

**374. C. Liebermann: Ueber das Benzoyl- $\psi$ -tropeïn, ein Nebenalkaloïd der javanischen Cocablätter.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einigen Wochen fand Hr. Dr. F. Giesel in einer auf Java cultivirten schmalblättrigen Cocapflanze ein neues Alkaloïd auf, dessen chemische Erforschung er, in gewohnter Freindlichkeit, mir überlassen hat. Ehe ich meine desfallsige Untersuchung hierunter mittheile, will ich zunächst die äusseren Verhältnisse des neuen Alkaloïds, wie sie Hr. Dr. Giesel in der Pharmaz. Zeitung vom 4. Juli d. J. zusammengefasst hat, hier auszüglich wiedergeben.

Die Pflanze enthält ca. 2 pCt. Alkaloïde, aber nur sehr wenig Cocaïn. Cinnamylcocaïn ist darin in beträchtlicher Menge enthalten, indem aus 20 Kil. dieser Alkaloide 1 Kil. Cinnamylcocaïn gewonnen werden konnte. Den Hauptbestandtheil bilden unkrySTALLISIRbare Cinnamylverbindungen. Aus den Mutterlaugen liess sich das neue Alkaloïd isoliren, welches in mancher Hinsicht, z. B. der Schwerlöslichkeit seines bromwasserstoffsauren und namentlich salpetersauren Salzes und im Schmelzpunkt des freien Alkaloïds (49°) dem gleichzeitig auch von Giesel und Liebermann<sup>1)</sup> in den Cocablättern aufgefundenen Rechtscocaina Einhorn und Marquardt's<sup>2)</sup> gleicht. Mit diesem ist es aber nicht identisch, da es optisch inaktiv ist und auch das salzaure Salz ganz andre Löslichkeit und Krystallhabitus zeigt. Von Kaliumbichromat wird es im Gegensatz zu Cocaïn und Rechtscocaina krystallinisch, nicht ölig, gefällt. Mit concentrirter Salzsäure spaltet es sich in Benzoësäure und ein weder mit Rechts- noch Linksegonin identisches »Egonin«.

Die Untersuchung dieses Alkaloïds hat mich nun zu recht interessanten Resultaten geführt, insofern sich durch dieselbe das Bild der in Cocablättern verschiedener Provenienzen enthaltenen Alkaloide nicht unwesentlich erweitert. Das vorliegende Alkaloïd ist nämlich, im Gegensatz zu den bisher bekannten festen Begleitern des Cocaïns, kein eigentliches Cocaïn mehr, d. h. nicht mehr nach dem Schema: Alkohol + aromatische Säure + Egonin — Wasser zusammengesetzt. Dagegen giebt es bezüglich des durch Einhorn's<sup>3)</sup> wie meine<sup>4)</sup> Arbeiten festgestellten Zusammenhangs zwischen Egonin und Tropin seitens der Pflanze eine sehr deutliche Antwort. Auch hier zeigt sich wieder der Nutzen, welchen selbst für rein theoretisch - che-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 508 und 926.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 468 und 979.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 1338.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIII, 2518 und XXIV, 606.

mische Fragen die ausführliche Untersuchung der gemeinsam vorkommenden Producte ein und derselben Pflanze besitzt; wie die Nebenproducte einer Reaction betheiligen sie sich an der Aufklärung der Hauptproducte.

In dem vorliegenden Alkaloid ist die Spaltbase nicht Egonin, sondern das um ein Molekül Kohlensäure — Egonin ist bekanntlich eine Carbonsäure — ärmere  $\psi$ -Tropin. Hierdurch wird die Cocaïngruppe der Atropingruppe auch materiell statt bisher nur theoretisch genähert.

Das neue Alkaloid erhielt ich in Form des bromwasserstoffsauren Salzes von Hrn. Dr. Giesel bereits im Zustande ziemlicher Reinheit. Da das Salz noch geringe Mengen einer Verunreinigung an Aether abgab, wurde es zunächst mit diesem ausgekocht und dann aus siedendem Wasser umkristallisiert, wobei die charakteristische Schwerlöslichkeit dieses Salzes in kaltem Wasser die Abtrennung etwa noch beigebrachte fremder Basen herbeiführt.

Bromwasserstoffsaurer Benzoyl- $\psi$ -tropeïn,  
 $C_8H_{14}NO(C_7H_5O) \cdot HBr$ .

Die folgenden Analysen zeigen, dass sich die Zusammensetzung des Salzes bei weiterem Umkristallisiren nicht änderte.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	III.
Br	24.53	24.18	24.14
	für $C_{15}H_{20}NO_2Br$		
	24.54 pCt.		
	I. bei $140^\circ$ getrocknet, III. lufttrockene Krystalle.		

Das Salz krystallisiert daher aus Wasser wasserfrei, in schönen langgestreckten Blättern. Auch aus Alkohol lässt es sich umkristallisiren. Die Brombestimmung zeigte schon, dass es sich um kein Cocaïnisomeres handeln kann, da ein solches 20.83 pCt. Brom verlangt.

Benzoyl- $\psi$ -tropeïn,  $C_8H_{14}NO(C_7H_5O)$ . Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird die Base durch Natriumcarbonat milchig gefällt; die Milch erstarrt nicht zu Krystallen, wie dies unter gleichen Bedingungen beim Cocaïn alsbald geschieht. Die freie Base wurde nun mit Aether, in den sie sehr leicht übergeht, ausgeschüttelt. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade verbleibt die Base als Oel, welches aber, sobald man nur dafür sorgt, dass durch einiges Verweilen auf dem Wasserbade das in die ätherische Lösung mit übergegangene Wasser verdunsten kann, beim Erkalten alsbald strahlig krystallinisch erstarrt. Die Base schmilzt bei  $49^\circ$ . Ihre alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch. Sie ist äusserst leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn löslich. Rasch erhitzt destilliren kleine Mengen der Base fast unzersetzt. Die Base ist optisch völlig inaktiv; eine Lösung von 2.4 g derselben in 10.5 ccm Chloroform zeigte im 1 dm-Rohr keine Ablenkung. Im Exsiccator aufbewahrt ist die Base wasserfrei. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
C	73.03	73.47 pCt.
H	8.25	7.76 »
N	6.25	5.72 »

**Salzsaures Benzoyl- $\psi$ -tropein,** C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NO . (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O) . HCl.  
Die Base lässt sich, indem man in ihre ätherische Lösung Salzsäuregas einleitet oder alkoholische Salzsäure eintröpfelt, leicht in ihr Chlorhydrat umwandeln, das in weissen Nadeln ausfällt. Dieselben sind in Wasser leicht löslich. Sie schmelzen bei 271°.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> . HCl
Cl	12.63	12.82      12.61 pCt.

**Salzsaures Benzoyl- $\psi$ -tropeinplatinchlorid,**  
(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NO(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)HCl)<sub>2</sub> . PtCl<sub>4</sub>,

erhält man bei Zusatz von Platinchlorid als schwach fleischfarbenen amorphen Niederschlag, der in kochendem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Bei 120° getrocknet ergab derselbe:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> . HCl) <sub>2</sub> . PtCl <sub>4</sub>
Pt	21.24	21.60 pCt.

**Salzsaures Benzoyl- $\psi$ -tropeingoldchlorid,**  
C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NO(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O) . HCl . AuCl<sub>3</sub>.

Mit Goldchlorid erhält man einen eigelben Niederschlag, der aus siedendem Wasser unzersetzt umkristallisiert werden kann, wobei er in schönen, schwerlöslichen, wasserfreien, gelben Nadeln erhalten wird, die bei 208° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> . HCl . AuCl <sub>3</sub>
Au	I. 33.49      II. 33.80	33.58 pCt.

I. amorphe Fällung, II. aus Wasser krystallisiert.

Mit Quecksilberchloridlösung giebt das salzsaure Salz einen reichlichen krystallinischen Niederschlag. Mit Pikrinsäure entsteht ein schwer löslicher, aus gelben Nadeln gebildeter Niederschlag.

**Spaltung des Benzoyl- $\psi$ -tropeins.** Beim Erhitzen der Base oder ihrer Salze mit gewöhnlicher reiner Salzsäure am Rückflusskühler wird dieselbe leicht und im Verlauf einiger Stunden vollständig gespalten, wobei Benzoësäure und eine durch Soda nicht mehr fällbare Base entsteht. Ein besonderer Versuch mit ca. 10 g des bromwasserstoffsauren Salzes wurde am absteigenden Kühler ausgeführt, um zu sehen, ob bei dieser Spaltung gleichzeitig ein Alkohol gebildet wird. Es ging keine Spur brennbarer Substanz über, das neue Alkaloid ist also kein Aether nach Art der Cocaïne.

Die Benzoësäure zeigte alle Eigenschaften dieser Säure, jedoch einen relativ so schwachen Geruch — vielleicht ihrer besonderen

Reinheit wegen —, dass mich dies sie analysiren zu lassen bestimmte. Sie ergab aber die richtigen Zahlen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
C	68.98	68.85 pCt.
H	5.24	4.92 »

Nach dem Ausäthern der bei der Spaltung erhaltenen salzauren Lösung behufs Wegschaffung der Benzoësäure wurde die salzaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Um die letzte hartnäckig anhaftende Salzsäure fortzunehmen, kann man zuletzt den Abdampfrückstand auf dem Wasserbade öfter mit Alkohol befeuchten. Man erhält dann ein gut aussehendes, krystallisiertes, trockenes, weisses Salz.

$\psi$ -Tropin, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO. Aus diesem salzauren Salz wurde die Base, welche durch Alkalicarbonat nicht fällbar ist, zuerst vermittelst Silberoxyds in Freiheit gesetzt. Es zeigte sich dabei, dass die Base im Gegensatz zum Egonin nur wenig Silberoxyd löst, welches man mittelst Schwefelwasserstoffs aus ihr entfernt. Ferner reagirt die Lösung der Base stark alkalisch, während Egonin nur sehr schwach alkalisch reagirt. Hieraus wurde es schon wahrscheinlich, dass die Base keine Carboxylgruppe, wie das Egonin, mehr enthalten möchte. Zudem löst sich die Base, namentlich im scharf getrockneten Zustand, im Gegensatz zum Egonin, ziemlich leicht in Aether. Hierdurch ist ein bequemer Weg ihrer Gewinnung gegeben. Man kann sie aus ihren concentrirten wässrigen Salzlösungen, nach Zusatz überschüssiger starker Natronlauge, bequem und vollständig mit Aether ausschütteln. Beim Wegdestilliren des Aethers scheidet sie sich in hübschen Nadeln aus, die bei 106—107° schmelzen. Dieselben sind in warmem Benzol leicht löslich und werden durch Ligroinzusatz in schönen, sternförmig gestellten Nadelbüscheln ausgeschieden.

Bei 60° getrocknet zeigte die Base die Zusammensetzung des Tropins.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO
C	67.47	68.08 pCt.
H	10.74	10.64 »
N	9.83	9.93 »

Tropin kann diese Base schon ihrem Schmelzpunkt nach nicht sein, der für Tropin bei 62° liegt.<sup>1)</sup> Dagegen stimmt der Schmelz-

<sup>1)</sup> Käufliches Tropin von Trommsdorff schmolz meist schon bei 51°. Wenn man es aber aus Toluol umkrystallisiert, dann schmilzt und im Exsiccatore erkalten lässt, zeigt es, wie schon Ladenburg bemerkte, den richtigen Schmelzpunkt. Ebenso schmilzt  $\psi$ -Tropin, wenn es eine Zeit lang an der Luft gestanden hat, wohl in Folge von Wasseraufnahme, meist einige Grade zu niedrig.

punkt mit dem des von Ladenburg und Roth<sup>1)</sup> aus der Spaltung des Hyoscins erhaltenen  $\psi$ -Tropins überein. Auch die übrigen Eigenchaften lassen es kaum bezweifeln, dass hier  $\psi$ -Tropin vorliegt. So wurde der Siedepunkt der Base von mir bei 237—238° (bei 755 mm, Thermometer bis 150° im Dampf) gefunden, was corrigirt 240—241° ergiebt; Ladenburg giebt den Siedepunkt des  $\psi$ -Tropins zu 241—243° an, indess ohne Angabe, ob damit der corrigirte oder uncorrigirte Siedepunkt gemeint ist. Die destillierte Base erstarrt im Kühlrohr schön weiss und vollständig rein. Allerdings habe ich einige ganz kleine Differenzen, wie den Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes, den Ladenburg zu 198° angibt, ich aber an meinem Salz bei 225° unter Zersetzung fand, beobachtet; ich halte dieselben aber nicht für genügend, um daraus eine Verschiedenheit meiner Spaltbase vom  $\psi$ -Tropin abzuleiten.

Das  $\psi$ -Tropin ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Bei sehr langsamem Verdunsten erhält man aus der ätherischen Lösung kleine, wasserklare, flächenreiche Krystalle, welche sich leider, so dargestellt, für die Messung bisher als zu hygroskopisch erwiesen. Es ist optisch inaktiv, da 0.5 g Base in 8 ccm Wasser keine Rotation der Polarisationsebene erkennen liessen.

**Salzaures  $\psi$ -Tropin, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO.HCl.** Dasselbe wurde theils durch Umkristallisiren des obigen salzauren Salzes aus Alkohol, wobei die mit Aether gefällten Mutterlaugen die gleiche Substanz lieferten, theils aus der Base mittelst alkoholischer Salzsäure unter Aetherzusatz dargestellt. Es bildet in Wasser zerfliessende, in heissem Alkohol gut lösliche, etwas hygroskopische Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
I.	II.	für C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO.HCl
Cl	20.84	20.00 pCt.

**Salzaures  $\psi$ -Tropingoldchlorid.** Das unmittelbar aus der Spaltung erhaltene, noch nicht ganz reine Salz fällt Goldchloridlösung eigenthümlich. Es entsteht ein hochrother Niederschlag, welcher aber bei weiterem Zusatz von Goldlösung in's Orangerote übergeht. Ich glaubte hiernach schon, es mit einem neuen Isomeren des Tropins zu thun zu haben; es stellte sich aber bald heraus, dass das umkristallisierte oder das aus destillirter Base dargestellte Chlorhydrat sich ganz anders und entsprechend dem  $\psi$ -Tropin verhält. Diese rothen Niederschläge zeigten keinen constanten und stets zu niedrigen Goldgehalt (30, 37, 38 pCt. Gold). Die verunreinigende Base geht beim Umkristallisiren des salzauren Salzes aus Alkohol in die Mutterlauge.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 151.

Aus dem gereinigten salzauren Salz erhält man durch Goldchlorid einen eigelben, aus concentrirten Lösungen flockigen, aus ver-dünnteren schön blättrig krystallisirten Niederschlag, der in Alkohol wie in heissem Wasser sehr leicht löslich ist. Aus letzterem lässt er sich gut umkrystallisiren und wird dann in schönen gelben Nadeln erhalten. Bei 110° getrocknet ergab das Salz:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO · HCl · AuCl <sub>3</sub>
Au	41.14	40.94	40.93	40.83 pCt.

**Salzaures  $\psi$ -Tropinplatinchlorid, (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>.** Mit Platinchlorid geben auch ziemlich concentrirte Lösungen von salzaurem  $\psi$ -Tropin keinen Niederschlag. Vielmehr ist das Platinsalz so leicht löslich, dass man bis fast zur Trockne eindampfen kann, ehe Krystallisation erfolgt. Das einmal auskrystallisierte Salz ist aber dann viel schwerer löslich geworden, so dass man das überschüssige Platinchlorid recht gut auswaschen kann (I.). Durch Alkohol lässt sich das Platinsalz aus seiner wässrigen Lösung ausfällen (II.). Nach dem Trocknen bei 110° wurde:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO · HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Pt	27.87	28.03	28.10 pCt.

Da Ladenburg sein salzaures  $\psi$ -Tropinplatinchlorid in ausgebildeten Krystallen erhalten hat, die von v. Lasaulx<sup>1)</sup> gemessen wurden, so habe ich mein Platinsalz nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Hierdurch erhielt ich es auch in schönen, orangerothen, ziemlich glänzenden Krystallen, welche aber krystallwasserhaltig sind und die Formel (C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O besitzen.

	Gefunden	Berechnet für 4 aq
H <sub>2</sub> O	9.77	9.43 pCt.

Das entwässerte Salz enthält Platin:

	Gefunden	Berechnet für
		(C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO · HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Pt	28.02	28.10 pCt.

Ladenburg giebt über einen Wassergehalt seines Salzes nichts an; dasselbe scheint daher wasserfrei gewesen zu sein. Dies ist jedenfalls der Grund der abweichenden Messungsresultate, die Hr. Dr. W. Müller, Assistent am mineralogischen Kabinet der technischen Hochschule, mit meinem Salz erhielt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 304.

Hr. Dr. W. Müller theilt mir darüber gütigst Folgendes mit:

»Die tafelförmig ausgebildeten Krystalle sind auf Grund ihrer optischen Orientirung und der an ihnen auftretenden Flächen für monoklin zu halten. Die gewöhnlichste Form besteht aus:

$$\alpha P, \circ P \text{ und } m P \infty$$

$$\alpha P : \circ P = 92^\circ$$

(nur annähernd, wegen der ungenügenden Flächenbeschaffenheit)  
 $\circ P : \alpha P = 106 - 107^\circ$ .

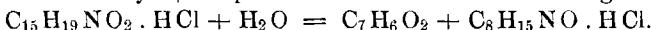
Das Doma  $m P \infty$  konnte nicht näher bestimmt werden.

An einfacher ausgebildeten Krystallen fehlt das Doma, und die Krystalle stellen nur rhombische Täfelchen dar mit schief gestellten Randflächen. Bei anderen Krystallen tritt noch ein Klinodoma hinzu, doch ebenfalls nicht messbar. Parallel der gross entwickelten Basis  $\circ P$  verläuft eine deutliche Spaltbarkeit«.

Mit Quecksilberchloridlösung giebt salzaures  $\psi$ -Tropin einen weissen Niederschlag, mit Pikrinsäure ein in leicht löslichen, gelben Nadeln krystallisirendes Salz.

Allozimmtsäures Tropin fällt beim Vermischen äquivalenter ätherischer Lösungen von Allozimmtsäure und  $\psi$ -Tropin zuerst ölig, krystallisiert aber nach einem Tag aus dem Aether in prächtigen, eisblumenartigen Formen aus. Aus dem Aether herausgenommen erwies sich das Salz an der Luft etwa so zerfliesslich wie Chlorecalcium; es unterscheidet sich hierin beträchtlich von dem entsprechenden Salz des gewöhnlichen Tropins.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich die Natur der in der javanischen Coca enthaltenen Ausgangsbase; sie ist offenbar monobenzoylirtes  $\psi$ -Tropin und gehört daher in die Klasse derjenigen Substanzen, welche Ladenburg als Tropeine bezeichnet und in welcher auch das Atropin steht. Mit dem von Ladenburg<sup>1)</sup> aus gewöhnlichem Tropin dargestellten Benzoyltropein ist sie bezüglich des Tropinrestes isomer. Demgemäß habe ich ihren Namen gewählt. Der Zerfall des Benzoyl- $\psi$ -tropins verläuft nach der Gleichung:



Die Richtigkeit dieser Gleichung ergab sich schon annähernd aus der relativen Menge der bei den wiederholten Spaltungen der Ausgangsbase erhaltenen Spaltprodukte. Indessen wurde zu ihrer Feststellung noch ein quantitativer Spaltungsversuch mit 2 g der salzauren Ausgangsverbindung im Rohr — aus böhmischem Glase — angestellt. Hierbei wurden:

	Gefunden	Ber. nach obiger Gleichung
Benzoësäure	41.8	43.3 pCt.
salzaures $\psi$ -Tropin	64.5	63.1 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 217, 96.

Vergleicht man den Bau des Benzoyl- $\psi$ -tropeins der javanischen Cocablätter mit dem des gewöhnlichen Cocaïns, so erscheint letzteres einfach als Carbonsäuremethylester des ersteren. Die Beziehungen, welche Einhorn wie ich zwischen Tropin und Ecgonin festgestellt haben, können wahrscheinlich auch gleich gut für das Verhältniss von  $\psi$ -Tropin zu Ecgonin gelten. — Im Uebrigen ist es noch interessant, auf den sonderbaren Einfluss hinzuweisen, welchen die Cultur der Blätter auf die Natur der Alkaloide gehabt hat.

Aufbau des Benzoyltropeins aus den Spaltungsproducten. Diese Synthese geht ungemein leicht von statthen. 1 Mol. (3 g)  $\psi$ -Tropin wurde mit seinem halben Gewicht (1.5 g) Wasser und etwa  $1\frac{1}{4}$  Mol. Benzoësäureanhydrid im Kölbchen auf dem Sandbade  $1\frac{1}{4}$  Stunde in der Nähe des Siedepunkts der Mischung gehalten. Hierauf wurde etwas mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure übersättigt und vorhandenes Benzoësäureanhydrid und Benzoësäure durch Ausäthern entfernt. Aus der wässrigen Lösung wurde der Aether mittelst Luftstroms verjagt und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Sofort fiel das Benzoyltropin milchig aus; es wurde dann, genau wie oben angegeben, isolirt. Die Ausbeute ist recht befriedigend. Die synthetische Base zeigte alle Eigenschaften der natürlichen. Sie schmolz bei  $49^{\circ}$ , ihr salzaures Salz bei  $271^{\circ}$ . Letzteres enthielt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_2 \cdot HCl$
Cl	12.76	12.61 pCt.

Mit Bromwasserstoff und mit Salpetersäure fielen die entsprechenden schwer löslichen Salze.

Mit Platinchlorid entstand der in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschlag des Platindoppelsalzes, welcher enthielt:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{19}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt	21.57	21.60 pCt.

Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Erwärmen mit rauchender Salzsäure im Wasserbade spaltete sich die Base in Benzoësäure und  $\psi$ -Tropin.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich aus dem  $\psi$ -Tropin die ganze Reihe der den Tropeinen parallel laufenden  $\psi$ -Tropeine wird darstellen lassen. Versuche in dieser Richtung habe ich bereits im Gange.

#### Cinnamyl- $\psi$ -Tropin, $C_8H_{14}NO(C_9H_7O)$ .

Aus  $\psi$ -Tropin und Zimmtsäureanhydrid, im übrigen unter den für die Darstellung der Benzoylverbindung angegebenen Verhältnissen, entsteht leicht das Cinnamyl- $\psi$ -Tropin. Es wird aus der Reactionsmasse ganz so isolirt wie das Benzoyl- $\psi$ -Tropin. Es schmilzt bei

87—88° und ist sehr leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, etwas weniger in Ligroin löslich. Das salzaure Salz, durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Base als weisser krystallinischer Niederschlag fallend, ist in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich. Seine mit Soda versetzte Lösung entfärbt in der Kälte Kaliumpermanganat unter Entwicklung des Geruchs nach Bittermandelöl. Das pikrinsaure, das Platin- und das Goldsalz sind denen des Benzoyl- $\psi$ -Tropins ähnlich. Das salzaure Salz ergab

Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl$
Cl 11.67	11.54 pCt.

Für das in sehr hellen Nadelchen ausfallende, unlösliche Platin-doppelsalz wurde

Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt 20.16	20.42 pCt.

Vielelleicht wird sich mit vermehrtem Material nun auch das Hyoscin aus seinen Bestandtheilen aufbauen lassen, während dies Ladenburg mit dem beschränkten Material bisher nicht gelang.

Das Benzoyl- $\psi$ -Tropinchlorhydrat hat Herr Geheimer Rath O. Liebreich die Güte gehabt, auf etwaige mydriatische Wirkungen zu untersuchen. Er fand, dass es kein eigentliches Mydriaticum sei; am Kaninchenauge bewirkt es dagegen eine sehr starke locale Anästhesie, welche von einer leichten Erweiterung der Pupille begleitet ist. Ob die Substanz zu den reinen localen Anästheticiis gehört oder zu der Gruppe der sog. Anaesthetica dolorosa, können erst eingehendere Untersuchungen lehren.

Auch das isomere Benzoyltropin Ladenburg's scheint kein Mydriaticum zu sein, wenigstens finde ich darüber keine Angaben. Dagegen kann man wohl als sicher annehmen, dass sich unter den  $\psi$ -Tropinen auch mydriatisch wirkende finden werden.

Falls unter diesen mydriatisch wirksamere und zugleich weniger giftige, ähnlich wie dies in der Tropinreihe bei Ladenburg's Homatropin gegenüber dem Atropin der Fall ist, vorkommen, so könnte vielleicht die hier sich erschliessende Quelle von  $\psi$ -Tropin aus Nebenalkaloïden in ähnlicher Weise eine Grundlage für die technische Synthese von Mydriaticis werden, wie es die billige Egoninquelle<sup>1)</sup> aus Nebenalkaloïden für die technische Cocaïndarstellung bereits geworden ist.

Zur Aufklärung der Constitution des  $\psi$ -Tropins beabsichtige ich dasselbe demnächst zu oxydiren, um zu erfahren, ob dasselbe hierbei

---

<sup>1)</sup> Liebermann und Giesel, D. R.-P. 47602 vom 14. August 1888 und diese Berichte XXI, 3196.

Tropinsäure liefert. Zwischen Tropin und  $\psi$ -Tropin könnten dann vielleicht die Relationen bestehen, welche sich in den beiden Formeln



wiederspiegeln. Ebenso liegen auch bei Annahme der offenen Seitenkette im Tropin, wie sie Ladenburg<sup>1)</sup> auch gegenüber meiner Tropinsäureformel noch annehmen zu können glaubt, die beiden Möglichkeiten:

$C_5H_7 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  und  $C_5H_7N \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  vor. Allerdings hat Ladenburg inzwischen noch ein drittes Tropin, das Paratropin, aufgefunden, dessen Constitution gleichfalls in naher Beziehung zu den vorigen stehen muss.

Bei den vorstehenden Untersuchungen bin ich von den Herren Dr. H. Sachse und Dr. L. Limpach mit grossem Eifer und Geschick unterstützt worden, wofür ich denselben hier meinen besten Dank sage.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1632. Die daselbst von Ladenburg gegen meine geschlossene Tropinformel erhobenen Einwendungen haben mich keineswegs überzeugt. Die Oxydationen des Piperidins, Coniins u. s. w. von Schotten u. A. können nämlich hier deshalb nicht herangezogen werden, weil sie für Verbindungen des vollständig hydrirten Pyridin- und Piperidinkerns gelten, bei Annahme der offenen Seitenkette im Tropin nach Ladenburg aber darin kein Piperidinkern, sondern ein nur theilweis (tetra-) hydrirter Pyridinkern vorhanden wäre, der sich bei der durch Oxydation erfolgenden Oeffnung des Ringes ganz anders verhalten muss und keineswegs zur Tropinsäure führen dürfte. Auch bezüglich des Einwurfs, dass bei der Destillation der Tropinsäure über Natronkalk sich piperidinähnliche Basen nicht abspalten, kann ich Ladenburg nicht beipflichten; ich habe vielmehr (diese Berichte XXIII, 2521) ausdrücklich den gegentheiligen Versuch beschrieben. Aus neueren Versuchen kann ich dem noch hinzufügen, dass bei dieser Destillation anfänglich der Geruch nach Piperidin, später nach Pyridin ungemein stark auftritt. Nur eine Reindarstellung der bei der Destillation entstehenden Basen ist mir, bei beschränktem Tropinsäurematerial, früher wie auch jetzt noch nicht gelungen.