

scheidende Säure, die beim Erhitzen sich dunkler färbt, aber bei 350° noch nicht schmilzt. Ihre Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $C_{17}H_{20}N_3O_8$.

Analyse: Ber. Procente: C 51.77, H 5.07, N 10.66.
Gef. » » 51.42, » 5.05, » 12.31.

Gegen concentrirte Salpetersäure scheint diese Säure sehr beständig zu sein.

Dagegen erleiden die dunkleren Oxydationsproducte durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure eine weitere Veränderung unter Bildung einer nahezu rein weissen, aus Alkohol krystallisirbaren Substanz.

Ich hoffe, über die hier skizzirte Arbeit bald Näheres mittheilen zu können und bitte die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

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

[III. Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 24. April.)

Ehe ich auf die Beschreibung der Fortsetzung meiner Versuche eingeehe, muss ich hier über eine Wiederholung der Darstellung des Hydrotropins berichten, die ich aus, durch das Quecksilbersalz gereinigtem, α -Picolin ausführte, um die früher angegebenen Eigenschaften desselben zu controliren. Inzwischen hat nämlich Lipp das ν -Methylpiperidylalkin auf einem etwas anderen Weg dargestellt, und dabei für dasselbe einen anderen Siedepunkt und wesentlich andere Schmelzpunkte der Salze gefunden und vermuthet, dass meine Base nicht rein gewesen sei.²⁾

Ich habe aber bei der Darstellung mit chemisch reinem Picolin meine früheren Angaben durchaus bestätigt gefunden. Den Siedepunkt des Hydrotropins fand ich wieder bei 225°—226°, also 10° höher als Lipp. Der Schmelzpunkt des Quecksilberdoppelsalzes wurde bei 207°—210° gefunden (früher bei 214°), die Analyse desselben lieferte eine neue Bestätigung der früher angegebenen Formel $C_8H_{17}NOHCl$, 5 $HgCl_2$

Analyse: Ber. Procente: Hg 65.21,
Gef. » » 65.15,

¹⁾ Vergl. diese Berichte 22, 2583 und 24, 1619.

²⁾ Diese Berichte 25, 2199.

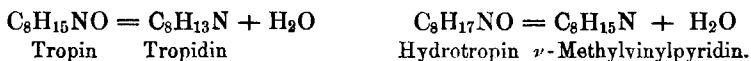
während die von Lipp für sein Quecksilbersalz, dessen Schmelzpunkt bei 165°—166° liegt, angenommene Formel, $C_8H_{17}NOHCl, 6HgCl_2$, 66,51 pCt. verlangt.

Daraus geht hervor, dass entweder die Lipp'sche Base nicht rein war, oder dass dieselbe mit dem Hydrotropin nicht identisch, sondern isomer ist. Im letzteren Fall könnte man an Stereoisomerie denken, und müsste diese in ähnlicher Weise auffassen, wie ich die Isomerie zwischen Coniin und Isoconiin gedeutet habe.

ν-Methylvinylpiperidin. $C_8H_{15}N$.

Schon in meiner letzten Mittheilung habe ich auf die grosse Aehnlichkeit des Hydrotropins mit dem Tropin hingewiesen. Zur Vervollständigung der dort mitgetheilten Thatsachen habe ich jetzt die Einwirkung wasserentziehender Mittel, besonders der conc. Schwefelsäure auf das Hydrotropin studirt, welche mich bei dem Tropin zur Entdeckung des Tropidins geführt hat.

Auch bei dem Hydrotropin verläuft die Reaction durchaus ähnlich, und man erhält das *ν*-Methylvinylpyridin, eine Base, die dem Tropidin in ihren Eigenschaften wieder sehr nahe steht. Man hat:



Zur Darstellung des *ν*-Methylvinylpyridins, $C_5H_9(C_2H_3)NCH_3$, wird Hydrotropin mit dem halben Gewicht Eisessig verdünnt, dann langsam und unter Kühlung die zweifache Menge, conc. Schwefelsäure zugesetzt und mehrere Stunden auf 190° erhitzt. Das Product wird nach dem Erkalten in Wasser eingetragen und mit überschüssiger Natronlauge destillirt, wobei die entstandene Base als in Wasser nicht leicht lösliches Oel überging. Da die weiteren Versuche ergaben, dass durch Abspaltung der Methylgruppe kleine Mengen einer sekundären Base gebildet worden waren, so wurde das Destillat mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumnitrit behandelt. Das gebildete Nitrosamin wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus der wässrigen Lösung, nach Entfernung des Aethers, die Base durch Destillation mit Kali übergetrieben, aus dem Destillat durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet.

Das *ν*-Methyl- α -Vinylpyridin ist eine farblose, flüssige Base, die etwa im gleichen Volum Wasser löslich ist und bei 159°—162° siedet. (Tropidin siedet bei 162°). Ihr Geruch ist dem des Coniins und Tropidins sehr ähnlich, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_{15}N$.

Analyse: Ber. Procente: C 76.80, H 12.0 N 11.20.
Gef. » » 77.01, 76.74 » 12.39, 12.17 » 11.06.

Das Platinsalz bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser octaëdrisch aussehende Krystalle, welche bei 197° — 198° wie Tropidinplatin schmelzen und der Formel $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$ entsprechen:

Analyse: Ber. Procente: C 14.57, H 2.42, Pt 29.52.

Gef. » 14.39, » 2.59, Pt 29.73.

Das Goldsalz fiel ölig, erstarrte aber bald.

Oxydation des Hydrotropins durch Chloranil.

Schon in der letzten Mittheilung habe ich das aus dem Hydrotropin durch Ferricyankalium entstehende Oxydationsproduct beschrieben. Seit jener Zeit habe ich eine ganze Reihe anderer Oxydationsmittel auf Hydrotropin einwirken lassen, wie Chlorkalk, Brom und Natron, Kaliumpermanganat, Salpetersäure, salpetrige Säure, Chromsäure, Goldchlorid, Chloranil u. s. w. Da bei allen diesen Versuchen das gewünschte Ziel, die Darstellung des Tropins, nicht erreicht wurde, so wird es hier genügen, wenn ich auf die Resultate eines solchen Versuches etwas näher eingehe, und die Oxydation durch Chloranil beschreibe.

8 g Hydrotropin wurden in wässriger Lösung mit 12.6 g Chloranil unter Rückflusskühlung so lange gekocht, bis das Oxydationsmittel fast vollständig verschwunden war. Dann wurde vom zurückgebliebenen Chloranil und gebildeten Chlorhydrochinon filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde mit Natron stark übersättigt und wiederholt mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt. Nach der Destillation des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel, das in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser bildete das Goldsalz grobkörnige Krystalle vom Schmelzpunkt 186 bis 188° (Tropingold schmilzt bei 202°). Die Zusammensetzung stimmt annähernd auf die Formel $C_8H_{15}NOHClAuCl_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 19.98, H 3.33, Au 40.96.

Gef. » » 20.18, » 3.94, » 40.67.

Da alle Versuche, aus dem Goldsalz ein krystallisirtes Platinsalz darzustellen, scheiterten, so wurde es in ein Quecksilbersalz verwandelt. Dies fällt als schwer löslicher, gut krystallisirter Niederschlag aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 207 bis 208° und das Aussehen und die Zusammensetzung von Tropinquecksilber hatte, dessen Schmelzpunkt aber bei 246° liegt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NOHCl, 6HgCl_2$.

Procente: C 5.32, H 0.88, Hg 66.58.

Gef. » » 5.06, » 1.17, » 66.40.

Oxydation von Benzoylhydrotropein durch Wasserstoffsuperoxyd.

Die ungenügenden Resultate, welche mir die Oxydation des Hydrotropins geliefert haben, führten mich zu der Ansicht, dass sich die Reaction nicht oder wenigstens nicht ausschliesslich auf die Wasserstoffatome des Piperidinkerns beschränke, sondern dass auch Wasserstoffatome der Seitenkette dem Molekül entzogen würden, so dass also die Oxydationsproducte Gemenge seien, unter denen sich der dem Alkin entsprechende Aldehyd finde. Um die Bildung des letzteren womöglich zu verhindern, habe ich daher in der Folge nur noch den Benzoylester des Hydrotropins der Oxydation unterworfen.

Dieser Benzoylester, der bisher noch nicht beschrieben wurde, wird erhalten, wenn man das *ν*-Methyl- α -pipecolylalkin, in viel Wasser gelöst, nach und nach und unter fortwährendem starken Schütteln mit der 3fachen Menge Benzoylchlorid versetzt, und so lange Erwärmung eintritt mit Eiswasser kühlt. Sobald das Chlorid vollständig zerlegt ist, wird durch wiederholtes Schütteln mit Aether die gebildete Benzoesäure entfernt, und dann aus alkalischer Lösung das in Wasser sehr schwer lösliche Benzoylalkin durch Aether entzogen. Aus dem Rückstand kann man durch Zusatz von viel Natron und Ausschütteln mit Chloroform das nicht in Reaction getretene Hydrotropin wieder gewinnen. Das Benzoylhydrotropein ist ein dicker, in Wasser fast unlöslicher Syrup.

Zur Oxydation wurde u. A. die von R. Wolfenstein in meinem Institut ausgearbeitete und von so schönem Erfolg beim Piperidin verwerthete Methode benutzt¹⁾.

Benzoylhydrotropein wurde mit der berechneten Menge 3procentigem Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz eines Stückchens Platinschwamm 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Wasserstoffsuperoxyd war dann vollständig verschwunden, und es war eine in der Kälte Kupferacetat reducirende Substanz entstanden. Die Lösung wurde nun mit viel festem Kali versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und dieses abdestillirt. Der Rückstand ist eine in Wasser leicht lösliche syrupöse Base.

Dieselbe liefert ein schwer lösliches krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe ward aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildet dann gut ausgebildete wasserhelle Würfel mit abgestumpften Ecken, ganz ähnlich wie Tropinquecksilber. Doch liegt ihr Schmelzpunkt bei 210°, während das Tropinsalz bei 246° schmilzt. Sie besitzen auch die Zusammensetzung des Tropinquecksilbers $C_9H_{15}NOHCl$, $6 Hg Cl_2$.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2777.

Analyse: Ber. Procente: Hg 66.58.

Gef. • » 66.51.

Das aus dem Quecksilbersalz gewonnene Platinsalz war nicht zur Krystallisation zu bringen, dagegen lieferte es ein schwer lösliches krystallinisches Goldsalz, das nach 2maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 180° schmolz, aber schon bei 166° zu sintern begann. Die Analyse stimmt zur Formel des Tropicgoldes $C_8 H_{15} NOH Cl Au Cl_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 19.98, H 3.33.

Gef. » » 20.16, » 3.74.

Wird die durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd erhaltene Base, die ich α -Tropin nennen will, durch Erwärmen mit Jodmethyl in wässriger Lösung in Methylammoniumjodür verwandelt, dann mit Chlorsilber geschüttelt, und das so erhaltene Chlorür mit Sublimatlösung gefällt, der krystallinische Niederschlag umkrystallisirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man wie beim Tropin ein krystallinisches Chlormethylat, während das des Hydrotropins ölig ist¹⁾.

Wird das α -Tropin auf dem Wasserbad mit Mandelsäure und Salzsäure einige Tage erwärmt, so erhält man das α -Homatropin, welches wie das Homatropin eine kurze mydriatische Wirkung auf das Auge ausübt, während Hydrotropin bei derselben Behandlung keine mydriatische Wirkung ausübende Base lieferte. Leider ist es mir aber nicht möglich gewesen, krystallinische Salze dieses α -Homatropins darzustellen.

Aus der Gesammtheit meiner synthetischen Versuche zur Darstellung des Tropins geht hervor, dass es mir noch nicht gelungen ist, dieses selbst in reinem Zustand zu erhalten. Dagegen glaube ich ebenso bestimmt behaupten zu können, dass die von mir gewonnenen synthetischen Basen, namentlich das α -Tropin, alle wesentlichen Eigenschaften des Tropins besitzen und sich namentlich von ihm durch Schmelzpunktsdifferenzen und Krystallisationsfähigkeit etc. der Salze unterscheiden. Ich glaube daraus schliessen zu sollen, dass die von mir synthetisch erhaltenen Verbindungen dem Tropin chemisch sehr nahe stehende Körper sind, oder auch Gemenge von Tropin selbst mit Hydrotropin oder mit isomeren Tropinen darstellen.

Jedenfalls glaube ich die Gesammtheit dieser synthetischen Versuche, wenn sie auch zu dem gewünschten Ziel nicht geführt haben und die ich deshalb noch fortsetzen werde, als wesentliche Bestätigung meiner früher geäußerten Ansichten über die Constitution des Tropins betrachten zu dürfen, und ich kann nur bedauern, dass nicht alle Fachgenossen diese Auffassung theilen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1625.

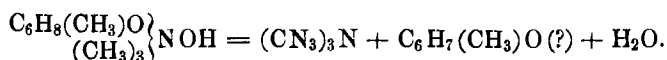
Etwas näher eingehen aber muss ich auf eine Veröffentlichung Merling's, der seine entgegenstehenden Ansichten in sehr entschiedener Weise zum Ausdruck brachte.

Zunächst hatte ich nicht die Absicht, mich auf eine Kritik seiner theoretischen Auseinandersetzungen einzulassen; nachdem aber Chemiker wie Liebermann, Einhorn u. A. seinen Ansichten zugestimmt haben, muss ich meine Zurückhaltung aufgeben, da sie falsch gedeutet werden könnte.

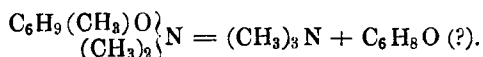
Da möchte ich zunächst Verwahrung einlegen in Bezug auf die wenig objective Auffassung, die Merling hinsichtlich unserer früheren Arbeiten über Tropin geltend macht.

Er sagt nämlich¹⁾, dass er zuerst die Spaltungsproducte des Tropins, Tropilen, $C_7H_{10}O$, und Tropiliden, C_7H_8 , erhalten habe und kann sich dabei nur auf folgende Angaben stützen²⁾:

Bei der Destillation des Dimethyltropinoxyhydrats erhält er ein in Säuren unlösliches Oel, das sich mit Brom verbindet, aber zu einer näheren Untersuchung nicht ausreicht. Er schliesst daraus, dass die von anderer Seite ausgesprochene Ansicht, wonach das Tropin ein Derivat des Pyridins sei, irrig ist und formulirt die Spaltung des Dimethyltropinoxyhydrats:



Die Zersetzung des Methyltropins soll dagegen nach folgender Gleichung verlaufen:



Und darauf allein gründet Merling seine Prioritätsansprüche bezüglich der Entdeckung jener Spaltungsproducte³⁾. Dabei erwähnt er den Kohlenwasserstoff gar nicht, und für den sauerstoffhaltigen Körper giebt er zwei Formeln, die offenbar nicht auf Analysen beruhen. Auch ist die letzte Gleichung ganz unrichtig.

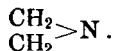
Was nun aber seine Ansichten über die Constitution des Tropins betrifft, so beruhen diese namentlich auf einer von ihm ausgeführten Untersuchung über das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff. Darin weist er nach, dass ν -Methylpiperidin bei weiterer Methylierung und Spaltung durch Salzsäure, entgegen den Angaben Hofmann's nicht Methylpiperidin regenerirt, sondern eine damit isomere Base, das ν -Methyl- α -Pyrrolidin erzeugt, während das homologe ν -Methyl- α -Pipicolin bei derselben Behandlung regenerirt wird.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3110.

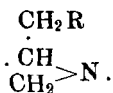
²⁾ Diese Berichte 14, 1832.

³⁾ Ann. d. Chem. 264, 320.

Deshalb glaubt Merling annehmen zu dürfen ¹⁾, dass Basen mit dem Atomcomplex



der gleichen Umwandlung wie *ν*-Methylpiperidin in Pyrrolidinbasen fähig sind, dass aber von Ammoniumoxyhydraten, welche wie α -Pipicolin den Complex



enthalten, zu erwarten sei, dass sie sich ähnlich wie *ν*-Methyl- α -Pipicolin verhalten und bei der analogen Spaltung regeneriert werden.

Dieser Schluss, der am Ende der erwähnten Abhandlung noch in einer hypothetischen Form ausgesprochen wird, geht offenbar weit über die Thatsachen hinaus. Er würde erst eine Berechtigung erhalten haben, wenn er auf Piperidinderivate mit ungesättigten Alkylen ausgedehnt worden wäre.

Merling hält denselben aber schon wenige Monate später, ohne auch nur eine einzige Thatsache zu seiner weiteren Begründung beigebracht zu haben, für eine unumstössliche Thatsache.

Nach ihm ist »durch die Rückbildung von Tropidin aus Hydrochlor- α -Methyltropidin der Nachweis geführt, dass im Tropidin die

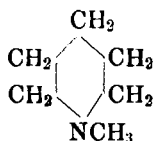
Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{R} \\ \cdot\text{CH} \\ \text{C} \end{array} > \text{NCH}_3$ enthalten ist.«

In der That aber lässt sich leicht zeigen, dass Merling's Ansicht nur eine der möglichen Auffassungen, aber keineswegs bewiesen ist. Er hat doch nur festgestellt, dass α -Pipicolin bei der erwähnten Reaction regeneriert wird, aber keineswegs nachgewiesen, dass solches bei α -substituirten Piperidinen mit ungesättigten Radicalen nicht der Fall ist. Aus seinem Versuch kann also höchstens der Schluss gezogen werden, dass 1 α -Wasserstoff des Piperidins ersetzt sein muss, wenn bei der Methylierung und darauffolgenden Spaltung durch Salzsäure, die Base regeneriert werden soll. Diese Bedingung ist aber für das Tropidin bei der von mir gegebenen Auffassung für dasselbe durchaus der Fall, und es liegt somit in Merling's Versuchen kein Grund vor, die Formel des Tropidins zu verändern.

Ich will darauf noch etwas näher eingehen. Die Spaltung des *ν*-Methylpiperidins fasse ich noch ebenso auf wie früher ²⁾. Ich nehme also an, dass das *ν*-Methylpiperidin,

¹⁾ Die bei dem Butallylmethylcarbinamin und bei dem Butallylmethylcarbidimethylamin gefundenen Thatsachen kommen bei der Schlussfolgerung nicht in Betracht.

²⁾ Diese Berichte 16, 2058.

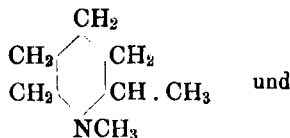


dadurch in Dimethylpiperidin verwandelt wird, dass 1 β -Wasserstoff austritt, während der Stickstoff noch 1 Methyl aufnimmt:

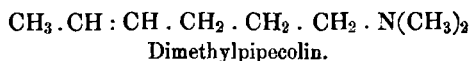


Dieser Auffassung schliesst sich jetzt Merling an¹⁾.

Ganz ebenso fasse ich die Umwandlung des ν -Methylpipercolins in Dimethylpipercolin auf. Man hat



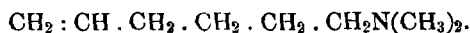
ν -Methylpipercolin.



Das Chlorwasserstoffadditionsproduct erbält dann die Formel:



und daraus wird ν -Methylpipercolin regeneriert. Hier hat Merling eine andere Auffassung gewählt, die schon, weil sie sich nicht an den analogen Vorgang im Piperidin anlehnt, weniger plausibel erscheint. Nach ihm tritt beim Pipercolin 1 Wasserstoff aus dem in α -Stellung befindlichen Methyl aus, und er kommt so zu folgender Formel für das Dimethylpipercolin:

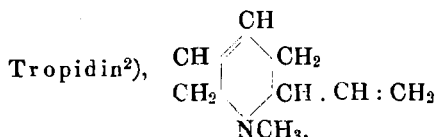


Was die von Merling bei der weiteren Spaltung des Dimethylpipercolins beobachteten isomeren Kohlenwasserstoffe C_6H_{10} betrifft, so glaube ich, dass zunächst eine Verbindung von der Formel:



entsteht, die sich dann theilweise in Diallyl umlagert.

Bei dem Tropicidin nehme ich einen ganz analogen Vorgang an, wie beim ν -Methylpipercolin und erhalte folgende Formel:



¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 310.

²⁾ Diese Formel weicht nur unwesentlich von der früher von mir vorgeschlagenen ab.

Methyltropidin, $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH} : \text{CH} . \text{CH} : \text{CH} . \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

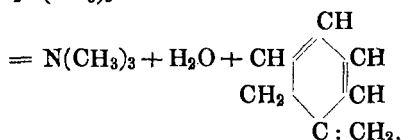
Das Hydrochlor-Methyltropidin wird dann



und daraus wird Tropidin regenerirt.

Dass das Methyltropidin nur 1 Mol. Salzsäure addirt, ist allerdings auffallend, doch kennt man viele ähnliche Thatsachen. So addiren z. B. einige Dihydroterephthalsäuren 2 At. Brom, andere 4 Atome.

Das Methyltropidin geht durch Aufnahme von Jodmethyl und Behandlung mit Silberoxyd in das Dimethyltropidiniumoxydhydrat über, das durch Kochen mit Wasser in Trimethylamin, Wasser und Tropiliden zerfällt nach der Gleichung:



Ich komme also für das Tropiliden zu derselben Formel wie Merling, aus der sich ebenso wie dort die von ihm beobachteten interessanten Umwandlungen dieses Kohlenwasserstoffes in Benzylbromid und Bittermandelöl erklären.

So erhält man also eine einfache Erklärung aller bei dem Tropin beobachteten Thatsachen, indem man diesem die von mir schon lange vorgeschlagene Constitutionsformel beilegt, wonach dasselbe mit dem Coniin, den Conhydrin und namentlich den vom Piperidin ableitbaren Alkinen verwandt erscheint, mit denen es doch auch eine ausserordentliche Aehnlichkeit zeigt.

Die Merling'sche Tropinformel dagegen giebt diesem Körper eine Ausnahmstellung. Er erscheint als Derivat eines Doppelrings, der bisher in keiner anderen Verbindung angenommen worden ist¹⁾ und für dessen Existenz auch nicht eine Thatsache angeführt werden kann.

Die ohne jede Analogie dastehende Formel beruht auf Vorstellungen, die sich bisher nicht haben realisiren lassen.

Wenn man die Kekulé'sche Chinonformel als dem widersprechend hier anführen wollte, so kann ich diese Analogie doch nur als sehr entfernt anerkennen und muss hervorheben, dass ihr die Ketonformel für das Chinon als mindest gleichberechtigte Concurrentin gegenübersteht. Worauf ich aber namentlich Gewicht lege, ist, dass es bisher

¹⁾ Dass auch im Egonin derselbe Ring angenommen wird, widerlegt diese Behauptung nicht, da dasselbe als Tropidinderivat betrachtet wird.

niemals gelingen wollte, zwei in Parastellung befindliche Kohlenstoffketten, oder eine Kohlenstoffkette mit einer Stickstoffkette zu verbinden.

Solange alle derartigen Versuche erfolglos bleiben, halte ich Merling's Formel für eine Fiction, jeder realen Basis baar und nicht discutirbar.

211. A. Ladenburg: Berichtigung.

(Eingegangen am 24. April.)

Ich habe in meiner letzten Mittheilung (Berichte 26, 854) angegeben, dass es nicht gelungen sei, durch Weinsäure das β -Pipecolin zu spalten.

Nun habe ich aber unter wenig veränderten Verhältnissen den Versuch wiederholt, und fand die Base aus dem zuerst auskristallisirenden Salz schwach linksdrehend, während die Base der Mutterlauge sich als schwach rechtsdrehend erwies¹⁾. Da das α -Pipecolin nach einer früher angegebenen Methode möglichst vollständig entfernt war, dieses ausserdem eine Drehung nach der entgegengesetzten Richtung veranlassen würde, so glaube ich annehmen zu sollen, dass das β -Pipecolin wirklich gespalten ist, doch werden die Versuche im hiesigen Laboratorium fortgesetzt. — Auch habe ich in Folge dessen die Versuche zur Spaltung des Tetrahydrochinolins und ähnlicher Körper wieder aufgenommen, in der Hoffnung auch hier zu einem positiven Resultat zu gelangen.

Gleichzeitig bemerke ich, dass die (l. c.) von Wolff angegebenen Thatsachen doch kaum zu Gunsten der zweiten von mir aufgestellten Hypothese herangezogen werden können; sie finden vielmehr die einfachste Erklärung durch das Vorhandensein der 4 asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Tetramethylpiperazin.

212. Joseph Klein: Ueber eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 15. April.)

Die unter obigem Titel in dem mir gestern zugegangenen Hefte 6 (S. 786) der Berichte befindliche Aeusserung des Herrn Prof. Cannizzaro zu meinen Untersuchungen über das Santonin enthält das von mir Gewünschte keineswegs. Darum muss ich die in Aus-

¹⁾ Drehungswinkel für das Decimeterrohr 0.52° .