

Terpenen nahe stehenden Verbindungen »aufgeklärt« oder »erschlossen« worden, während widerspruchslos nur gesagt werden kann, dass er den Sättigungszustand einiger Verbindungen der Reihe auch auf physikalischem Wege bestimmt hat.

137. C. Liebermann und Ludw. Limpach: Ueber ψ -Tropin und einige ψ -Tropöine.

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Februar von Hrn. Liebermann.)

Nachdem durch die Auffindung und Erkennung des Benzoyl- ψ -Tropöins¹⁾ die Erlangung grösserer Mengen ψ -Tropins, als bisher für chemische Zwecke zur Verfügung standen, ermöglicht war, sind wir durch das schon so oft bewährte Entgegenkommen des Hrn. Dr. F. Giesel in den Besitz von 250 g ψ -Tropin²⁾ gelangt, welche bei den folgenden Versuchen zur Verwendung kamen.

Diese Versuche bezweckten eine genauere Kenntniss des ψ -Tropins einerseits, wie andererseits die Darstellung zweier uns besonders interessirender ψ -Tropöine, des Mandelsäure- und des Tropasäure- ψ -Tropöins.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das ψ -Tropin in schönen messbaren Krystallen gewonnen. So erhält man es, wenn man seine Benzollösung in engen, hohen, oben offenen Reagensgläsern einige Wochen ruhig stehen und dadurch äusserst langsam verdunsten lässt. Es scheidet sich dann in schönen, glasglänzenden, flächenreichen Krystallen aus. Durch Berührung mit der Luft werden die Flächen leicht matt. Da möglicherweise eine Krystallbenzolverbindung vorliegen konnte, wurde der Gewichtsverlust der Verbindung bei 70° zu ermitteln versucht. Das Gewicht wurde aber in Folge fortgesetzter Verflüchtigung von ψ -Tropin überhaupt nicht constant; daher wurde schliesslich die Abwesenheit von Krystallbenzol durch eine an den frischen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung bewiesen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NO$
N	10.33	9.93 pCt.

Ueber die Krystallform, welche Hr. Privatdocent Dr. Fock zu bestimmen die Güte hatte, theilt uns derselbe Folgendes mit:

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XXIV, 374.

²⁾ Hr. Dr. Giesel theilt mir mit, dass, wie er jetzt gefunden, ψ -Tropöine in sehr kleinen Mengen auch in anderen als den javanischen Cocoblättern vorkommen.

Liebermann.

ψ -Tropin.

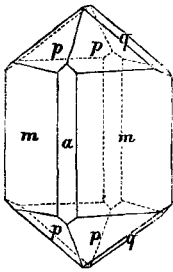
Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.8910 : 1 : 0.7631.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty, m = \{110\} \infty P, p = \{111\} P \text{ und } q = \{011\} \check{P} \infty.$$

Zur Untersuchung lagen zwei glänzende Krystalle vor von etwa 4 bzw. 6 mm Grösse. Das grössere Individuum war kurz prismatisch nach der Verticalaxe, die Flächen des Prismas und der Pyramide herrschten vor, während das Doma und das Mikropinakoid nur untergeordnet auftraten (s. Fig.). Der zweite Krystall zeigte eine verzerrte Ausbildung und war im Wesentlichen dick tafelförmig nach einer Fläche der Pyramide. Die Flächen verloren an der Luft merklich an Glanz.

 ψ -Tropin.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110) = 41^\circ 42'$		—
$a : p = (100) : (111) = 55^\circ 45'$		—
$m : p = (110) : (111) = 41^\circ 8'$		$41^\circ 5'$
$p : p = (111) : (1\bar{1}1) = 60^\circ 11'$		$60^\circ 24'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = 74^\circ 33'$		$74^\circ 42'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe a .

Durch die Prismenflächen tritt je eine Axe fast normal aus.

Schwefelsaures ψ -Tropin $(C_8H_{15}NO)_2 \cdot H_2SO_4$. Dasselbe wird aus ätherischer Lösung der Base durch alkoholische Schwefelsäure gefällt. Durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und Vermischen mit Aether bis zur Trübung wird es krystallisirt erhalten. Sehr hygroskopisch. Bei 70° getrocknet.

Gefunden
 SO_4H_2 25.34

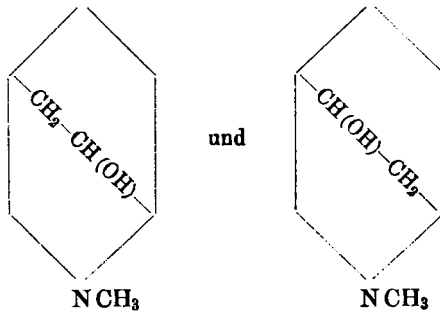
Ber. für $(C_8H_{15}NO)_2 \cdot H_2SO_4$
 25.79 pCt.

Tropidin aus ψ -Tropin. Für die Frage, ob die Constitutionsbeziehung des Tropins zum ψ -Tropin die von dem Einen von uns¹⁾ durch die Formeln:

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2345.



ausgedrückte sei, welche nach den seitdem von Merling¹⁾ veröffentlichten Untersuchungen über das Tropin und namentlich nach der schönen Synthese dieser Verbindung²⁾ besser durch die Formeln



wiedergegeben werden, war es von Wichtigkeit zu erfahren, ob dasselbe Tropidin beiden Verbindungen zu Grunde liegt. Ladenburg und Roth³⁾ drücken sich in dieser Hinsicht bezüglich des ψ -Tropins nicht ganz deutlich aus, indem sie nur die Angabe machen: »Aus dem ψ -Tropin eine dem Tropidin isomere Base darzustellen, gelang weder mit Hilfe von Salzsäure noch von Schwefelsäure«. Hätten sie hierbei glatt Tropidin erhalten, so hätten sie den Satz wohl nicht negativ, sondern positiv ausgedrückt. Offenbar hatten dieselben bei ihren Versuchen mit dem Mangel an Material zu kämpfen.

Die Umwandlung des ψ -Tropins in Tropidin gelingt nach der von Ladenburg⁴⁾ für das Tropin angegebenen Methode ganz glatt; 12 g ψ -Tropin ergaben 9 g Tropidin (= 87 pCt. der Theorie), welches seiner ganzen Menge nach bei 163° (corr.; Thermometer ganz im Dampf) siedete. Ladenburg giebt für Tropidin aus Tropin den Siedepunkt 162° (ob corrigirt nicht ersichtlich) an.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₃ N
C	78.35	78.04 pCt.
H	10.85	10.57 »

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3108.

²⁾ Franz. Patent 216368 vom 27. Sept. 1891 (nach Chemiker-Zeitung 1892, S. 319.

³⁾ Diese Berichte XVII, 151.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 118.

Das aus dem zerfliesslichen Chlorhydrat dieses Tropidins dargestellte Golddoppelsalz fiel als ein eigelber Niederschlag, der aus Wasser in schönen, durchsichtigen Nadeln krystallisirte, die bei 105⁰ getrocknet ergaben:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₃ N . HCl . AuCl ₃
Au	42.37	42.48 pCt.

Das in Wasser lösliche Platindoppelsalz krystallisirte in grossen, orangegelben Prismen, die bei 105⁰ getrocknet enthielten:

	Gefunden	Ber. für (C ₈ H ₁₃ N . HCl) ₂ PtCl ₄
Pt	29.68	29.65 pCt.

Die Messungsergebnisse dieses Salzes entsprachen den von Ladenburg angeführten Messungen Bodewig's, wie folgende, von Hrn. Dr. Fock gütigst über unsere Verbindung uns gemachte Mittheilung zeigt:

Salzsaures Tropidinplatinchlorid.

Die Krystalle sind dem Habitus nach meist kurz prismatisch und etwa 2—3 mm lang bezw. dick. Manche Individuen erscheinen mehr tafelförmig nach einer der vorhandenen Querflächen oder zeigen eine ganz verzerrte Ausbildung. Die Krystalle sind aber ohne Ausnahme identisch mit der von Bodewig¹⁾ beschriebenen monosymmetrischen Modification des Tropidin-Platinchlorides.

Beobachtet wurden die Formen:

$$\{100\} \infty P \infty, \{001\} 0 P, \{\bar{1}01\} + P \infty, \{110\} \infty P \text{ und } \{11\bar{1}\} + P,$$

während Bodewig neben diesen auch $\{21\bar{1}\} + 2 P 2$ anführt.

	Beobachtet	Bodewig
(100):(001) =	82 ⁰ 3'	82 ⁰ 1'
(011):(001) =	55 ⁰ 21'	55 ⁰ 22'
(110):($\bar{1}10$) =	57 ⁰ 33'	57 ⁰ 35'

Krystalle der zweiten rhombischen Modification des Tropidin-Platinchlorides konnten in dem Präparat nicht aufgefunden werden.

Mandelsäure- ψ -tropëin, ψ -Homotropin, C₈H₁₄NO . CO . CH(OH) . C₆H₅

Diese Verbindung, welche das Analogon zu dem gleichnamigen, von Ladenburg²⁾ vom Tropin aus dargestellten Tropëin ist, war es, in Folge der guten mydriatischen Eigenschaften des Tropëinderivates

¹⁾ Groth, Zeitschr. für Krystallographie 5, 566.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 82.

erwünscht, näher kennen zu lernen. Wir stellten die Verbindung in verschiedener Weise dar, indem wir den Mandelsäurerest in das ψ -Tropin theils mittelst des Mandelsäureanhydrids, theils nach der von Ladenburg für die Darstellung der Tropëine benutzten Methode einführten.

Das hierzu verwendete Mandelsäureanhydrid, welches übrigens inzwischen auch von J. Biedermann¹⁾ aufgefunden worden ist, erhielten wir durch 6stündiges Erhitzen von 3 Theilen Mandelsäure mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid auf 210—220°. Aus der Reactionsmasse wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch längeres Erhitzen im Vacuum bei 120° verjagt; hierbei hinterbleibt das Anhydrid als zähe honiggelbe Masse. Auch nach verschiedenen Reinigungsversuchen konnten für die Substanz brauchbare Analysenzahlen nicht gewonnen werden; dagegen liess sich die Verbindung durch längeres Digeriren mit verdünntem Alkali in Mandelsäure zurückführen. Mittelst dieses Mandelsäureanhydrids wurde ψ -Homatropin theils so dargestellt, dass 1 Theil ψ -Tropin und 1½ Theil Anhydrid 8 Stunden im Sandbade bei ca. 200° im Schmelzen erhalten wurden, oder dass dieselben Mengen unter Zusatz von Benzol 8 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt wurden. Zur Gewinnung der Base wurde in beiden Fällen die Lösung des Reactionproductes in Benzol mit verdünnter Essigsäure durchgeschüttelt und die Base so in die wässrige Schicht übergeführt. Diese Schicht wurde dann durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether gereinigt, hierauf die Base durch Sodalösung freigemacht, wobei sie sich ölig ausscheidet, und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung der Base wurde noch mit Wasser geschüttelt, um allfällig vorhandenes ψ -Tropin zu entfernen; achtet man indessen von vornherein darauf, die Base nur aus stark verdünnten Lösungen zu fällen und auszuäthern, so geht fast kein ψ -Tropin mit in den Aether über. Beim Verdunsten des Letzteren schied sich die Base als zähes Oel aus, das bisher keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Da die Ausbeuten nach diesem Verfahren sehr mangelhaft waren, indem sie meist nicht mehr als 10—20 pCt. der theoretischen betragen, so wurde die Darstellung auch nach der von Ladenburg²⁾ in seiner schönen Arbeit über die Synthese des Atropins wie der Tropëine im Allgemeinen angegebenen Methode ausgeführt. Um hierbei zum Ziel zu gelangen, muss man das Eindampfen der Lösung äquivalenter Mengen von ψ -Tropin und Mandelsäure in flachen Uhrgläsern ausführen, wovon jedes am besten nicht mehr als etwa 2 g des Salzes enthält, und muss von der verdünnten Salzsäure (1 Theil rauchende Salzsäure auf 40 Theile Wasser) etwa je 10 ccm pro Stunde nach-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4083.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 74.

geben und auf dem stark siedenden Wasserbade jedesmal möglichst vollständig verdampfen. Diese Operation wurde immer während 4 Tagen, bei täglich 8stündiger Arbeitszeit, fortgeführt. Zum Schluss muss die überschüssige Salzsäure so vollkommen wie möglich verjagt werden. Man erhält aber auch dabei keine besseren Ausbeuten wie oben.

Was die auf den drei beschriebenen Wegen erhaltenen Basen anbelangt, so scheinen sie identisch zu sein. Allerdings sind die Kennzeichen hierfür, wegen des Mangels krystallisirender Salze dieser Basen und des immerhin spärlichen Materials, keine allzu scharfen. Auch schien das Platinsalz aus der durch directes Zusammenschmelzen des ψ -Tropins mit dem Anhydrid erhaltenen Base etwas schwerer löslich zu sein, d. h. aus einer etwas verdünnten Lösung noch auszufallen, als das der beiden auf anderem Wege erzeugten Basen. Immerhin ist hieraus eine Verschiedenheit aber noch nicht mit voller Sicherheit abzuleiten, denn das Platinsalz, welches aus einer stark verdünnten Lösung gar nicht ausfällt, wird, einmal gefällt, ziemlich schwerlöslich.

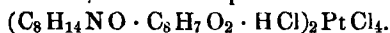
Das salzsaure Salz des ψ -Homatropins fällt bei Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur kalt gehaltenen ätherischen Lösung der Base in weissen krystallinischen Flocken aus, die aber sehr schnell verharzen und namentlich zu hygroskopisch sind, um sie analysiren zu können. Sehr hygroskopisch ist auch das Sulfat, welches durch alkoholische Schwefelsäure aus der ätherischen Lösung der Base fällt.

Schwefelsaures ψ -Homatropin, $(C_8H_{14}NO \cdot C_8H_7O_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Dasselbe liess sich übrigens bei 70° trocknen und ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{21}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$
SO_4H_2	15.72	15.12 pCt.

Dass der Base die Formel des Mandelsäuretropëins zukommt, zeigen ferner die folgenden Bestimmungen:

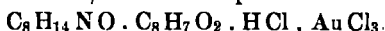
Salzsaures ψ -Homatropin Platinchlorid



Das Platinsalz fällt aus concentrirten Lösungen der Base in Essigsäure in gelblichen Flocken aus, die sich leicht harzig zusammenballen. In letzterem Falle werden sie nach einigen Stunden zu einer zähen Masse, die man, um ihr vollständiges Erhärten zu erzielen, mit dem Pistill breit drückt. Diese Operation wiederholt man so lange, bis die Substanz zu einem feinen Pulver zerreiblich wird, das man vorsichtig, anfangs bei 50° dann andauernd bei 100° trocknet.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_{16}H_{21}NO_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	20.05	20.51	20.05	20.25 pCt.
Cl	22.13	—	—	22.21 „

(Base zu I und II durch directes Zusammenschmelzen, zu III nach Ladenburg's Verfahren gewonnen).

Salzsaures ψ -Homatropin Goldchlorid,

Mit Goldchlorid giebt ψ -Homatropin eine dicke gelbe Milch, aus der sich ein öliges, allmählich erhärtender gelber Niederschlag absetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{22}NO_3AuCl_4$
Au	31.26	31.99 pCt.

Mit Kaliumquecksilberjodid giebt eine saure ψ -Homatropinlösung einen weissen harzigen, mit Pikrinsäure einen gelben milchigen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid, Gerbsäure und Brechweinstein entstehen in verdünnten Lösungen keine Fällungen. Durch Digeriren mit Barytwasser bei 60° wurden die ψ -Homatropine verschiedener Provenienz glatt in ψ -Tropin und Mandelsäure gespalten; die Spaltungsproducte wurden genau identificirt, namentlich auch um festzustellen, dass bei dem Versuch ein Uebergang von ψ -Tropin in Tropin nicht stattfindet. Letzteres wurde auch noch dadurch bewiesen, dass die bei der Darstellung des ψ -Homatropins abgetrennten Mutterlaugen, welche die der Acylierung entgangene Base in grossen Mengen enthielten, immer nur das reine Ausgangs- ψ -Tropin zurückgaben.

Ueberschüssige Mineralsäuren zersetzen das ψ -Homatropin leicht schon in kalter Lösung, so dass man es in dieser Form nicht lange aufbewahren kann. Aus einer mit Bromwasserstoffsäure im Exsiccator zur Krystallisation hingestellten Lösung krystallisirte daher allmählich bromwasserstoffsäures ψ -Tropin heraus.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NOHBr$
Br	35.22	36.03 pCt.

Was die mydriatischen Wirkungen des ψ -Homatropins anbetrifft, so wurden unsere Erwartungen getäuscht, indem Hr. Prof. O. Liebreich fand, dass die Lösung des essigsäuren Salzes eine Pupillenerweiterung nicht hervorrief.

Tropyl- ψ -tropëin, $C_8H_{14}NO \cdot C_9H_9O_2$.

Ladenburg¹⁾ hat gezeigt, dass die das Hyoscyamin aus *Hyoscyamus niger* begleitende Base $C_{17}H_{23}NO_3$, welche er Hyoscin nennt, durch Barytwasser in Tropasäure und ψ -Tropin gespalten wird, und daher das Tropasäure- ψ -tropëin ist. Indessen gelang Ladenburg der Wiederaufbau des Hyoscins nach seiner Methode nicht, der Versuch ergab ihm vielmehr so geringe Ausbeuten, dass er denselben vorläufig aufgeben musste.

Wir sind insoweit, wohl in Folge reichlicheren Ausgangsmateriales glücklicher gewesen, als wir nach dem Verfahren von Ladenburg und speziell unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen aus ψ -Tropin und Tropasäure eine wohlcharakterisirte Base von der ge-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 299.

wünschten Zusammensetzung erhielten; dieselbe erwies sich indessen sonderbarer Weise nicht als identisch, sondern als isomer mit dem Hyoscin.

Die Darstellung geschah wie oben für das ψ -Homatropin nach Ladenburg's Methode. Dabei beginnt, ganz wie bei Ladenburg's Atropindarstellung nach einigen Stunden die Abscheidung des von Ladenburg als Tropicid bezeichneten öligen Umwandlungsproductes der Tropasäure, welches sich bei weiterer Concentration der Flüssigkeit wieder löst, um bei neuem Zusatz von verdünnter Salzsäure jedesmal in vermehrter Menge wieder auszufallen. Wir haben ein recht beträchtliches Quantum dieser Substanz beiläufig gesammelt und werden darüber weiter unten berichten. Die Reinigung der aus Tropasäure und ψ -Tropin entstandenen Base geschieht auf folgende Weise: Das von Salzsäure möglichst befreite Reactionsproduct wird mit heissem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten zur Entfernung des Tropicids filtrirt, mit Aether mehrere Male durchgeschüttelt, aus der wässerigen Lösung die Base mit Soda gefällt und mit Aether aufgenommen. Der ätherischen Lösung wird etwa gelöstes ψ -Tropin durch Schütteln mit Wasser entzogen und der Aether auf dem Wasserbade verdunstet, wobei das Tropylo- ψ -tropëin als weisses zähflüssiges Oel zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt etwa 10 pCt. der theoretischen.

Das Tropylo- ψ -tropëin ist eine zähflüssige Base, die anfangs keine Spur von Krystallisationsfähigkeit zeigte. In Wasser ist sie unlöslich, löslich in Aether, Alkohol und Benzol; durch Ligroïn wird sie aus letzterer Lösung milchig gefällt. Sie reagirt stark alkalisch. Die Polarisationsenebene lenkt die alkoholische Lösung der Base schwach nach links ab.

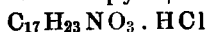
Gefunden

$$\alpha_D = -4.9^\circ.$$

Als einmal eine Lösung der Base in Benzol, die mit Ligroïn bis zur starken Trübung versetzt war, in einem hohen Reagensglase aufbewahrt wurde, und so im Laufe mehrerer Wochen sehr langsam theilweise verdunstete, zeigten sich einige weisse kugelige Krystallwärtchen. Mittelst derselben gelang es dann, durch Einrühren in die zähe Base diese allmählich ganz fest zu erhalten. Die Substanz schmolz dann bei 86—88°.

Von Barytwasser bei 60° wird das Tropylo- ψ -tropëin allmählich glatt in Tropasäure und ψ -Tropin zerlegt, welche beide genau identificirt wurden. Es ist also ein Isomeres des Atropins.

Salzsaures Tropylo- ψ -tropëin,



fällt, wenn man zu einer ätherischen Lösung der Base starke methylalkoholische Salzsäure bis zur sauren Reaction zusetzt, sogleich

in weissen Nadeln aus, die mit absolutem Aether ausgewaschen und unter Vermeidung von Luftfeuchtigkeit von letzterem befreit wurden. Sie sind sehr hygroskopisch; in Wasser sind sie zerfliesslich. Bei 70° andauernd getrocknet, schmolzen sie unter Zersetzung bei 183°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl$
Cl	10.89	10.81 pCt.

Die aus dem Salz regenerirte Base erwies sich als unverändert. Eine verdünnte wässrige Lösung dieses salzsauren Salzes verhält sich gegen Reagentien folgendermaassen:

Sodalösung fällt milchig. Platinchlorid giebt aus nicht zu stark verdünnten Lösungen eine hellgelbe flockige Fällung, (Unterschied von Hyoscin, das nur aus sehr concentrirten Lösungen fällt). Goldchlorid: gelber harzig-milchiger, bis flockiger Niederschlag. Jodquecksilber-Jodkalium: weisse sandige Fällung. Phosphormolybdänsäure: weissgelbe Flocken. Gerbsäure und ebenso Brechweinstein: kein Niederschlag.

Salzsaures TropyI- ψ -tropëin-Platinchlorid,
 $(C_{17}H_{23}NO_3HCl)_2PtCl_4$,

bei 90° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
Pt	19.73	19.65 pCt.

Salzsaures TropyI- ψ -tropëin-Goldchlorid,
 $C_{17}H_{23}NO_3HClAuCl_3$.

Die milchige Ausscheidung, welche aus stark verdünnten Lösungen entsteht, geht nach einigen Tagen theilweise in gelbe Krystallnadeln über. Dieselben erhält man auch durch Umkrystallisiren aus Wasser, sie schmolzen getrocknet bei 135°, während das Hyoscingolddoppelsalz wie Ladenburg angiebt, und wir an einem von Trommsdorff bezogenen Hyoscinpräparat bestätigten, bei 198° schmilzt.

	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3AuCl_3$
Au	31.29	31.19 31.09 ¹⁾	31.18 pCt.

Das Hyoscin unterscheidet sich vom TropyI- ψ -tropëin, ausser in der verschiedenen Löslichkeit des Platindoppelsalzes und dem Schmelzpunkt des Goldsalzes hauptsächlich auch darin, dass die Base durch einen Krystall unseres TropyI- ψ -tropëins nicht fest wurde. Während ferner das Hyoscin nach Völkers²⁾ »mindestens ebenso stark mydriatisch wirkt wie Atropin«, verhält sich unser TropyI-

¹⁾ Zu dieser Bestimmung diente Goldsalz aus der krystallisirten Base.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 307.

ψ -tropëin hierin ganz verschieden. Wie Hr. Prof. O. Liebreich, der die Untersuchung mit unserem krystallisirten salzsauren Tropylo- ψ -tropëin ausführen liess, uns gütigst mittheilt, »wirkt dasselbe nicht als Mydriaticum; es reizte die Schleimhaut des Auges, ohne Pupillenerweiterung hervorzurufen. Dagegen gehört die Substanz wie das Atropin zu den Herzgiften; es lähmt den Vagus. In das Blut eingespritzt, erwies es sich etwa um die Hälfte schwächer als Atropin.«

Worauf die Verschiedenheit des Tropylo- ψ -tropëins vom Hyoscin bei der gleichen Constitution beider als ψ -Tropëine der Tropasäure beruht, ist vorläufig nicht ganz verständlich. Hierzu wird es wohl einer eingehenderen Vergleichung beider Verbindungen bedürfen, die aber durch die Kostbarkeit derselben sehr erschwert ist. Möglicherweise könnte zwischen beiden derselbe Unterschied bestehen, wie zwischen Hyoscyamin und Atropin. Dies glauben wir vorläufig aus folgendem Versuch schliessen zu können. Als natürliches Hyoscin (von Trommsdorff in Form des gut krystallisirten salzsauren Salzes bezogen) mit verdünnter Salzsäure (1:40) wie bei dem obigen synthetischen Versuch mehrtägig abgedampft wurde, schied sich bald etwas Tropid ab. Die wie oben freigemachte Base erstarrte zwar durch Krystalle unseres Tropylo- ψ -tropëins noch nicht, dagegen zeigte das Platinsalz ganz die Löslichkeitsverhältnisse unserer Verbindung.

Doch müssen diese Versuche, um endgiltig zu sein, von Neuem in grösserem Maassstabe aufgenommen werden.

Die eigenthümliche Umwandlung, welche bei der Atropinsynthese Ladenburg's wie bei der unseres Tropylo- ψ -tropëins ein grosser Theil, fast 50 pCt., der angewandten Tropasäure erleidet, indem dieselbe in Tropid übergeht, welches Ladenburg als ein Tropasäureanhydrid von der Formel $C_6H_8O_2$ ansieht, legte uns wie schon früher Ladenburg¹⁾ den Gedanken nahe, ob es nicht gerade dieses Tropid sei, welches die Synthese beider Alkaloïde vermittele. Dies führte zu einigen diesbezüglichen Versuchen, sowie zur weiteren Untersuchung der Zusammensetzung und Constitution des Tropids.

Ladenburg hat das Tropid, weil es ein zähflüssiger Syrup ist, nicht analysirt, und auf dessen Formel nur aus seiner Bildung und seiner theilweisen Umwandlung in Tropasäure durch Kalkhydrat bei 60° geschlossen. Wir fanden, dass das Tropid sich doch soweit reinigen lässt, um es analysiren zu können, und dass es einige für ein Anhydrid ziemlich ungewöhnliche Eigenschaften besitzt. Für sich löst sich das Tropid in kaltem wässrigen Ammoniak oder desgleichen Sodalösung nur sehr wenig auf. Schüttelt man aber eine ätherische Tropidlösung mit wässriger Natriumcarbonatlösung, so geht das

¹⁾ Diese Berichte XII, 947.

Tropid in diese über. Aus dieser Lösung wird es durch Säure wieder frei gemacht; ausgeäthert hinterbleibt es nach dem Verdunsten des Aethers wieder als unverändertes Tropid. Tropid besitzt also die Fähigkeit, vorübergehend als Säure wirken zu können und sich beim Freiwerden wieder zu regeneriren. Tropasäure oder Atropasäure kann dieses Zwischenstadium nicht sein, da beide unter den weiteren Verhältnissen des Versuchs nicht in Tropid übergehen könnten, sondern unverändert bleiben müssten.

Tropid wurde für die Analyse in der vorerwähnten Weise gereinigt und das ölige Product 10 Stunden bei 100° ausgetrocknet. In der Wärme flüssig, erstarrt es dann beim Erkalten zu einem nur schwach gelblich gefärbten, fast kolophoniumharten Harz.

Wie die Analyse zeigt, besitzt das Tropid in der That die von Ladenburg vermuthete Rohformel $C_9H_8O_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.52	72.96 pCt.
H	5.68	5.41 »

Dagegen hat es, wie die Molecularbestimmung nach der Gefrier- und Siedepunktmethode übereinstimmend ergab, das doppelte Moleculargewicht $C_{18}H_{16}O_4$.

Die Molecularbestimmung nach Raoult's Methode wurde in Eisessig ausgeführt, nachdem festgestellt worden war, dass Tropid auch bei längerem Stehen seiner eisessigsäuren Lösung, sich nicht zersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$
Mol.	298 293	293 pCt.

Für die Molecularbestimmung mittelst Siedepunktserniedrigung wurde der Beckmann'sche Apparat und Aether als Lösungsmittel angewendet.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$
M	348	296 pCt.

Der Versuch, aus Tropid und ψ -Tropin zum Hyoscin oder zum Tropylo- ψ -tropin zu gelangen wurde zuerst so angestellt, dass Tropid ($4\frac{1}{2}$ g) und ψ -Tropin (3 g) in Benzollösung im Rohr auf 120° erhitzt wurden. Hiernach hatte sich unter dem überstehenden Benzol eine ölige Schicht abgeschieden, die von Krystallen durchsetzt war. Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch schon bei 80°. Die ölig-krystallinische Schicht erstarrte beim Reiben grösstentheils, namentlich nach mehrmaligem Auskochen mit Benzol zur Wegschaffung des anhaftenden Tropids. Die schliesslich in guter Ausbeute erhaltenen, etwas zähen Krystalle waren in Wasser löslich, neutral und schmolzen bei 129°. Durch kalte verdünnte Salzsäure wurden sie sofort in ψ -Tropin

und eine Säure zerlegt, welche alle Eigenschaften der Atropasäure besass und als solche auch durch die Analyse indentificirt wurde.

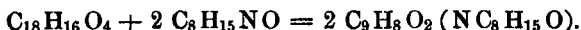
	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.74	72.97 pCt.
H	5.47	5.41 „

Die Verbindung war also atropasaures ψ -Tropin, was einerseits durch eine Stickstoffbestimmung

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NO \cdot C_9H_8O_2$
N	5.11	4.84 pC.

andererseits auch dadurch bewiesen wurde, dass dieselbe Verbindung in schönen Krystallen ausfiel, als äquivalente Mengen von ψ -Tropin und Atropasäure in kaltem Benzol mit einander gemischt wurden. Schmelzpunkt 130—132°.

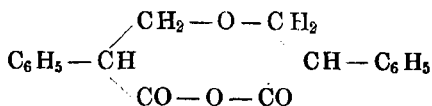
Tropid für sich mit Benzol auf 80° oder 120° erhitzt geht nicht in die gleichzusammengesetzte Atropasäure über; die Umlagerung wird also erst durch die zugefügte Base herbeigeführt und verläuft nach der Gleichung:



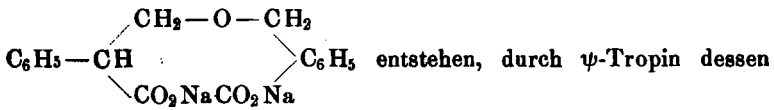
Ladenburg hat schon angegeben, dass Tropid sich theilweise in Tropasäure überführen lasse, dies fanden wir auch bestätigt, als wir Tropid mit Barytwasser bei 60° bis zur Lösung digerirten. Die Umwandlung geht ziemlich langsam und erfordert mehrere Stunden. Die Hauptmenge des Tropids, ca. $\frac{4}{5}$, war in Tropasäure, der Rest in Atropasäure übergegangen.

Das Tropid kann also willkürlich in Tropa- oder Atropasäure umgewandelt werden, dass die Bildung der Letzteren nicht etwa so gedacht werden kann. Dass sich zuerst durch etwaige Feuchtigkeit des angewandten Materials tropasaures ψ -Tropin bildet, das dann bei der Temperatur des Versuchs in atropasaures ψ -Tropin überginge, ergibt sich daraus, dass tropasaures ψ -Tropin, welches in Benzol auf 120° erhitzt wurde, unverändert blieb, und bei der Spaltung nur Tropasäure zurückgab.

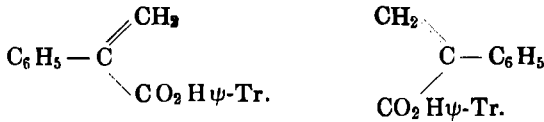
Mit dem oben skizzirten Verhalten des Tropids, namentlich seiner Fähigkeit, aus ätherischer Lösung durch Soda aufgenommen zu werden, sowie sich aus dieser Lösung Säuren unverändert wieder abzuscheiden, scheint uns folgende Constitutionsformel des Tropids am besten in Einklang zu stehen:



Bei der Lösung in Soda könnte daraus das Salz:



atropasaures Salz:



durch Barytwasser endlich Tropasäure:



gebildet werden.

Schliesslich ist es uns aber doch noch gelungen Tropyl- ψ -tropëin aus Tropicid zu erhalten, indem wir uns hierbei des für Mandelsäure- ψ -tropëin angegebenen Verfahrens, nämlich des trockenen Erhitzens der beiden Componenten auf 200° bedienen. Die Ausbeute blieb indess dabei noch hinter der früher erreichten zurück.

Das Platinsalz des so erhaltenen Tropyl- ψ -tropëins ergab:

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$
Pt	19.55	19.67 pCt.

Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

188. N. Caro: Ueber Oxyaurine und Oxyaurincarbonsäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Februar von Hrn. C. Liebermann.)

Aus dem im Jahre 1889 der Firma Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel ertheilten Patent zur Darstellung beizenförmiger Triphenylmethanfarbstoffe (D. R.-P. 49970) ist eine bequeme Methode bekannt, nach welcher man direct, oder durch Zwischenstufen aus der Salicylsäure (Cresotinsäure) und Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) die Aurintricarbonsäure und deren Methylhomologe darstellen kann. Für diese Darstellung giebt das Patent zwei Wege an: 1. einen directen, für die Aurintricarbonsäure, indem 3 Mol. Salicylsäure mit