

— 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-

zeichnen möchte, und unterscheidet sich vom Pilocarpin und Isopilocarpin durch folgende Eigenschaften. Die Salze, auch das Nitrat, sind bisher nicht zum Krystallisiren zu bringen gewesen, sie sind weit leichter löslich als die der beiden anderen Modificationen. Das Platindoppelsalz konnte zwar krystallisirt erhalten werden, aber in ganz anderen Formen und zersetzt sich schon bei 200°.

Vor Allem aber unterscheidet sich das Metapilocarpin von seinen Isomeren dadurch, dass es beim Kochen mit Kalilauge schon in nicht alkyliertem Zustande unter Abspaltung von Aminbase ebenso leicht zersetzt wird, wie die alkylierten beiden anderen Modificationen. Aber während beim Erhitzen von alkyliertem Pilocarpin oder Isopilocarpin mit starken Basen beide Stickstoffatome gleichzeitig als Amine abgespalten werden und stickstofffreie Säuren entstehen, über die ich demnächst berichten zu können hoffe, spaltet das Metapilocarpin und ebenso sein alkyliertes Derivat überraschender Weise nur ein Stickstoffatom als Methylamin ab und liefert stickstoffhaltige Säuren.

In freiem Zustande ist das Metapilocarpin nicht wie seine beiden Isomeren  $C_{11}H_{16}N_2O_2$  zusammengesetzt, sondern  $C_{11}H_{18}N_2O_3 = C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O$ .

Die bei 102° getrocknete Base wurde analysirt:

0.2948 g Subst.: 0.6292 g  $CO_2$ , 0.2056 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{18}N_2O_3$ . Ber. C 58.41, H 7.96.

Gef. » 58.12, » 7.75.

Chlorhydrat,  $C_{11}H_{18}N_2O_3 \cdot HCl$ .

0.2342 g Subst.: 0.1334 g  $AgCl$ .

Ber. Cl 14.5. Gef. Cl 14.1.

Platindoppelsalz,  $(C_{11}H_{16}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ .

0.1870 g Subst.: 10.6 ccm N (17°, 765 mm). — 0.1786 g Subst.: 0.0414 g Pt.

$C_{22}H_{34}N_4O_4PtCl_6$ . Ber. N 6.78, Pt 23.58.

Gef. » 6.62, » 23.18.

Jodmethylat,  $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot CH_3J$ .

0.267 g Subst.: 7.7 ccm  $^{1}_{10}n$ .  $AgNO_3$ .

$C_{12}H_{19}N_2O_2J$ . Ber. J 36.3. Gef. J 36.6.

Bromäthylat,  $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot C_2H_5Br$ .

0.3286 g Subst.: 0.1992 g  $AgBr$ .

$C_{13}H_{21}N_2O_2Br$ . Ber. Br 25.23. Gef. Br 25.80.

Diese Aenderung des Pilocarpins scheint mir von erheblichem Interesse für das Verständniss des gesammten eigenthümlichen Verhaltens des Pilocarpins zu sein. Ich hoffe, in nicht zu langer Zeit über die Natur dieser Reactionen abschliessende Mittheilung machen zu können.