauf folgendem Abdampfen auf dem Wasserbade bleibt das salzsaure Salz des Aethers ölig zurück. Es wird in wenig Wasser gelöst und durch Sodalösung der freie Ester gefällt, der mit Aether aufgenommen, beim Verdunsten des letzteren als farbloses, wasserunlösliches Oel hinterbleibt. Für die Analyse wurden die Aether 6 Stunden bei 75° getrocknet.

Tropinsäuremethylester ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}(CH_3)_2NO_4$
C	55.34	55.81 pCt.
H	8.08	7.91 »

Tropinsäureäthylester lieferte:

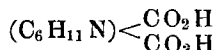
	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}(C_2H_5)_2NO_4$
C	58.79	59.26 pCt.
H	8.64	8.64 »

¹⁾ Viel höher zu erhitzen ist nicht rathsam, da das Salz sonst leicht tiefergehende Zersetzung erfährt.

Die Zusammensetzungsdifferenz von den resp. einbasischen Aethern beträgt 2—3 pCt. im Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ pCt. im Wasserstoff, so dass hiernach an der Bibasicität der Tropinsäure kein Zweifel bleibt.

Von den Salzen der Tropinsäureester mit Säuren wurde keines für die Analyse besonders geeignet befunden.

Der Tropinsäure kommt daher sicher die schon von Merling aufgestellte Formel:



zu, deren Bedeutung für die Constitution des Ecgonins und des Tropins weiter unten erörtert werden soll.

Drehungsvermögen der Tropinsäure und der Ecgoninsäure aus L-Ecgonin.

Bei näherer Untersuchung meiner Tropinsäure fand ich dieselbe optisch activ.

1.8 g Substanz in 13.5 ccm Wasser gelöst polarisirten im 0.992 dm Rohr + 1.8°. Da das spezifische Gewicht dieser Lösung 1.036 betrug, so ergibt sich $[\alpha]_D = +14.8^\circ$.

Diese Eigenschaft erschien zur Vergleichung der Tropinsäuren verschiedenen Ursprungs sehr erwünscht und regte zugleich die weiter unten beantwortete Frage an, ob nicht bei der Oxydation von Rechts-ecgonin eine Tropinsäure von entgegengesetzter Drehungsrichtung erhältlich sei.

Nachträgliches über Ecgoninsäure. Die Säure ist in Wasser viel leichter löslich als die Tropinsäure; ihr Silbersalz ist in Wasser etwas schwerer löslich als das der Tropinsäure, so dass eine etwas concentrirte, wässrige Lösung der Säure, wenn man sie kalt mit einer unzureichenden Menge Silberoxyd schüttelt, zu einem weissen krystalinischen Brei erstarrt.

Auch diese Säure wurde nochmals durch das Silbersalz, Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff und Umkrystallisiren gereinigt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3$
C	53.64	53.50 pCt.
H	7.35	7.01 »

Um ihre Basicität noch sicherer festzustellen, wurde auch diese Säure in derselben Weise wie die Tropinsäure in ihren Ester übergeführt.

Ecgoninsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_3$, bildet ein farbloses Oel, das bei 70° getrocknet ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_3$
C	57.42	58.37 pCt.
H	8.35	8.11 »
N	7.97	7.57 »

Demnach ist die Säure einbasisch. Sie ist optisch viel stärker activ als die Tropinsäure, aber linksdrehend. 1.113 g Substanz in Wasser zu 9 ccm gelöst polarisirten im 0.992 dm Rohr = -5.3° , woraus sich $\alpha_D = -43.2^{\circ}$ berechnete.

Oxydation von Rechtsecgonin. Dieselbe wurde mit Chromsäure ganz unter den früher beim Linksecgonin benutzten Verhältnissen vorgenommen. Der Verlauf der Oxydation unterschied sich in Nichts von dem beim Linksecgonin, und die Oxydationsproducte konnten in derselben Weise isolirt werden. 25 g Rechtsecgonin ergaben fast 6 g alkoholunlöslicher Säure (Tropinsäure); die alkohollösliche Säure war zuerst recht schmierig, erstarrte aber allmählich auf der Thonplatte im Exsiccator, und konnte dann wie gewöhnlich weiter gereinigt werden. Erhalten wurden von letzterer etwa 1.6 g.

Beide Säuren erwiesen sich mit den aus Linksecgonin erhaltenen als völlig identisch. Die Tropinsäure schmolz bei $247-248^{01)}$ und zeigte auch die übrigen charakteristischen Merkmale: Unlöslichkeit in Alkohol, saure Reaction, Reduction von Kaliumpermanganat in der Kälte; beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Silberoxyd Bildung des wasserlöslichen Silbersalzes, dessen wässrige Lösung beim Anwärmen sofort einen Silberspiegel giebt und die mit Alkohol das Silbersalz als weisses Gerinnsel abscheidet. In letzterem wurden 49.9 pCt. Silber gefunden. Das Baryumsalz bildete einen hygroskopischen Firniß.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{12}NO_4)_2Ba$
Ba	26.60	26.92 pCt.

Die Säure drehte nach rechts und besass dasselbe Drehungsvermögen (gefunden $\alpha_D = 15.1^{\circ}$) wie die Säure aus Linksecgonin.

Die alkohollösliche Säure schmolz wie die frühere Ecgoninsäure bei 117° , reducirte in der Kälte Kaliumpermanganat nicht, die wässrige Lösung ihres Silbersalzes gab auch beim Kochen keine Silberabscheidung. Das Silbersalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}NO_3Ag$
Ag	40.23	40.90 pCt.

0.986 g der Säure zu 8 ccm wässriger Lösung gelöst polarisirten im 0.992 dm Rohr = -5.7° , woraus $\alpha_D = -49.1^{\circ}$. Die geringe Abweichung von der Drehungszahl der Ecgoninsäure aus Linksecgonin ist wohl durch noch nicht absolute Reinheit veranlasst.

Oxydation des Tropins. Die wie beim Ecgonin (nach Merling) ausgeführte Oxydation verlief ganz wie bei jenem. 30 g Tropin gaben 7 g Tropinsäure, in den alkoholischen Mutterlaugen derselben

¹⁾ Meist findet man diesen Schmelzpunkt auch bei ganz reiner Tropinsäure; den früher von mir angegebenen 253° erhält man nur, wenn man sehr schnell bis auf die Schmelztemperatur erwärmt, weil diese schon innerhalb der beginnenden Zersetzungstemperatur liegt.

fand sich in kleiner Menge eine zweite Säure, die Merling übersehen hat und von der weiter unten die Rede sein soll. Die Tropinsäure glich in allen oben erwähnten Kennzeichen derjenigen aus Ecgonin; ihr Baryumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{12}NO_4)_2Ba$
Ba	26.84	26.92 pCt.

Das Kupfersalz gab gleichfalls die Zahlen des oben erörterten Salzes der Tropinsäure aus Ecgonin:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}NO_4 \cdot CuOH$
Cu	23.78	23.74 pCt.

und zeigte auch die gleiche Leichtlöslichkeit in Wasser, krystallisirte aber immer nur in äusserst winzigen Kryställchen, und schied sich meist der Hauptsache nach als ein hellblaues Mehl aus, wie es wohl auch Merling, der es als eine »undeutlich krystallinische Masse« bezeichnet, beobachtet hat. Desgleichen besass das Golddoppelsalz die frühere Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	37.46	37.33 pCt.

war aber nicht, wie es für den speciellen Vergleich so wünschenswerth gewesen wäre, in messbaren Krystallen zu erhalten. Auch schied seine Lösung leicht etwas Gold ab.

Bei der optischen Untersuchung dieser Tropinsäure ergab sich, dass sie von der aus den Ecgoninen erhältlichen darin abweicht, dass sie optisch inactiv ist. Eine 10 procentige wässrige Lösung derselben brachte nicht die geringste Drehung der Polarisationssebene hervor. Mit der optischen Indifferenz der Tropinsäure aus Tropin mögen die oben erwähnten kleinen Abweichungen von dem gleichnamigen Oxydationsproducte des Ecgonins zusammenhängen; im übrigen sind beide Verbindungen identisch. Eine Spaltung in die activen Modificationen vorzunehmen, fehlte es mir bisher an Zeit.

Aus den optisch activen Ecgoninen entsteht also optisch active Tropinsäure, aus dem optisch inactiven Tropin die inactive Tropinsäure.

Ecgoninsäure aus Tropin. Die in Alkohol lösliche Säure ist hier, weil sie in nicht sehr bedeutender Menge entsteht und von schmierigen Producten begleitet ist, schwer ganz rein zu gewinnen. Zweckmässig löst man den braunen Syrup, welchen man beim Abdampfen der alkoholischen Mutterlaugen der Tropinsäure erhält, znerst in wenig heissem Alkohol auf und versetzt nach dem Abkühlen mit grösseren Mengen absoluten Alkohols, welcher gelbe Flocken ab-

scheidet, die auf Porzellan gestrichen, sofort verharzen und die man durch Abfiltriren beseitigt. Noch mehr dieser verunreinigenden Substanz wird durch weitere Fällung der erhaltenen alkoholischen Lösung durch absoluten Aether abgeschieden. Das Filtrat, zur Trockne gebracht, ist noch immer halbschmierig, lässt aber beim Absaugen auf Thon im Exsiccator die Säure auf der Thonoberfläche krystallinisch zurück, so dass sie nun weiter, wie früher bei Ecgoninsäure angegeben, gereinigt werden kann.

Der Ecgoninsäure gleicht die neue Säure in allen früher angeführten charakteristischen Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt. Sie besitzt auch die Zusammensetzung der Ecgoninsäure, wie ihre Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_3$
C	53.42	53.50 pCt.
H	7.04	7.01 »

und die ihres Baryumsalzes:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ba$
Ba	30.24	30.50 pCt.

zeigt. Dagegen wurde der Schmelzpunkt der Säure fast 30° niedriger als der der Ecgoninsäure, nämlich bei 90° , beobachtet, und derselbe änderte sich auch bei nochmaligem Umkrystallisiren nur wenig. Ob hier ein wirklicher Unterschied von der Ecgoninsäure aus Ecgonin vorliegt, scheint mir aber, namentlich aus den bei der Oxydation des Tropigenins erhaltenen Resultaten fraglich; vielleicht war der Schmelzpunkt nur durch eine kleine Verunreinigung heruntergedrückt, da die Spärlichkeit des Materials keine Weiterführung der Reinigung zuließ.

Aus demselben Grunde musste leider vorläufig auch darauf verzichtet werden, diese Ecgoninsäure durch den optischen Vergleich mit der früheren zu identificiren.

Oxydation des Tropigenins. Da die 7 Kohlenstoffatome der Ecgonin- gegenüber den 8 Kohlenstoffatomen der Tropinsäure sich vielleicht ebenso, nämlich durch den Fortfall einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe erklären liessen, wie die 7 Kohlenstoffe des Tropigenins gegenüber den 8 Atomen des Tropins, so war es für die Constitutionsermittlung der Ecgoninsäure wünschenswerth zu versuchen, ob das Tropigenin bei der Oxydation vielleicht keine Tropinsäure mehr, sondern nur noch Ecgoninsäure liefern würde. Daher wurde Tropigenin auf dem von Merling¹⁾ angegebenen Wege durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Tropin dargestellt. 30 g Tropin ergaben gegen 8 g salzsaures Tropigenin, welches die von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 343.

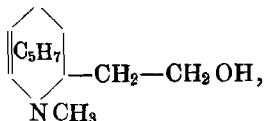
Merling angegebenen Eigenschaften zeigte. 7 g dieses Salzes wurden durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure zuerst in das Sulfat verwandelt, und dies mit einer wässrigen Lösung von 17 g Chromsäure, 20 g Schwefelsäure und 350 g Wasser durch 1½ stündiges Kochen der Mischung oxydirt. Zum Schluss war auch hier wie in den früheren Fällen die Chromsäure nicht vollständig verbraucht. Die weitere Verarbeitung auf Tropin- und Ecgoninsäure geschah wie früher. Hierbei wurde noch eine kleine Menge Tropinsäure (0.3 g), vielleicht von etwas dem Tropigenin noch beigemischem Tropin herrührend, dagegen eine relativ viel grössere Menge Ecgoninsäure erhalten, welche zwar auch noch recht schwierig zu reinigen war, aber doch schliesslich, und zwar mit dem richtigen Schmelzpunkt 117—118° rein erhalten wurde. Ihr Baryumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für (C ₇ H ₁₀ NO ₃) ₂ Ba
Ba	30.21	30.50 pCt.

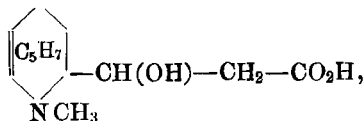
Daher fehlt wahrscheinlich in der Ecgoninsäure die am Stickstoff der Tropinsäure befindliche Methylgruppe. Der Versuch soll noch in grösserem Maassstab wiederholt werden.

Die Auffindung der Ecgoninsäure neben Tropinsäure unter den Oxydationsproducten des Tropins und Tropigenins ist insofern ein sehr willkommener Befund, als er die Beziehungen des Tropins zum Ecgonin noch mehr hervortreten lässt.

Constitution der Verbindungen der Tropin- und Ecgonin-Gruppe. Da die vorstehenden Untersuchungen der Tropinsäure die ihr bereits von Merling zuertheilte Formel C₅H₈(NCH₃)(CO₂H)₂ einer Methylpiperidindicarbonsäure jetzt weitaus besser begründet erscheinen lassen, so muss sowohl die Formel: C₅H₇(C₂H₄OH)NCH₃ und



welche Ladenburg¹⁾ dem Tropin giebt, indem er dasselbe mit dem Neurin vergleicht, als auch die Formel des Ecgonins von Einhorn²⁾:

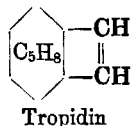
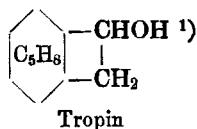


weil sie nur eine Seitenkette im Pyridinrest annehmen, verändert

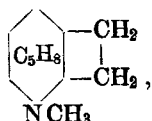
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 149 und diese Berichte XV, 1031.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1495.

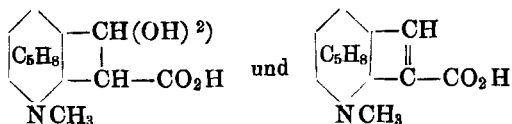
werden. Man gelangt vielmehr für das Tropin und Tropidin wieder zu Merling's Formulirung:



für das Hydrotropidin zu der Formel:



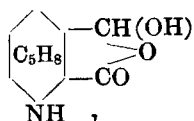
während das Ecgonin und Anhydroecgonin die Formulirung:



erhalten. Ernstlichere Bedenken gegen diese Formeln scheinen mir aus dem bis jetzt vorliegenden Untersuchungsmaterial sich nicht zu ergeben.

Danach sind die fünf vorstehenden Verbindungen wie auch die Tropinsäure Derivate des vollständig hydrierten Pyridin- d. h. Piperidinkerns.

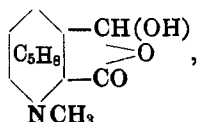
Manche Zweifel bleiben noch bezüglich der Constitution der Ecgoninsäure. Es scheint mir indessen nicht ganz unwahrscheinlich, dass sie eine der Opiansäure analoge Aldehydcarbonsäure oder besser deren tautomere Form:



¹⁾ Hierbei ist die Stellung der beiden kohlenstoffhaltigen Seitenketten im Tropin noch willkürlich; sie hängt von der noch zu ermittelnden Stellung der Carboxylgruppen in der Tropinsäure ab. Letztere scheinen zu einander in *o*-Stellung zu stehen, wenigstens erhält man beim Zusammenschmelzen von Tropinsäure mit Resorcin eine Substanz, die in ammoniakalischer Lösung grün fluorescirt. Näheres hoffe ich später zu ermitteln.

²⁾ Das Carboxyl könnte auch an dem zweiten nicht zum Piperidinkern gehörigen Kohlenstoffatom stehen.

darstellt. Vielleicht ist die Cocayloxyessigsäure von Einhorn die Methylverbindung,



dieser Säure. Auch in dieser Richtung hoffe ich bald einige weitere Aufklärungen zu erlangen.

Bei der vorstehenden Arbeit bin ich von den HHrn. Dr. Sachse und A. Hartmann aufs Beste unterstützt worden, wofür ich denselben an dieser Stelle meinen Dank sage.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

108. F. Haber; Ueber einige Derivate des Piperonals.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im Anschluss an die in Gemeinschaft mit Hrn. Professor Liebermann mitgetheilte Ueberführung des *o*-Nitropiperonals in Bidioxy-methylenindigo¹⁾, habe ich einige weitere Derivate des Piperonals untersucht.

Dipiperonylacrylsäureketon, $(\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH})_2\text{CO}$.²⁾

2.4 g Piperonal wurden mit 2 g Aceton und 25 ccm 1 $\frac{1}{2}$ procentiger Natronlange kurze Zeit geschüttelt und dann sich selbst überlassen. Allmählich schied sich ein bald erstarrendes Oel ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sehr feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185^o bildete.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	70.81	71.17 pCt.
H	4.35	4.94 »

Das Keton ist in Ligroin und in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, leicht in Chloroform und Aceton löslich.

Concentrirte Schwefelsäure wird durch Spuren der Substanz intensiv blau gefärbt. Die Farbe geht allmählich in violettroth über.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1566.

²⁾ Der Kürze wegen habe ich für den Rest $\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_5-$ nach einem brieflichen Vorschlage von Hrn. W. Perkin jun. die Bezeichnung Piperonyl gewählt.