

Versuchen ein und dasselbe β -Anilinobuttersäureanilid gegeben, also dieselbe Verbindung, welche unter den gleichen Bedingungen auch aus Crotonsäure und ihrem Anilid erhalten wird. Die erhaltene Base wurde zur näheren Charakterisirung stets in ihr, in Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz übergeführt, das in rhombischen, bei 212° schmelzenden Blättchen krystallisirt. — Trimethylencarbonsäure lieferte bei diesem Versuche ihr Anilid, wie im allgemeinen Theile bereits angegeben ist.

444. Hans und Astrid Euler:

Zur Kenntniss des Formaldehyds und der Formiatbildung.

(Eingegangen am 30. Juni 1905.)

1. Neutralisation des Formaldehyds.

Wie durch G. Schmidt's Arbeiten, besonders aber durch Claisen's eingehende Untersuchungen allgemein bekannt geworden ist, werden mannigfache Condensationsreactionen durch Alkalien stark beschleunigt. Die Wirkungsweise der Alkalien bei diesen Reactionen ist bis jetzt unaufgeklärt.

In Rücksicht auf die wichtige Condensation, welche unter gewissen Bedingungen vom Formaldehyd zu Zucker führt, wurde der Zustand des Formaldehyds in verdünnter alkalischer Lösung studirt.

Es ergab sich, dass der Formaldehyd sich wie eine schwache Säure verhält, dass also aus Formaldehyd und Alkali das Alkalisalz des Aldehyds gebildet wird, welches in wässriger Lösung zum Theil hydrolysirt ist.

Die Stärke des Formaldehyds als Säure wurde durch folgende Versuche ermittelt:

Es wurden im Beckmann'schen Gefrierapparat 20 ccm einer 1-n. Formaldehydlösung¹⁾ mit 20 ccm Wasser gemischt und die Ge-

¹⁾ Die Lösungen des Formaldehyds wurden aus 40-procentigem käuflichen Formol bereitet. Dasselbe wurde verdünnt, neutralisirt und destillirt. In Rücksicht auf die Ergebnisse von Tollens' Lösungen wurde der destillirte Aldehyd für diese Untersuchung nie in concentrirter als 7-procentiger Lösung aufbewahrt. Diese Lösungen zeigen gegenüber Phenolphthalein nur eine sehr geringe Acidität. Da keine der bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds ganz zuverlässige Resultate liefert, so wurde die Concentration der gereinigten destillirten Formaldehydlösungen aus dem Gefrierpunkt berechnet.

frierpunktserniedrigung dieser Lösung bestimmt; diese betrug: 0.93° . In gleicher Weise wurden 20 ccm einer 1-n. Natronlauge mit 20 ccm Wasser gemischt; die Gefrierpunktserniedrigung der 0.5-n. Natronlauge betrug 1.73° . Hierauf wurden 20 ccm der 1-n. Formaldehydlösung mit 20 ccm der 1-n. Natronlauge bei 0° gemischt und sofort die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung bestimmt; sie betrug 2.23° . Wären die beiden gelösten Stoffe unverändert geblieben, so würde die Gefrierpunktserniedrigung der Mischung gleich sein der Summe der für jede Componente gefundenen, also $0.93 + 1.73 = 2.66^{\circ}$. Die gefundene Gefrierpunktserniedrigung 2.23° zeigte also an, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf Formaldehyd in der Kälte augenblicklich die Anzahl der gelösten Moleküle um einen gewissen Betrag kleiner wird.

Zunächst wurde festgestellt, dass hier eine wirkliche Neutralisation vorlag. Bekannte Lösungen von Formaldehyd und Natronlauge wurden bei 0° gemischt; in einem Theil dieser Mischung wurde die Natronlauge sofort nach der Mischung mit Schwefelsäure zurücktitrirt, in einem andern, nachdem die Mischung 3 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte; es zeigt sich, dass die Concentration der Natronlauge mit der Temperatur nicht abgenommen hatte; die bei höherer Temperatur eintretende Bildung von Natriumformiat und Methylalkohol war also hier ausgeschlossen. Demgemäss war auch der Gefrierpunkt der Mischung unmittelbar nach der Herstellung derselbe, wie nach 2 und nach 5 Stunden. Um zu untersuchen, ob die Reaction zwischen Formaldehyd und Natronlauge eine Addition oder eine Neutralisation ist, haben wir die Leitfähigkeit verdünnter Natronlaugen in Gegenwart und Abwesenheit von Formaldehyd gemessen.

So wurden beispielsweise folgende Leitfähigkeiten κ bei 0° gefunden:

$$\begin{array}{ll} 0.50\text{-n. NaOH} & \kappa = 0.0553 \\ 0.50\text{-n. NaOH} + 0.50\text{-n. HCOH} & \kappa = 0.0209. \end{array}$$

Es ist also durch Zusatz des Formaldehyds etwa die Hälfte Hydroxylionen der Natronlauge verschwunden.

Lässt schon dieses Ergebnis in Vereinigung mit den gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen die Annahme einer Addition, wie sie etwa zwischen NaHSO_3 und Formaldehyd¹⁾ eintritt, nicht zu, so

¹⁾ Da über den Zerfall der Verbindung zwischen Formaldehyd und saurem Natriumsulfit oder ähnlicher Molekularcomplexe noch nichts bekannt war, habe ich auch eine solche Lösung in der oben beschriebenen Weise untersucht. Es wurden 10.4 g des frisch dargestellten, krystallisirten, sauren

wurde das Verschwinden der Hydroxylionen noch besonders in der Weise quantitativ festgestellt, dass die Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylesters durch Natronlauge in Gegenwart von Formaldehyd gemessen wurde. Diese Messungen werden an anderer Stelle mitgetheilt und discutirt werden. Zweifellos ist die Wechselwirkung (in der Kälte) zwischen Formaldehyd und starken Basen eine Neutralisation¹⁾, und die von Delépine (*Compt. rend.* 124, 1454) gemessenen Wärmeeffekte bei der Mischung von Kalilauge und Formaldehydlösungen in der Kälte sind Neutralisationswärmen²⁾.

Die Neutralisation bezw. die Hydrolyse des Formaldehyd-Natriumsalzes wurde nun quantitativ untersucht, und zwar durch Gefrierpunktsbestimmungen analog den oben beschriebenen. Die Concentrationen der untersuchten Mischungen waren 0.25—1.00 normal in Bezug auf Aldehyd und Natriumhydroxyd.

Die Messungen wurden mit den üblichen Vorsichtsmaassregeln hinsichtlich Unterkühlung und Badtemperatur ausgeführt und je 3 Mal wiederholt.

Die Mittelwerthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

In der folgenden Tabelle sind auf der Ordinate die Concentrationen des Natriumhydroxyds eingetragen, auf der Abscisse die Differenzen zwischen den aus der Summe der Componenten berechneten und den gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen, dividirt durch die theoretische molekulare Gefrierpunktserniedrigung 1,86. Die auf der Abscisse eingetragenen Werthe geben also die Anzahl der aus dem Liter Lösung durch die Neutralisation verschwundenen Moleküle an.

Sulfit auf 100 ccm Lösung verdünnt; 20 ccm dieser Lösung, mit 20 ccm Wasser gemischt, zeigten die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\begin{array}{r}
 A = 1.675^0 \\
 20 \text{ ccm } 2.72\text{-n. Formaldehyd} + 20 \text{ ccm } \text{H}_2\text{O} \quad \mathcal{A}_1 = 2.52^0 \\
 \text{Summe: } \mathcal{A} + \mathcal{A}_1 = 4.195^0 \\
 20 \text{ ccm } 2.72\text{-n. Formaldehyd} + 20 \text{ ccm-n. NaHSO}_3 = 3.48^0 \\
 \text{Differenz: } 0.715^0.
 \end{array}$$

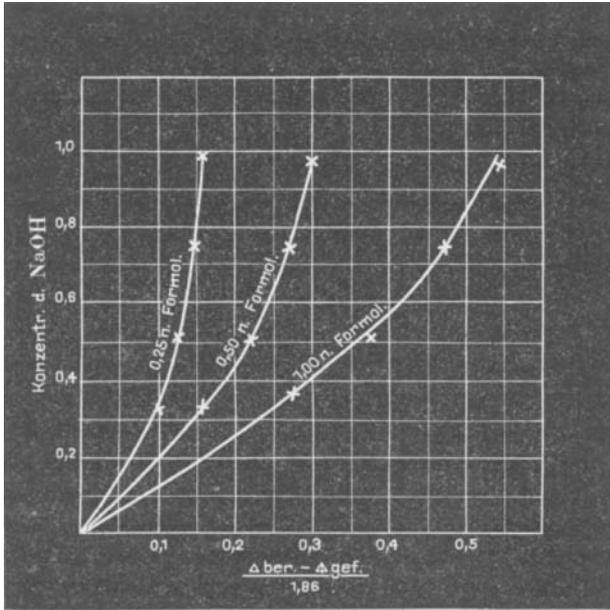
Es berechnet sich hieraus, dass 1 Mol HCOH, NaHSO₃ — in 1 L Wasser gelöst — ungefähr zur Hälfte in seine beiden Componenten gespalten ist.

¹⁾ Erheblich schwächer, aber deutlich ist die Salzbildung zwischen Formaldehyd und Salzsäure; der Formaldehyd ist deshalb zu den amphoterer Elektrolyten zu zählen.

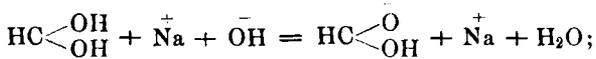
²⁾ Die analoge Salzbildung findet auch beim Chloralhydrat statt; sie wurde bei diesem Körper von Reicher und von J. E. Enklaar vermuthet; siehe Ostwald, *Lehrb. d. allg. Chem.*, 2. Aufl., II, 2, S. 242, und *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 23, 419.

Die einfachste Annahme, unter welcher die erhaltenen Versuchsergebnisse berechnet werden können, ist die, dass der Formaldehyd

Tabelle a.



als schwache einbasische Säure neutralisirt wird. Unter der vereinfachenden Annahme vollständiger Dissociation des Natriumhydroxyds und des Natriumsalzes des Formaldehyds ergibt sich dann folgende Reaktionsgleichung:



aus ihr ist ersichtlich, dass für jedes neutralisirte Molekül Formaldehyd 1 Molekül aus der Lösung verschwindet.

Berechnet man indessen die Hydrolyse des Formaldehydsalzes unter obigen Annahmen nach der Formel:

$$K = \frac{[\text{HC}(\text{OH})_2][\text{NaOH}]}{[\text{HC}(\text{OH})\text{ONa}]},$$

wobei [] die Concentration der entsprechenden Stoffe bedeutet, so steigen die Werthe von K erheblich mit steigender Concentration des Natriumhydroxyds.

Gleichzeitig ausgeführte Messungen über die Leitfähigkeit der studirten Lösungen und über die Geschwindigkeit, mit welcher Aethylacetat veräuffert wird, — Messungen, deren Discussion hier zu weit führen

würde, — haben ergeben, dass der Formaldehyd eine sehr schwache zweibasische Säure ist.

Die Hydrolyse einer sehr schwachen zweibasischen Säure bzw. zweiseitigen Base war bis jetzt noch nicht näher behandelt worden. Anzeichen für die Salzbildung in der zweiten Aminogruppe glaube ich auch beim Harnstoff gefunden zu haben.

In verdünnter Lösung der Salze, wo dieselben sehr weitgehend hydrolysiert sind, kann die Dissociation des zweiten Wasserstoffs des Formaldehyds vernachlässigt werden, und man kann dann die beiden Körper als binäre Elektrolyte behandeln, wie es bekanntlich J. Walker beim Harnstoff gethan hat.

Zum Vergleich der Hydrolyse des Formaldehydmononatriumsalzes und des Harnstoffnitrats in mässig verdünnter Lösung theile ich folgende Gefrierpunktserniedrigungen Δ mit:

	Δ		Δ
0.502-n. Harnstoff	0.97 ^o	0.500-n. Formaldehyd	0.93 ^o
0.500-n. HNO ₃	1.85 ^o	0.500-n. NaOH	1.73 ^o
Summe: 2.82 ^o .		Summe: 2.66 ^o .	
0.502 Harnstoff + 0.500 HNO ₃	2.37 ^o	0.500-n. Formaldehyd + 0.500-	
Differenz: 0.45 ^o .		n. NaOH	2.23 ^o
		Differenz: 0.43 ^o .	
0.250-n. Harnstoff	0.47 ^o	0.250-n. Formaldehyd	0.47 ^o
0.500-n. HNO ₃	1.85 ^o	0.500-n. NaOH	1.73 ^o
Summe: 2.32 ^o .		Summe: 2.20 ^o .	
0.250-n. Harnstoff + 0.500 n.-		0.250-n. Formaldehyd + 0.500-	
HNO ₃	2.10 ^o	n. NaOH	2.015 ^o
Differenz: 0.22 ^o .		Differenz: 0.185 ^o .	

Es zeigt sich, dass das Alkalisalz des Formaldehyds und das Nitrat des Harnstoffs in gleich concentrirter Lösung nahezu gleich stark hydrolysiert sind.

J. Walker hat gefunden, dass die Hydrolyse des Harnstoffchlorhydrates von der Temperatur so gut wie unabhängig ist¹⁾; es ist zu erwarten, dass dies für die Salze aller derartig schwachen Elektrolyte²⁾ also auch für diejenigen des Formaldehyds gilt.

Die mitgetheilten Messungen lassen sich also folgendermaassen zusammenfassen: Das Formaldehyd ist eine schwache Säure, welche mit starken Basen Salze bildet; eine 1-normale Lösung des Formaldehydmononatriumsalzes enthält ungefähr die Hälfte des Salzes als solches, während die Hälfte in freie Base und freien Form-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 83, 484 [1903].

²⁾ H. Euler, Zeitschr. für phys. Chem. 36.

aldehyd gespalten ist. In verdünnter Lösung lässt sich das Formaldehydsalz als binärer Elektrolyt behandeln; die Stärke (Dissoziationsconstante) des Formaldehyds als Säure beträgt rund $1 \cdot 10^{-14}$ bei 0° .

2. Die Bildung ameisensaurer Salze aus Formaldehyd.

Bei dem nahen Zusammenhang zwischen der Zuckercondensation und der Kohlenstoffassimilation der Pflanzen erschien es uns wünschenswerth, die Reactionsbedingungen der Zuckerbildung aus Formaldehyd näher kennen zu lernen, um Anhaltspunkte für das Verständniss der entsprechenden Vorgänge in den Pflanzen zu erhalten.

Für den Reactionsverlauf kommen hauptsächlich in Betracht die Concentration der Basis und des Formaldehyds sowie die Temperatur. Ausserdem war aus den vorhandenen Literaturangaben zu entnehmen, dass verschiedenen Basen eine spezifische Wirkung zukommt.

Die für verschiedene Basen wechselnden und relativ engen Grenzen, zwischen welchen die Reaction erfolgt, werden dadurch bestimmt, dass der Formaldehyd in alkalischer Lösung an zwei völlig unabhängigen Reactionen betheiligt ist, nämlich einerseits der Condensation und andererseits der Formiatbildung.

Es war also die erste Aufgabe, beide Reactionen getrennt zu verfolgen.

Die Formiatbildung ist von beiden Reactionen die allgemeinere Erscheinung. Ueberall, wo Formaldehyd mit starken Basen bei erhöhter Temperatur zusammentrifft, erfolgt eine Spaltung in Ameisensäure (Formiat) und Methylalkohol¹⁾; sogar bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich dieser Vorgang constatiren²⁾. Am besten ist bis jetzt die analoge Reaction des Benzaldehyds bekannt.

Bei einer Formaldehydconcentration von 2--4 pCt. und einer Basenconcentration von $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{25}$ -normal Natron ist die Zuckerbildung ausgeschlossen, und die Formiatbildung kann dann bei etwa 50° bequem quantitativ verfolgt werden.

Im Thermostaten wurde die vorgewärmte Formaldehydlösung mit der berechneten Menge 2-n. Alkalilösung gemischt und in Proben von 10 ccm von Zeit zu Zeit die noch vorhandene Menge der Base titrimetrisch bestimmt.

Die numerischen Resultate sind in den folgenden Tabellen verzeichnet. In der ersten Columne wird unter t die Versuchsdauer in Minuten angegeben, in der zweiten Columne unter a—x die zur Zeit t zur Titration von 10 ccm Lösung verbrauchte Menge $0.10\text{-n. } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$ und in der dritten Columne unter

¹⁾ O. Loew, diese Berichte 21, 27 [1888].

²⁾ M. Delépine, Bull. soc. chim. 17, 939 [1897].

K die nach der Formel monomolekularer Reactionen mit dekadischen Logarithmen berechnete Constante.

Die erwünschte Formaldehydconcentration wurde durch entsprechende Verdünnung vom käuflichen 40-procentigen Formol erhalten und hat also dieselben Fehlergrenzen wie jenes, d. h. dürfte wahrscheinlich ein wenig schwächer als angegeben sein. Es liefert bekanntlich die quantitative Bestimmung durch die Ammoniakmethode von Legler keine ganz genauen Resultate¹⁾. Diese kleine Unsicherheit bezüglich der Concentration spielt bei unseren Versuchen keine Rolle.

In Betreff der Angaben der Tabellen und der Berechnungsweise ist zu bemerken, dass die Concentration des Formaldehyds (1.33 bzw. 0.67-n.) gegenüber derjenigen der Base (0.02—0.05-n.) so gross ist, dass Erstere constant gesetzt werden konnte. Die Reaction lässt sich dann als eine monomolekulare berechnen; in den ungünstigsten Fällen wird durch die gleichzeitige Abnahme der Formaldehydconcentration eine Abnahme von 6 pCt. der K-Werthe veranlasst.

Tabelle I. 2 pCt. (0.67-n.) Formaldehyd.
Temp. 50°. 0.0425-n. NaOH.

a			b		
t	a-x	K. 10 ⁵	t	a-x	K. 10 ⁵
0	4.24	174	0	4.25	—
32	3.73	174	20	3.90	186
62	3.28	171	30	3.72	193
82	3.07	171	40	3.58	186
102	2.84	171	60	3.32	181
122	2.65	167	90	2.97	173
Mittel		173	Mittel		184

Tabelle II.
4 pCt. (1.33-n.) Form-
aldehyd. Temp. 50°. 0.019-n. NaOH.

t	a-x	K. 10 ⁵
0	1.90	—
45	1.34	337
55	1.29	306
65	1.16	330
75	1.10	316
85	1.04	308
112	0.81	331
Mittel		321

Tabelle III. 4 pCt. (1.33-n.) Formaldehyd.
Temp. 50°. 0.0424-n. NaOH. Im Wasserstoffstrom.

t	a-x	K. 10 ⁵	t	a-x	K. 10 ⁵
0	4.24	—	72	2.48	323
5	4.05	334	92	2.09	334
12	3.85	349	122	1.76	313
22	3.59	329	152	1.46	304
32	3.34	333	183	1.15	310
52	2.90	317	212	0.94	308
62	2.72	311	Mittel		322

¹⁾ Die Wasserstoffsuperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner (Chem. Centralblatt 1899, I, 153) liefert in verdünnten Lösungen ganz unzuverlässige Werthe.

Tabelle IVa.
4 pCt. (1.33-n.) Form-
aldehydlösung.
Temp. 50°.
0.04-n. Ba(OH)₂.

t	a-x	K. 10 ⁵
0	3.94	—
10	3.62	368
15	3.46	377
25	3.24	340
32	3.04	352
40	2.88	340
	Mittel	355

Tabelle IVb.
4 pCt. (1.33-n.) Form-
aldehydlösung.
Temp. 50°.
0.0475-n. Ba(OH)₂.

t	a-x	K. 10 ⁵
0	4.75	—
20	4.04	351
30	3.70	362
40	3.43	355
50	3.20	343
60	2.90	357
70	2.70	350
80	2.51	346
100	2.16	342
121	1.80	348
150	1.48	338
	Mittel	349

Tabelle V.
4 pCt. (1.33-n.) Form-
aldehydlösung.
Temp. 50°.
0.042-n. Ca(OH)₂.

t	a-x	K. 10 ⁵
0	4.28	—
16	3.29	684
30	2.86	567
50	2.34	544
60	2.13	496
80	1.74	482
100	1.43	471
120	1.20	456
140	1.01	444

Folgende Tabelle dient zum Vergleich der drei untersuchten Basen. Die Mittelwerthe der bei 50° erhaltenen Constanten sind auf die Concentrationen 0.04- und 0.02-n. der Basen interpolirt

Concentration des Formaldehyds	NaOH		1/2 Ba(OH) ₂		1/2 Ca(OH)	
	0.04-n.	0.02-n.	0.04-n.	0.02-n.	0.04-n.	0.02-n.
4 pCt.	304	338	300	—	(500)	—
2 »	168	—	—	—	—	(260)

Auch über den Temperaturcoefficienten der Formiatbildung wurden einige orientirende Versuche angestellt; die Versuchsfehler der bei 75° und 85° ausgeführten Messungen sind wegen der ausserordentlichen Geschwindigkeit der Reaction relativ gross. Die folgenden Zahlen gelten für Lösung von 4 pCt. Formaldehyd und 0.019-n. NaOH.

Temperatur . .	50°	65°	75°	85°
K. 10 ³	3.2	17.5	54	170

Es zeigt sich also, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich bei Steigerung der Temperatur um 10° etwa verdreifacht.

Die Tabellen lassen folgende Schlüsse zu:

1. Die Bildung von Natrium- und Baryum-Formiat aus Formaldehyd und Natriumhydroxyd bzw. Baryt ist eine Reaction zweiter Ordnung. Bei grossem Ueberschuss von Formaldehyd (also praktisch

constant gehaltener Concentration dieses Stoffes) ist der Reactionsverlauf erster Ordnung. Zwar sinkt im allgemeinen der Werth der Constante ein wenig mit der Zeit. Dieses lässt sich zum Theil auf die Theilnahme des Formaldehydsalzes, zum Theil auf die stetige Concentrationsabnahme des Formaldehyds zurückführen. Die Concentration des Letzteren wird während der Versuchsdauer um 3—5 pCt. herabgesetzt, da bei der Formiatbildung jedes Aequivalent Basis zwei Aequivalente Formaldehyd verbraucht.

2. Natron und Baryt verhalten sich sehr ähnlich; die Reactionsconstanten des Baryts und Natrons sind annähernd gleich.

3. Die Reactionsconstanten sinken etwas mit steigender Anfangsconcentration des Formaldehyds wegen der Bildung des Formaldehydsalzes.

4. Es hat sich bestätigt, dass die Formiatbildung ein reiner Spaltungsvorgang ist ohne Oxydation, denn die Reaction verläuft unter einer Wasserstoffatmosphäre ebenso schnell wie unter Sauerstoff (Tabelle II und III)¹⁾.

5. Die Reactionsconstante verdreifacht sich etwa bei einer Temperatursteigerung von 10°.

6. Durch Kalk wird Formiat viel schneller gebildet als durch Natron und Baryt. Der Reactionsverlauf lässt sich dann auch nicht annähernd durch die für monomolekulare Umsetzungen gültige Formel darstellen. Die so berechneten Werthe zeigen eine stetige Abnahme. Dagegen schliesen sich die Zahlen besser der Formel für bimolekulare Reactionen an. Dieses Ergebniss lässt sich in der Weise deuten, dass die Reaction durch die Einwirkung der Base auf einen Calcium-Formaldehydcomplex vermittelt wird. Hierauf werden wir demnächst zurückkommen.

Wir können zusammenfassen: Auch wenn keine Zuckerbildung stattfindet, besitzen die gelösten Basen ein spezifisches Formiatbildungsvermögen, das sich für Natron und Baryt (bei grossem Ueberschuss von Formaldehyd) durch Constanten erster Ordnung ausdrücken lässt, während Kalk sowohl hinsichtlich Geschwindigkeit als Art der Einwirkung ein abweichendes Verhalten zeigt, das auf die Bildung eines »activen« Calciumformaldehydcomplexes hindeutet.

O. Loew²⁾, welcher beobachtet hatte, dass Kalk eine 1-procentige Formaldehydlösung ungleich besser condensirte als Baryt, scheint diese Thatsache mit der schnell erfolgenden Neutralisation des Baryts

¹⁾ Vergl. Loew (l. c.) und Delépine, Bull. soc. chim. 17, 939 [1897].

²⁾ Diese Berichte 21, 270 ff. [1888].

— über den Kalk wird diesbezüglich nichts erwähnt — in Zusammenhang bringen zu wollen. Bei Wiederholung der Loew'schen Versuche fanden wir aber sogleich, dass Kalk noch schneller neutralisirt wird als Baryt, wie später für 4-procentige Formaldehydlösungen quantitativ festgestellt wurde.

Das Vermögen der verschiedenen Basen, Formaldehyd zu Zucker zu condensiren, steht demnach mit der Geschwindigkeit der Formiatbildung nicht in directem Zusammenhang.

Stockholm's Högskola.

445. A. Pinner: Ueber Pilocarpin und dessen Umwandlung in eine neue Modification.

(Eingegangen am 13. Juli 1905.)

In meiner letzten Abhandlung über Pilocarpin habe ich mitgetheilt, dass ich bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Isopilocarpin bei 100° zuweilen ein eigenthümliches Reactionsproduct, ein Perbromid, $C_{11}H_{15}BrN_2O_2 \cdot HBr_3$, erhalten habe. Es ist mir gelungen, die Ursache dieser von der gewöhnlichen abweichenden Reaction aufzufinden.

Wie Petit und Polonowski gefunden haben, geht das Pilocarpin sowohl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge als auch durch Schmelzen seines Chlorhydrats in Isopilocarpin über. Ich habe stets letzteren Weg zur Umwandlung des Alkaloids in die isomere Form benutzt. Dabei habe ich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man das Chlorhydrat nicht nur eben zum Schmelzen erhitzt (auf etwas über 200°) und es nur kurze Zeit ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) bei dieser Temperatur erhält, sondern wenn man es nach dem Schmelzen noch etwa 1—2 Stunden auf 225—235° erhitzt, scheinbar keine weitere Veränderung eintritt. Aber wenn man das salzsaure Salz nach der Umwandlung in wenig Wasser löst und mit dem doppelten Volum 50-procentiger Pottaschelösung versetzt, so scheidet sich in beiden Fällen die Base als Oelschicht auf der Oberfläche ab. In ersterem Falle jedoch ist die Base so gut wie vollständig in Chloroform in allen Verhältnissen löslich und ist fast reines Isopilocarpin. Im zweiten Falle ist sie nur zum Theil löslich, und es bleibt ein um so grösserer Theil ungelöst, je länger man es auf 230° erhitzt hat.

Dieser in Chloroform nicht lösliche Theil ist eine neue Modification des Pilocarpins, die ich vorläufig als Metapilocarpin be-