

	$As_2 S_3$	$As_2 O_3$	Reducirte Arsensäure $As_2 O_3$	
			absolut	in pCt.
I. Eiweiss . . . . .	0.009	0.007	0.008	<b>0.99</b>
IIa. Eiweiss . . . . .	0.039	0.031	0.036	<b>4.44</b>
IIb. Eiweiss . . . . .	0.023	0.018	0.021	<b>2.59</b>
III. Eiweiss . . . . .	0.036	0.029	0.034	<b>4.20</b>
IV. Fibrin faulig . . .	0.311	0.250	0.290	<b>35.81</b>
V. Fibrin faulig . . .	0.244	0.196	0.228	<b>28.15</b>
VI. Leber frisch . . .	0.218	0.175	0.204	<b>25.19</b>
VII. Leber frisch . . .	0.186	0.149	0.174	<b>21.49</b>

Bonn. Pharmakologisches Institut.

#### 451. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

##### II. Mittheilung.

(Eingegangen am 5. November.)

In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass durch Anwendung der Hofmann'schen Methode das Dimethyltropin in Trimethylamin und in zwei stickstofffreie Körper von den Formeln  $C_7H_{10}O$  und  $C_7H_8$ , zerlegt werden kann. Da diese beiden Verbindungen hier nur in äusserst geringen Mengen auftreten und ihr Studium für die Constitution des Tropins von hervorragender Bedeutung ist, so habe ich nach andern Methoden zu ihrer Gewinnung gesucht. Diese wurden gefunden, einerseits in der Zerlegung des Monomethyltropidiniodürs, andererseits in der Zersetzung des Dimethyltropiniodürs. So habe ich ganz ansehnliche Mengen namentlich von der Verbindung  $C_7H_{10}O$  darstellen können.<sup>1)</sup> Ich hatte übrigens früher versäumt, für diese neuen Körper Namen einzuführen. Ich hole dies nach, indem ich das sauerstoffhaltige Oel  $C_7H_{10}O$  Tropilen und den Kohlenwasserstoff  $C_7H_8$  Tropiliden benenne.

Die Wirkung des Methylamin auf Tropilen wurde unter den mannigfachsten Verhältnissen studirt: es wurde sowohl trocknes gasförmiges Methylamin, als auch wässrige Lösungen dieser Base auf

<sup>1)</sup> Neuerdings habe ich noch ein drittes N-freies Zersetzungsprodukt des Tropins gefunden, das nur in sehr geringer Menge entsteht, bei etwa 205° siedet, dessen Formel ich aber noch nicht habe feststellen können.

Tropilen reagiren lassen, und zwar sowohl bei gewöhnlicher als auch bei höherer Temperatur. Es wurden ferner die Verbindungen des Tropilens mit Salzsäure und mit Brom mit Methylamin zusammengebracht, ohne dass es bisher möglich gewesen wäre, ein gut charakterisirtes Produkt zu fassen.

Es wurde weiter auch die Einwirkung von Dimethylamin auf Tropilen studirt, in der Erwartung so Methyltropin regeneriren zu können.

Tropilen, welches in wässrigen Lösungen von Dimethylamin zunächst ganz unlöslich ist, wird beim Stehen und Schütteln davon aufgenommen und nach kurzer Zeit vollständig gelöst. Die erhaltene wässrige Lösung wurde im luftverdünnten Raum von Wasser und Dimethylamin befreit und dann der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging zwischen 198 und 205° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet f. $C_9H_{17}NO$
C	71.43	69.68
H	10.53	10.96.

Einstweilen habe ich mich nicht mit der Reindarstellung dieser Base beschäftigt, da das daraus gewonnene Goldsalz bei der Analyse Zahlen lieferte, die wenigstens annähernd mit den theoretisch geforderten Werthen übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet $C_9H_{17}NOHClAuCl_3$
C	22.13	21.8
H	4.27	3.8
Au	39.69	39.70.

Dass nun dieses Methyltropin von dem schon in der ersten Mittheilung (diese Berichte XIV, 2126) beschriebenen aus Tropin durch Methylierung entstehenden Methyltropin verschieden ist, ergibt sich schon aus den sehr verschiedenen Siedepunkten beider Basen. Ich werde deshalb die aus Tropilen und Dimethylamin gewonnene Base  $\beta$ -Methyltropin nennen, während ich die aus Tropin dargestellte bei 243° siedende Base als  $\alpha$ -Methyltropin bezeichne.

Diese letztere löst sich ungemein leicht und klar in Wasser auf, was bei dem  $\beta$ -Methyltropin nicht der Fall ist. Hier bleiben immer kleine Oeltröpfchen ungelöst, die selbst durch Zusatz von verdünnten Säuren nicht vollständig verschwinden. Danach scheint es, als ob das  $\beta$ -Methyltropin bei der Destillation sich theilweise zerlege und Tropilen regenerire.

Gold- und Platinsalze beider Basen sind einander ziemlich ähnlich. Die Goldsalze fallen aus concentrirten Lösungen ölig aus und krystallisiren bald in hübschen Prismen. Dabei hebe ich hervor, dass das  $\alpha$ -Methyltropingoldchlorid, welches ich jetzt etwa 6 Monate auf-

bewahrt habe, in den letzten Wochen verharzte. — Die beiden Platindoppelsalze sind ungemein löslich und schwer krystallisierbar, immerhin scheint das Salz der  $\beta$ -Base schwerer löslich zu sein.

Sehr wesentlich unterscheiden sich die beiden Methyltropine im Verhalten gegen gasförmige Salzsäure, welche übrigen beide Basen leicht zerlegt. Das  $\alpha$ -Methyltropin giebt dabei Chlormethyl ab und liefert Chlorhydrate von Basen, welche zwischen den Siedepunkten von Tropicin und Tropin, zwischen  $170^{\circ}$  und  $220^{\circ}$  destilliren, aber da sie in Wasser schwer löslich sind<sup>1)</sup>, von diesen höchstens Spuren enthalten.

Das  $\beta$ -Methyltropin giebt bei der Einwirkung von Salzsäure kein oder nur sehr wenig Chlormethyl und spaltet ziemlich glatt in seine Componenten Tropilen und Dimethylamin. Das erstere giebt sich sofort bei Zusatz von Wasser zu dem Zersetzungsprodukt kund, indem es sich als Oelschicht auf der salzsauren Lösung abscheidet. Es wird durch Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Trocknen und der Destillation des letztern als ein Oel, welches durch Siedepunkt und Geruch erkannt wurde.

Die salzsaure Lösung wurde mit überschüssiger Kalilauge der Destillation unterworfen, wodurch ein stark alkalisches Destillat erhalten wurde, welches neben Dimethylamin  $\beta$ -Methyltropin enthält. Dieses letztere wurde durch sein Goldsalz erkannt.

	Gefunden	Berechnet
Au	39.89	39.7.

Das aus der Lösung dargestellte Platindoppelsalz gab sich bei der Analyse als ein Gemenge von Dimethylamin und Methyltropin zu erkennen.

Nach diesen Versuchen darf die Constitution des  $\beta$ -Methyltropins der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH})\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right\}\text{N}$  entsprechend aufgefasst werden, dagegen ist die Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OCH}_3)\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right\}\text{N}$  für das  $\alpha$ -Methyltropin noch nicht als erwiesen anzusehen.

Hinsichtlich der Constitution des Tropilens kann ich heute noch keine bestimmten Angaben machen, doch mögen mir die folgenden Bemerkungen gestattet werden.

Sowohl die Formel des Tropilens wie sein Siedepunkt erinnern an die betreffenden Eigenschaften des Suberons. Beide Verbindungen konnte ich sofort vergleichen, da ich schon vor etwa 2 Jahren Suberon dargestellt hatte, um daraus die Synthese des Tropins zu versuchen.

<sup>1)</sup> Meine früheren Angaben über die Löslichkeit des Tropicins in Wasser muss ich dahin berichtigen, dass dasselbe wie Coniin in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr leicht löslich.

Es zeigte sich, dass auch der Geruch des Suberons dem des Tropilens sehr ähnlich ist. Dagegen unterscheidet es sich von dem letztern durch seinen viel grösseren Widerstand gegen Oxydationsmittel. Fehling'sche Lösung wird dadurch selbst beim Erhitzen kaum reducirt und es liefert keinen Silberspiegel. Trotzdem habe ich versucht dem Suberon Wasserstoff zu entziehen, um es in Tropilen zu verwandeln, und dem letzteren Wasserstoff zu addiren, um es in Suberon überzuführen. Beide Versuche misslangen.

Das Suberon nimmt sehr leicht Brom auf, welches allmählig zu dem in einer Kältemischung befindlichen Oel gesetzt wurde. Anfangs bleibt das Produkt farblos, färbt sich aber schliesslich dunkel. Das Bromadditionsprodukt, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff entwickelt, wurde wiederholt über festem Kali destillirt, bis es sich als bromfrei erwies. Die Hauptmenge des so gewonnenen Oels destillirte unzersetzt zwischen  $180^{\circ}$  und  $185^{\circ}$  und gab bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf Suberon  $C_7H_{12}O$ , aber nicht auf  $C_7H_{10}O$  stimmen.

Andrerseits lieferte die Behandlung von Tropilen mit Natriumamalgam ein über  $300^{\circ}$  siedendes Oel, offenbar ein Condensationsprodukt, das vorläufig nicht näher studirt wurde. Die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor gab ein zur Untersuchung wenig einladendes Harz.

Die schon in meiner vorigen Mittheilung geäusserte Vermuthung, dass das Tropilen zu den Aldehyden gehöre, habe ich durch Oxydation desselben zu bestätigen gesucht, ohne bisher einen Erfolg zu erzielen.

Andrerseits habe ich Versuche im Gange, ähnlich wie Chiozza, Kekulé u. A. durch Condensation zweier Aldehyde neue Aldehyde von der Formel des Tropilens zu erhalten und mit diesem zu vergleichen. Darüber denke ich demnächst berichten zu können.

#### 452. A. Ladenburg: Die Alkine.<sup>1)</sup>

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 5. November.)

Im Anschluss an die jüngst veröffentlichten Beobachtungen, kann ich heute folgende Ergänzungen bringen:

V. Das Piperpropylalkin  $C_8H_{17}NO$ . Darstellung, Analyse und Siedepunkt der freien Base wurden schon früher mitgetheilt. Ich

<sup>1)</sup> Ich habe schon kürzlich erwähnt, dass ich den zunächst gewählten Namen Alkamin durch die kürzere Bezeichnung Alkin ersetzt habe.