

Um zur Analyse sicher den von Perkin beschriebenen Körper in den Händen zu haben, wurde derselbe aus dem Nitrirungsproducte der Diacetylalizarins mit kochendem Wasser, in dem er einigermaassen löslich ist, ausgezogen, aus dem Filtrate ausgesalzen und aus Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt.

Die Analyse lieferte auf ein Nitropurpurin gut stimmende Zahlen:

Berechnet $C_{14}H_7NO_7$	Gefunden
N 4.65	4.81 pCt.

Da die Verbindung ausserdem in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem Nitropurpurin ($OH \cdot OH \cdot NO_2 \cdot OH = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4$) übereinstimmt, so muss sie als mit diesem identisch angesehen werden.

Amidopurpurin ($OH \cdot OH \cdot NO_2 \cdot OH = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4$).

Nitropurpurin liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium ein braunrothes, im Aeussern den Amidoalizarinen ähnliches Product, welches gebeizte Stoffe trüb anfärbt, und zwar Eisen- und Chrombeizen schwärzlich, Thonerde röthlich.

Der Körper lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schlecht umkrystallisiren.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich röthlich gelb, in Alkohol mit derselben Farbe, die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Kali karminroth mit einem Stich ins Gelbe.

257. A. Ladenburg: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen.

[Zweite Mittheilung.] ¹⁾

(Eingegangen am 13. Mai.)

Synthese des Hydrotropins und des Paratropins.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass sich die Aldehyde direct, auch ohne Wasseraustritt mit Picolin vereinigen können. Von den so entstehenden Verbindungen habe ich inzwischen namentlich den aus Formaldehyd und α -Picolin darstellbaren Körper, das α -Picolylalkin genauer studirt und seine Derivate untersucht, worüber ich heute berichten will.

¹⁾ Vgl. diese Berichte XXII, 2583.

I. Das α -Picolyalkin, $C_5H_4(CH_2 \cdot CH_2OH)N$

wird in folgender Weise erhalten: Man erhitzt äquimoleculare Mengen von α -Picolin, das mit der Hälfte seines Gewichts Wasser vermischt ist und Paraformaldehyd etwa 10 Stunden auf 120° . Der Röhreninhalt, der meist ganz farblos ist und nur noch wenig Aldehyd enthält, wird nach Zusatz von Natron durch Destillation im Dampfstrom von Picolin und Formaldehyd befreit, der Rückstand nach dem Erkalten und Zusatz von grösseren Mengen Alkali wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und dies durch Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Destillation des Chloroforms wird der Rückstand 2 Mal im luftverdünnten Raum destillirt. Die Ausbeute beträgt zwischen 10 und 20 pCt. des Picolins und hängt wesentlich von der Reinheit des angewandten Formaldehyds ab. Der käuflich bezogene Aldehyd lieferte weniger gute Resultate als der selbst dargestellte.

Ueber die Eigenschaften des Picolyalkins ist schon früher berichtet worden, doch ist einiges nachzutragen und zu berichtigen. Der Siedepunkt der Base liegt bei $114-116^\circ$ unter 9 mm Druck¹⁾.

Zum Nachweis der Alkinnatur der Base wurde der Benzoëster (Alkein) dargestellt und zwar durch Erwärmen derselben mit Wasser und Benzoësäureanhydrid auf dem Wasserbade. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird die Benzoësäure durch Aether entfernt, dann das gebildete Alkein durch kohlen-saures Kali als Oel ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Bisher habe ich dasselbe nicht krystallisirt erhalten und es daher nur durch Platin- und Goldsalz charakterisiren können. Das Benzoylpicolyalkein, $C_5H_4(CH_2 \cdot CH_2OC_7H_5O)N$, ist nämlich eine schwache Base, die sich in verdünnter Salzsäure löst und aus dieser Lösung durch Platinchlorid gefällt wird. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das Salz in undeutlichen Krystallen erhalten, die bei $164^\circ-168^\circ$ schmelzen und in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Bei der Platinbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	22.18	22.53 pCt.

Das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber bald und wird nach Umkrystallisiren aus heisser sehr verdünnter Salzsäure in breiten glänzenden Prismen gewonnen, deren Analyse hier folgt:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2HClAuCl_3$
Au	34.58	34.68 pCt.
C	29.82	29.69 »
H	2.74	2.47 »

¹⁾ Die frühere Angabe ist unrichtig, und zwar wahrscheinlich in Folge eines Fehlers des Manometers.

Die Oxydation des Picolylalkins wurde nach sehr verschiedenen Methoden ausgeführt, doch wurde stets nur Picolinsäure als Product erhalten, eine Pyridylelessigsäure aufzufinden gelang nicht. Die Picolinsäure wurde durch ihr Kupfersalz, durch ihren Schmelzpunkt, durch Krystallform und Analyse ihres Platinsalzes nachgewiesen.

II. Pipecolylalkin, $C_5H_9(CH_2 \cdot CH_2OH)NH$.

Auch diese Base ist früher schon beschrieben worden, doch habe ich auch über ihre Darstellung und Eigenschaften einiges nachzutragen.

Man erhält sie aus Picolylalkin durch Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol. Doch ist die Ausbeute sehr ungenügend, wenn man genau nach der früher von mir zur Reduction der Pyridin- in Piperidinbasen angegebenen Vorschrift arbeitet. Weit zweckmässiger ist es hier, die heisse alkoholische Lösung des Alkins auf das feingeschnittene Natrium fließen zu lassen und dann heissen Alkohol so lange zuzugeben, bis alles Natrium gelöst ist, d. h. also eine Modification meiner Methode anzuwenden, wie sie zuerst von Bamberger vorgeschlagen wurde.

Der Alkohol wird dann durch Destillation und Abdampfen vollständig entfernt und nach Zusatz von Natron die Base durch vielfaches Schütteln mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung durch Kali getrocknet und destillirt.

Ogleich jetzt die Base in grossen Mengen (mehrere hundert Gramm) dargestellt wurde, habe ich doch den früheren Angaben wenig hinzuzufügen.

Der corrig. Siedepunkt ist 234.5° , direct beobachtet wurde 227.5° . Die Analysen finden sich in der ersten Mittheilung. Was die Salze betrifft, so habe ich noch zu bemerken, dass das Chlorhydrat beim Abdampfen auf dem Wasserbad krystallisirt zurückbleibt, aber sehr zerfliesslich ist und dass das Quecksilberdoppelsalz sich in schönen Prismen ausschied, sich aber nicht umkrystallisiren liess und deshalb nicht näher untersucht wurde. Um auch bei diesem Körper die Alkinatur zu erweisen, wurde er durch Erwärmen mit Benzoësäureanhydrid und Wasser in eine Benzoylverbindung verwandelt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die überschüssige Benzoësäure durch Aether entfernt. Beim Verdunsten (in der Kälte) krystallisirt dann das Chlorhydrat. Dasselbe wurde zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wo es in kleinen farblosen Tafeln erhalten wird, die, um sie von Spuren von Benzoësäure zu befreien, noch mit Aether gewaschen werden. Die Analyse stimmt ziemlich auf die erwartete Formel $C_5H_9(CH_2CH_2OC_7H_5O)NH \cdot HCl$.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{19}NO_2HCl$
C	61.87	62.36 pCt.
H	7.69	7.43 »

Dass hier das Chlorhydrat einer secundären Base vorliegt, und dass nicht der Wasserstoff der Imidgruppe durch C_7H_5O vertreten ist, habe ich durch die Bildung eines Nitrosamins erwiesen, das sich beim Erwärmen des Chlorhydrats mit Natriumnitrit sofort ölig abscheidet.

Wird dagegen Pipecolylalkin in verdünnter alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, so entsteht ein Oel, das sich nicht mehr in Salzsäure löst und sich bei der Analyse als ein Gemenge der Mono- und Dibenzoylverbindung erweist.

n-Methylpipecolylalkin oder Hydrotropin.

Die Darstellung dieses Körpers hat ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet. Die Methylierung einer secundären Base ist nach bisher bekannten Methoden eine sehr schwierige Aufgabe, obgleich ihre Lösung meist als selbstverständlich angesehen wird. Die Behandlung mit Jodmethyl liefert nämlich nicht oder nur sehr geringe Mengen der tertiären Base, sondern fast ausschliesslich das Ammoniumjodür, namentlich wenn es sich um so starke Basen handelt wie hier.

Es ist ja auch bekannt, welchen Umweg A. W. v. Hofmann einschlagen musste, um das Piperidin in Methylpiperidin zu verwandeln¹⁾. In directerer Weise habe ich es darzustellen gelehrt, nämlich durch Erhitzen des Piperidinchlorhydrats mit Methylalkohol, und diese Methode liefert auch bei Einhaltung der richtigen Bedingungen sehr gute Ausbeute²⁾. Doch bewährt sie sich schon bei den Homologen des Piperidins weit weniger und ist bei diesen Alkinen so gut wie unbrauchbar.

Es handelte sich also zunächst darum, eine neue Methode der Methylierung aufzufinden, und dies ist mir erst nach vielen, vergeblichen Bemühungen geglückt. Dieselbe besteht im Erwärmen wässriger Lösungen der Base mit methylschwefelsaurem Kali und ist von ziemlich allgemeiner Anwendbarkeit. Ich habe sie zuerst beim Piperidin und beim Anilin geprüft. Das Piperidin kann dadurch ziemlich quantitativ in Methylpiperidin verwandelt werden, aus dem Anilin erhält man meist ein Gemenge von Methyl- und Dimethylanilin. Stud. Passon arbeitet die Methode weiter aus, indem er das Verhalten des Coniins, Diäthylamins, Propylamins u. s. w. gegen methyl- und äthylschwefelsaures Kali studirt und wird darüber nächstens berichten.

Im Fall des Pipecolylalkins verfährt man zweckmässig so, dass man die wässrige Lösung desselben mit einer nicht zu concentrirten Lösung eines grossen Ueberschusses an methylschwefelsaurem Kali

¹⁾ Diese Berichte XIV, 666.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2057.

(für 1 Th. Base 5—6 Th. Salz) 12—24 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt, bis die alkalische Reaction ganz verschwunden ist und eine Probe nach Aufkochen mit Salzsäure beim Erwärmen mit Kaliumnitrit, selbst in concentrirter Lösung, kein Nitrosamin mehr abscheidet. (Diese Reaction auf Pipecolylalkin ist ziemlich empfindlich.) Dann wird die ganze Menge mit verdünnter Salzsäure erwärmt und abgedampft, nach dem Erkalten von dem auskrystallisirten Kaliumsulfat abgesaugt und dies gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit viel concentrirter Natronlauge versetzt und dann mit Aether stark und wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Kali getrocknet und destillirt. Obgleich so die Base als eine sehr constant bei 227° siedende (corr. 233.5°) Flüssigkeit erhalten wird, so ist sie doch nicht ganz rein, wie sowohl die nicht scharf stimmenden Analysen, als auch die Thatsache beweist, dass dieselbe in sehr concentrirter salzsaurer Lösung beim Erwärmen mit Natriumnitrit noch immer ein Nitrosamin abscheidet.

Die Versuche, das nicht methyilirte Pipecolylalkin als Nitrosamin abzuscheiden und aus dem Rückstande die methyilirte Base zu gewinnen, scheiterten daran, dass diese dann stets durch eine Salpetrigsäure-Verbindung verunreinigt zurückblieb und bei der Destillation Stickoxyde entliess. Auch die Destillation dieser Salpetrigsäurehaltigen Verbindung über wasserfreiem Baryt im luftverdünnten Raum führte insofern nicht zum Ziel, als dadurch kleine Mengen von Wasser aus dem Alkin abgespalten wurden und die Analysen auch nicht genau zur Formel stimmten.

Schliesslich wurde eine Reinigungsmethode gefunden, indem man die Base in Quecksilbersalz verwandelte und aus diesem wieder abschied. Das Quecksilberdoppelsalz ist sehr schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser sehr gut umkrystallisiren. Man stellt es zweckmässig so dar, dass man zu einer schwach sauren Lösung des Chlorhydrats der Base etwas mehr als die berechnete Menge einer heissen concentrirten Lösung von Sublimat zusetzt und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der merkwürdigen Formel



	Gefunden	Berechnet
C	6.47	6.26 pCt.
H	1.30	1.17 »
Hg	65.37	65.19 »

Das Salz bildet kleine, gut ausgebildete farblose Krystalle und schmilzt ohne Zersetzung bei 214° .

Soll aus dem Quecksilbersalz die Base regenerirt werden, so wird dies zweckmässig in heissem Wasser gelöst und längere Zeit

unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Chlorhydrat wird eingedampft, in concentrirter Lösung durch viel Natron zerlegt und sehr energisch mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Kali wird der Aether entfernt und die Base destillirt.

Das *n*-Methyl- α -Pipecolylalkin, $C_5H_9(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)NCH_3$, ist eine farblose, syrupöse Flüssigkeit von wenig ausgesprochenem Geruch, deren Siedepunkt bei $225-226^\circ$ (corr. $232,5^\circ$) liegt und die bei niederer Temperatur nur sehr langsam erstarrt. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aether etwas schwerer löslich. Ihre Analyse gab genau stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C_5H_9N
C	66.80	67.13 pCt.
H	12.22	11.88 »
N	9.8	9.79 »

Das Platinsalz der Base ist nicht krystallinisch erhalten worden, das Goldsalz ist ziemlich leicht löslich, krystallisirt in kleinen, salmiakähnlichen Krystallen und schmilzt bei $169-170^\circ$. Mit Jodmethyl verbindet sich die Base leicht beim Erwärmen in alkoholischer Lösung. Die entstandene Verbindung, Dimethylpipecolylalkinjodid, krystallisirt in farblosen Prismen, ist in warmem Alkohol leicht löslich, lässt sich aber aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und wird so in Prismen gewonnen, die an feuchter Luft etwas zerfließlich sind. Durch Schütteln mit Chlorsilber erhält man ein entsprechendes Chlorid, das aber nicht im krystallisirten Zustande dargestellt werden konnte. Dieses Chlorid liefert ein leicht lösliches aber gut krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Schmelzpunkt bei 173° liegt. Das entsprechende Golddoppelsalz ist schwer löslich, und krystallisirt aus heissem Wasser in verfilzten seidenglänzenden gelben Nadeln, die bei $211-212^\circ$ schmelzen. Die Goldbestimmung gab zur Formel $C_5H_9(CH_2 \cdot CH_2OH)N(CH_3)_2ClAuCl_3$ stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Au	39.80	39.64 pCt.

Sehr wichtig und charakteristisch ist es, dass diese Base beim Erwärmen mit Tropasäure und Salzsäure ein Alkein liefert, welches nach Versuchen des Hrn. Dr. Heintz, wie das Atropin, mydriatische Wirkungen auf das Auge ausübt. Da die Base auch sonst, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt, grosse Aehnlichkeit mit Tropicin aufweist, nach meinen früheren Untersuchungen über das Tropicin dieselbe Constitution wie dieses und nur 2 Wasserstoffatome im Kerne mehr besitzt, so nenne ich sie Hydrotropin. Die daraus durch Tropasäure und Salzsäure entstehende Base wäre dann Hydroatropin, wobei aber ausdrücklich hervorgehoben wird, dass es mir bisher nicht gelungen ist, diese Basen direct aus Tropicin resp. Atropin darzustellen.

	Tropin	Hydrotropin
Siedepunkt	225 ^o , corr. 232 ^o ,	225 — 226 ^o , corr. 232.7 ^o .
Platindoppelsalz	krystallisirt, leicht löslich, Schmp. 197 ^o ,	nicht krystallisirt erhalten.
Golddoppelsalz	ziemlich leicht löslich, schöne Tafeln (s. unten), Schmp. 202 ^o ,	leichter löslich, krystallisirt in salmiakähnlichen Kry- stallen, Schmp. 169—172 ^o .
Quecksilberdoppelsalz	schwer löslich, enthält 6 HgCl ₂ und schmilzt bei 246 ^o unter Schwärzung (s. unten).	schwer löslich, enthä : 5 HgCl ₂ und schmilzt bei 214 ^o ohne Schwärzun .
Jodeadmiumsalsz	dicker krystallisirter Niederschlag, im Ueber- schuss etwas löslich,	Niederschlag, im Ueber- schuss sehr leicht löslich.
Jodwismuthsalz	krystallisirter Nieder- schlag, im Ueberschuss etwas löslich,	krystallisirter Nieder- schlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich.
Ferrocyanat	in concentrirter Lösung starker voluminöser Niederschlag, im Ueber- schuss des Fällungsmittels löslich,	in concentrirter Lösung Niederschlag, leicht löslich in Ferrocyankalium und in Wasser.
Tropasäureester	mydriatisch wirkend,	ebenso.
Jodmethyladditions- product	schwer löslich in absolu- tem Alkohol, luft- und lichtbeständig,	etwas leichter in Alkohol löslich, färbt sich beim Stehen etwas gelblich.
Chlormethyladditions- product	krystallisirt nach längeren Stehen,	ölig.
Platindoppelsalz der methylirten Base	schwer löslich, Schmp. 213 ^o unter Zersetzung,	leicht löslich, Schmp. 173 ^o .
Golddoppelsalz der methylirten Base	schwer löslich, krystallisirt in stark glänzenden Nadeln, Schmp. 218 ^o .	schwer löslich, krystallisirt in stark glänzenden Nadeln, Schmp. 212 ^o .
Beim Erhitzen mit HJ und P	entsteht ein in Wasser sehr schwer lösliches Jodür,	entsteht ein in Wasser leichter lösliches Jodür.

Paratropin, C₈H₁₅NO.

Es handelte sich jetzt, falls meine früheren Ansichten über die Constitution des Tropins richtige waren, zur Ausführung der Synthese desselben nur noch darum, dem Hydrotropin 2 Wasserstoffatome zu entziehen. Freilich war auch diese Aufgabe eine sehr schwierige, da selbst, wenn man nur den Austritt von Wasserstoffatomen des Kerns

in Betracht zieht und annimmt, was ja durchaus nicht bewiesen ist, dass nur in Orthostellung befindliche Wasserstoffatome abgegeben werden, noch 4 Isomere entstehen können. So ist es mir denn auch noch nicht geglückt, Tropin selbst darzustellen, das erhaltene Paratropin steht der Base aus dem Atropin nicht einmal sehr nahe und es kann nicht behauptet werden, dass die ausgetretenen Wasserstoffatome wirklich dem Piperidin entnommen sind.

Von den vielfach variirten Versuchen mit den verschiedensten Oxydationsmitteln begnüge ich mich, hier einen einzigen anzuführen, der einen verhältnissmässig glatten Verlauf zeigte und bei welchem Ferricyankalium zur Oxydation angewandt wurde. Die näheren Bedingungen, unter denen der Versuch ausgeführt wurde, sind im Folgenden angegeben:

1 Theil Hydrotropin wird in etwa 20 Theilen Wasser gelöst und mit 5 Theilen Ferricyankalium, die in der 12 fachen Menge Wasser gelöst sind und 0.75 Theilen Natronbydrat, das auch vorher in Wasser gelöst war, versetzt und die Mischung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Sie färbte sich sofort dunkel und erst nach 24 Stunden war die Flüssigkeit wieder hellgelb und gab dann keine Reaction mehr auf Ferricyankalium. Dieselbe wurde dann mit einem grossen Ueberschuss an Natron versetzt und so lange mit Aether ausgeschüttelt, als der Auszug noch alkalisch reagirte. Der Aether wurde abdestillirt und der Rückstand, der ein helles Oel darstellt, in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid versetzt. Es fiel ein derber krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. So werden Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei $179 - 180^{\circ}$ lag und sich auch bei weiterer Krystallisation nicht wesentlich änderte. Das Goldsalz wurde deshalb durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelgold eingedampft. Es hinterblieb ein leicht lösliches krystallinisches Chlorhydrat. Dasselbe wurde in Platindoppelsalz verwandelt, das sehr leicht löslich war, aber sehr gut krystallisirte. Dieses wurde mit Aether-Alkohol gewaschen und dann umkrystallisirt. So wurden ausgezeichnete, durchsichtige, orange gelbe, scharf ausgebildete Prismen gewonnen, die nach dem Trocknen bei $195 - 197^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen. Die Analyse ergab, dass wirklich aus dem Hydrotropin 2 Atome Wasserstoff ausgetreten waren und eine Base von der Zusammensetzung des Tropins vorlag:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_8 H_{15} N O H Cl)_2 Pt Cl_4$
C	28.46	27.97	—	27.79 pCt.
H	4.91	4.90	—	4.63 >
Pt	—	—	28.11	28.15 >

Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes verdanke ich Hrn. Professor Hintze, welchem ich dafür sehr verbunden bin. Ich lasse seine Bestimmungen hier folgen:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b = 0.90322 : 1$$

$$\beta = 58^\circ 51'.$$

$$a(100) \infty P \infty. \quad c(001)0P. \quad m(110) \infty P.$$

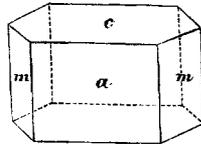
Die hyacinthrothen durchsichtigen Krystalle sind tafelförmig nach $a(100)$ ausgebildet und nur von $c(001)$ und $m(110)$ begrenzt. Aus den Messungen

$$a : m = (100) (110) = 37^\circ 42'$$

$$a : c = (100) (001) = 58^\circ 51'$$

$$\text{folgt } c : m = (001) (110) = 65^\circ 50',$$

$$\text{gemessen } 66^\circ 5'.$$



Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; durch $a(100)$ tritt eine optische Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, nach unten geneigt aus.

Die freie Base, das Paratropin, wurde aus sehr concentrirten Lösungen des Chlorhydrats durch Natron abgeschieden und durch vielfaches Ausschütteln mit Aether isolirt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Kali ward der Aether abdestillirt und der Rückstand destillirt. Der Siedepunkt der Base liegt bei $200 - 203^\circ$, also fast 30° niedriger als der des Tropins. Es ist eine wasserhelle, nicht sehr syrupöse Flüssigkeit, die keine Neigung zur Krystallisation und sehr stark alkalische Eigenschaften besitzt.

Das daraus dargestellte Golddoppelsalz (s. oben) ist selbst in heissem Wasser nicht leicht löslich, krystallisirt in kleinen Tafeln und schmilzt nach dem Trocknen bei $181 - 182^\circ$. Bei der Analyse gab es stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NOHClAuCl_3$
C	20.16	19.98 pCt.
H	3.56	3.33 »
Au	40.89	40.96 »

Das Quecksilberdoppelsalz fällt erst bei grossem Ueberschuss an Sublimatlösung, ist in Wasser sehr schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser in hübschen kleinen Krystallen erhalten. Die Quecksilberbestimmung zeigte, dass es dieselbe Zusammensetzung wie Tropinquecksilber besitzt (s. unten):

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NOHCl, 6 Hg Cl_2$
Hg	66.50	66.58 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 225° unter Zersetzung.

Wird Paratropin mit dem 4fachen Gewicht rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 150° 10 Stunden erhitzt, so öffnet sich das Rohr nach dem Erkalten unter starkem Druck und der Röhreninhalt giebt nach Zusatz von etwas Wasser hübsche Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen Nadeln erhalten wurden und wahrscheinlich eine dem Tropiniodür isomere Verbindung darstellen, bis jetzt aber noch nicht analysirt wurden.

Wird Paratropin mit Tropasäure neutralisirt und dann auf dem Wasserbade längere Zeit mit Salzsäure behandelt, so entstehen Spuren einer schwer löslichen Base, die nach Versuchen des Hrn. Dr. Heintz im hiesigen pharmakologischen Institut wie das Atropin mydriatisch wirken, also vielleicht ein *p*-Atropin darstellen, aber bisher, der zu kleinen Menge wegen, noch nicht näher untersucht wurden.

Die Versuche, synthetisches Tropin und Atropin zu erhalten, werden fortgesetzt.

Meinem Assistenten Hrn. Matzdorff, der diese Untersuchungen durch seinen Eifer und seine Geschicklichkeit wesentlich gefördert hat, spreche ich meinen besten Dank aus. Ebenso auch Hrn. Dr. Ruer, der viele der angegebenen Analysen ausführte und bei der Darstellung des Rohmaterials behülflich war.

256. A. Ladenburg: Ueber Tropin.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilte Untersuchung verlangte eine genauere Kenntniss des Tropins und seiner Salze, als sie bisher vorliegt. Ich habe mich daher veranlasst gesehen, das Verhalten des Tropins gegen einige Reagentien zu studiren, worüber schon in der vorhergehenden Abhandlung berichtet ist, habe einige Salze des Tropins einer genaueren krystallographischen Untersuchung unterziehen lassen, wofür ich Hrn. Prof. Hintze sehr dankbar bin, unter dessen Leitung die betreffenden Bestimmungen ausgeführt sind, und habe schliesslich noch einige Betrachtungen hinzuzufügen über die Constitution des Tropins, welche doch bei Versuchen, wie sie vorstehend beschrieben worden sind, als Ausgangspunkt maassgebend ist.

Tropinplatin (Schmp. 197°). Ueber die Krystallform dieses Salzes finden sich die widersprechendsten Angaben in der Litteratur¹⁾.

¹⁾ Vergl. z. B. Kraut, Ann. Chem. Pharm. 133, 89 u. 91 und Lossen, ibid. 131, 48.