

Ber. für $C_{17}H_{23}N_2O_3Cl$		Gefunden
C	55.06	55.46 pCt.
H	6.21	6.25 »
N	7.56	8.15 »
Cl	9.58	9.83 »

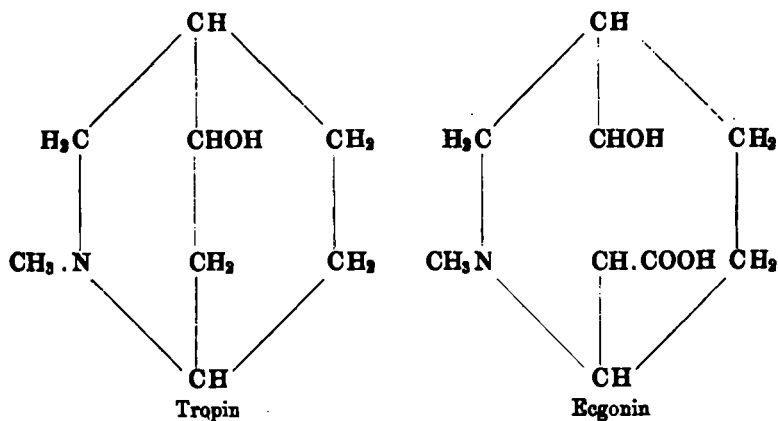
Um über die Stellung der Nitrogruppe im Nitroatropin Aufklärung zu erhalten, haben wir dasselbe durch 2 stündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure zerlegt, es schied sich dabei theilweise in kugeligen Aggregaten eine weisse Säure ab, deren Reste man der sauren Flüssigkeit durch Aether vollends entziehen konnte. Ohne diese Säure weiter zu untersuchen, haben wir sie direct in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali auf dem Wasserbade oxydirt und dabei als Oxydationsproduct Paranitrobenzoesäure in gelblichen Blättchen, vom Schmelzpunkt 290° erhalten. Dadurch ist der Beweis erbracht, dass die Nitrogruppe in den Benzolkern des sauren Bestandtheils des Atropins, der Tropasäure, und zwar in Para-Stellung eingetreten ist.

197. Alfred Einhorn und Louis Fischer: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropin.

[Aus dem Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaft in München.]

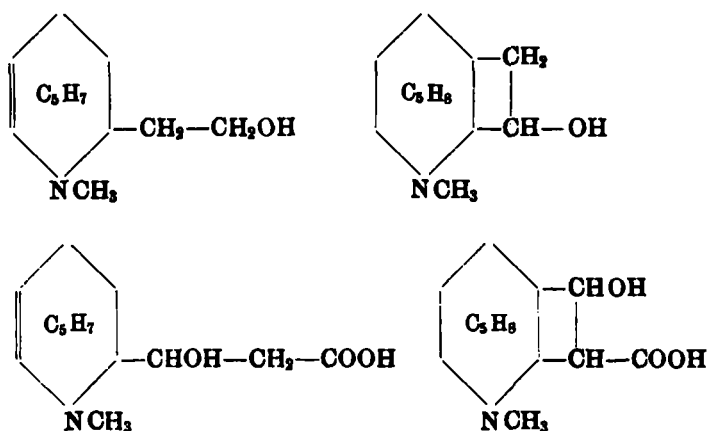
(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Umfassende interessante Untersuchungen über das Tropin haben Merling¹⁾ vor einer Zeit veranlasst für diese Base und das mit ihr in genetischer Beziehung stehende Ecgonin die folgenden neuen Formeln aufzustellen, nach welchen diese Substanzen



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3108.

zugleich als Abkömmlinge des Methylpiperidins und Oxyhexamethylens erscheinen, und welche das chemische Verhalten dieser Verbindungen zur Zeit unzweifelhaft weit besser erklären, als es für das Tropin sowohl die von Ladenburg¹⁾ aufgestellte und die ältere erst unlängst von Liebermann²⁾ wieder vertheidigte Merling'sche³⁾ Formel und für das Ecgonin die einerseits von dem Einen⁴⁾ von uns, andererseits von Liebermann⁵⁾ gegebenen Constitutionsformeln vermögen:



Nichtsdestoweniger sind doch einige Thatsachen bekannt, welche a priori mit den Merling'schen neuen Formeln nicht in Einklang zu bringen sind und von denen eine uns Veranlassung zu den folgenden Untersuchungen gegeben hat. Schon vor einiger Zeit hat der Eine⁶⁾ von uns beobachtet, dass das Tropidin bei der Einwirkung von Unterchloriger Säure in eine Verbindung übergeht, deren Chlorgehalt darauf hinweist, dass sich 2 Molecule Unterchloriger Säure an das Tropidin angelagert haben, wir haben nun das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen und auch die Einwirkung von Unterchloriger Säure auf das Tropin studirt, wobei es sich herausgestellt hat, dass die letztere Reaction zu einer Substanz von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{NCl}_5\text{O}$ führt, womit der Einwand, dass das erwähnte Reactionsproduct von Unterchloriger Säure und Tropidin ein Argument gegen die Merling'sche Formeln abgiebt, hinfällig wird.

1) Ann. Chem. Pharm. 217, 194; diese Berichte XV, 1031.

2) Diese Berichte XXIV, 616.

3) Ann. Chem. Pharm. 216, 354.

4) Diese Berichte XXII, 1495.

5) Diese Berichte XXIV, 616.

6) Diese Berichte XXIII, 2889.

Bringt man eine wässrige Lösung von 7.5 g Tropin zu einer Lösung von Unterchloriger Säure, die man durch Zusatz von Borsäure zu Unterchlorigsaurem Natron bereitet hat, so entsteht nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, dessen Abscheiden beim Verweilen der Flüssigkeit im Dunkeln nach 1 bis 2 Tagen beendet ist. Derselbe wurde mit der Pumpe abgesaugt, mit Wasser gewaschen und seine ätherische Lösung hernach mit Soda durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben grosse prismatische Krystalle, an denen noch geringe Mengen eines Oeles haften, die man jedoch durch 3 bis 4maliges Umkrystallisiren aus Aether vollständig entfernen kann, es resultiren alsdann 10.5 g der vollkommen reinen neuen Verbindung, die bei 111° schmilzt und unzersetzt sublimirt.

- 0.3143 g Substanz gaben 0.3277 g Kohlensäure und 0.0606 g Wasser.
 0.2801 g Substanz gaben 0.2941 g Kohlensäure und 0.0567 g Wasser.
 0.2376 g Substanz gaben 10.1 ccm Stickstoff bei 7.5° und 714 mm Druck.
 0.0915 g Substanz gaben 0.2173 g Chlorsilber.
 0.2162 g Substanz gaben 0.5146 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_6NCl_5O$		Gefunden			
C	28.23	28.43	28.63	—	— pCt.
H	2.01	2.14	2.25	—	— „
N	4.7	—	—	—	— „
Cl	59.66	—	—	4.92	— „
—	—	—	—	58.57	58.88 „

Demnach ist die neue Verbindung aus dem Tropin $C_8H_{15}NO$ durch Austritt eines Kohlenstoffs und 9 Wasserstoffatomen hervorgegangen und es sind 5 Chloratome in das Molekül eingetreten. Besonders auffallend erscheint es, dass die Unterchlorige Säure im Stande ist schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem sonst so beständigen Tropin ein Kohlenstoffatom abzuspalten, in welcher Form das geschieht haben wir freilich bis jetzt noch nicht eruiiren können, jedoch haben wir Anhaltspunkte aufgefunden, welche es uns wahrscheinlich erscheinen lassen, dass die neue Verbindung, welche mit Salzsäure Chlor entwickelt, einen Ester der Unterchlorigen Säure $C_6H_5NCl_4 - CHOC$ darstellt. Eines ihrer Chloratome ist sehr beweglicher Natur und kann aus der Verbindung, indem es durch Wasserstoff ersetzt wird, leicht herausgenommen werden, das geschieht schon z. B. wenn man die Substanz 1 bis 2 Stunden mit absolutem Alkohol kocht, es scheidet sich dann in kleinen Kryställchen ein weisser Körper vom Schmelzpunkt 108° ab, der bei der Analyse Werthe ergab, die auf die Formel $C_6H_5NCl_4 - CHOH$ hinweisen.

- 0.205 g Substanz gaben 0.2462 g Kohlensäure und 0.0549 g Wasser.
 0.2784 g Substanz gaben 13 ccm Stickstoff bei 7° und 730 mm Druck.
 0.151 g Substanz gaben 0.3281 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_7NOCl_4$		Gefunden		
C	31.94	32.75	—	— pCt.
H	2.66	2.97	—	— «
N	5.32	—	5.48	— «
Cl	53.99	—	—	53.74 «

Wenn man das directe Einwirkungsproduct von Unterchloriger Säure auf Tropin mit Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, so löst es sich, wie erwähnt, unter Entbindung von freim Chlor auf. Beim Erkalten krystallisirt alsdann das salzsaure Salz der chlorärmeren Verbindung in weissen glänzenden Blättchen aus, die bei 162° schmelzen und bei der Behandlung mit Wasser in Salzsäure und die bei 108° schmelzende freie Verbindung zerlegt werden, dementsprechend lässt sich beim Auflösen dieser, noch schwach basische Eigenschaften zeigenden Verbindung, in concentrirter Salzsäure das bei 162° schmelzende Chlorhydrat auch leicht gewinnen.

In der Hoffnung nähere Aufschlüsse über die Natur der bei 108° schmelzenden Verbindung zu bekommen, haben wir dieselbe mit Zinn und Salzsäure und auch mit Natrium und Natriumamalgam in Alkoholischer Lösung behandelt, ohne dass es uns jedoch gelungen wäre, hierbei eine für weitere Untersuchungen ausreichende Menge einer neuen Verbindung zu erhalten. Bei dem zuerst erwähnten Versuch resultirte eine winzige Menge einer Base, die ein in kleinen, gelben glänzenden Nadeln krystallisirendes Goldsalz bildete und nach der Behandlung mit Natrium konnte mit Wasserdämpfen auch nur eine Spur einer basischen Verbindung übergetrieben worden, die den Geruch der Piperidinbasen zeigte.

198. Alfred Einhorn und Berthold Rassow. Ueber das Dihydroxyanhydroecgonin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Königl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Schon vor etwa 4 Jahren hat der Eine¹⁾ von uns sich mit der Oxydation des Anhydroecgonins beschäftigt und neben Oxalsäure dabei nur geringe Mengen Ecgonin und Cocayloxyessigsäure erhalten, trotz aller Bemühungen wollte es damals nicht gelingen, die dem Anhydroecgonin zugehörige Dioxysäure zu fassen, wir haben neuerdings, unter etwas veränderten Bedingungen diese Oxydationsversuche

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3035.