

man aber zu der Jodkaliumlösung Salzsäure, Schwefelsäure oder auch Eisessig hinzu, so wird die Flüssigkeit sofort durch die Ausscheidung von Jod gelb gefärbt.

Die Mutterlaugen vom β -Jodonaphthalin wurden eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht; versetzt man die so erhaltene Lösung mit rauchender Salzsäure, so wird sie intensiv gelb gefärbt; bald darauf aber lichtet sich die Farbe und es scheiden sich hellgelbe Nadeln aus der Lösung ab, welche die β -Jodidchlorid-*o*-phtalsäure repräsentiren; kocht man diese Jodidchloridsäure mit Alkohol und rauchender Salzsäure, so entsteht ein öliger Aethylester; verseift man diesen mit wässriger Natronlauge, so vermag man mit Salzsäure die Edinger'sche β -Jod-*o*-phtalsäure frei zu machen, die, mit Aether ausgeschüttelt und aus Aether umkrystallisiert, den Schmp. 182—183° zeigte (siehe Journ. f. prakt. Chem. 1896, Bd. 53, S. 386). Durch vorstehende Untersuchungen ist die interessante Thatsache bewiesen, dass das β -Jodonaphthalin durch Oxydation mit Chlorkalklösung in die β -Jodo-*o*-phtalsäure übergeht.

Freiburg i. B., den 29. Mai 1896.

285. Richard Willstätter: Zur Kenntniss von Tropinon und Nortropinon.

(Dritte Abhandlung über »Ketone der Tropingruppe«.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

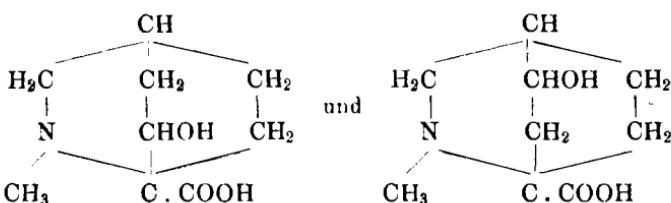
(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Tropinoncyanhydrin.

Zwischen den basischen Spaltungsproducten des Cocaïns und Atropins besteht bekanntlich ein enger Zusammenhang, dessen Kenntniss durch die Untersuchungen von A. Einhorn¹⁾ und von C. Liebermann²⁾ erschlossen wurde. Das Egonin unterscheidet sich nämlich vom Tropin in seiner empirischen Zusammensetzung durch das Plus einer Carboxylgruppe und ist derart analog dem Tropin constituit, dass es als dessen Carbonsäure bezeichnet werden konnte, entsprechend einer der folgenden Constitutionsformeln, welche A. Einhorn und Y. Tabara³⁾, auf Merling's Anschauungen fussend, vorgeschlagen haben:

¹⁾ Diese Berichte 23, 1388. ²⁾ Diese Berichte 23, 2518 und 24, 606.

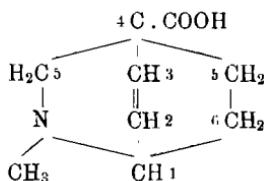
³⁾ Diese Berichte 26, 324.



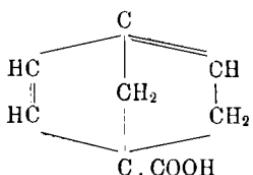
Wenn es auch noch nicht möglich war, über den Ort des Carboxyls¹⁾ und des Hydroxyls im Egonin entscheidende Aufklärung zu gewinnen, so lehrt doch das gesammte Verhalten des Cocaïnspaltungs-products soviel mit Sicherheit, dass Hydroxyl und Carboxyl nicht an das nämliche Kohlenstoffatom gebunden sind.

Während nun ein synthetischer Uebergang vom Tropin zum Egonin heute noch unerreichbar ist, gelingt es, ein Isomeres des Egonins mit der α -Stellung des Hydroxyls zur Carboxyls — ich möchte diese Verbindung als » α -Egonin« bezeichnen — aus dem unlängst entdeckten²⁾ Oxydationsproduct des Tropins, dem Tropinon, auf dem Wege der Blausäureanlagerung darzustellen. Obwohl ich

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass sich für das Carboxyl in Egonin und Anhydroecgonin ebenso gut die Stellung Pip. 4



wie Pip. 1 annehmen lässt. Einhorn und Tahara hatten ihre Formel aus der Ueberführung von Anhydroecgonin in *p*-Toluylsäure gefolgt; da aber die Untersuchung von Einhorn und Willstätter über die *p*-Methylen-dihydrobenzoësäure (Ann. d. Chem. 280, 96) zur Annahme einer brückenartig gebundenen Methylengruppe in diesem Zwischenproduct der Umwandlung in *p*-Toluylsäure geführt hat, so verliert jene Reaction ihre Beweiskraft. Denn ob nun Egonin und Anhydroecgonin die Carboxylgruppe in Pip. 1 oder in Pip. 4 enthalten, jedenfalls kann daraus eine *p*-Methylen-dihydrobenzoësäure von der Formel

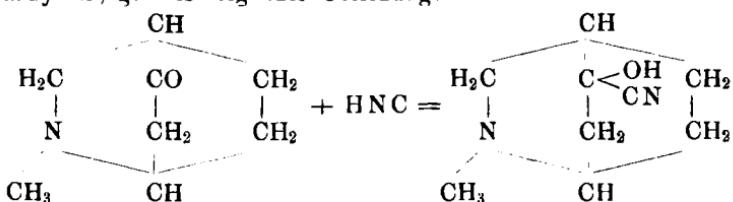


entstehen und diese lässt sich weiterhin in die Toluylsäure der Parareihe überführen.

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 393; G. Ciamician und P. Silber, diese Berichte 29, 490.

das Ziel meiner zum Aufbau eines Cocaïnisomeren unternommenen Arbeit noch nicht erreicht habe, sei es mir erlaubt, über den ersten Schritt, die Anlagerung von Blausäure an Tropinon, zu berichten, um mir das Gebiet für die Fortsetzung der Versuche zu sichern. Veranlassung hierzu bietet mir ein Referat¹⁾ über »Eucaïn«, woraus ich ersehe, dass auf dem gleichen Wege, den ich beim Tropinon eingeschlagen habe, ein Cocaïnanalogon aus Triacetonamin in der Chem. Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) synthetisiert worden ist.

Entsprechend seinem Charakter als Amidoketon ist das Tropinon im Stande, Cyanwasserstoff zu addiren unter Bildung von Tropinoncyanhydrin, gemäss folgender Gleichung:



Die Anlagerung von Blausäure lässt sich durch Einwirkung concentrirter Blausäure auf das Keton ausführen, vortheilhafter indessen durch Behandeln eines Tropinonsalzes mit Cyankalium.

Zur concentrirten wässrigen Lösung von Tropinonchlorhydrat lässt man die berechnete Gewichtsmenge Cyankalium, ebenfalls in concentrirter wässriger Lösung, unter Kühlung und Umrühren eintropfen. Sofort zeigt die Flüssigkeit stark alkalische Reaction und es scheidet sich das Nitril krystallinisch aus, so dass die Masse rasch zu einem dichten Brei erstarrt. Nach kurzem Stehen wird das Reactionsproduct abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das Tropinoncyanhydrin ist in reinem Zustand völlig geruchlos, wird aber bei längerer Berührung mit feuchter Luft wieder in Blausäure und Tropinon zerlegt. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, aber mit stark alkalischer Reaction, löslich, beim Erwärmen mit Wasser wird es rasch zersetzt. In Alkohol ist das Cyanhydrin schwer löslich, in Aether fast unlöslich, in Benzol in der Kälte unlöslich, in der Wärme sehr schwer löslich. Aus Essigäther, worin es kalt fast unlöslich, beim Kochen ziemlich schwer löslich ist, lässt es sich ausgezeichnet umkrystallisiren und wird in langen, farblosen, glänzenden Prismen erhalten, welche scharf bei 145° schmelzen unter Zerfall in Tropinon und Cyanwasserstoff.

Analyse: Ber. für C₉H₁₄N₂O.

Procente: C 65.06, H 8.43, N 16.87.

Gef. » » 64.66, 64.87, » 8.41, 8.48, » 17.04.

Durch Verseifen mit concentrirter Salzsäure lässt sich das Nitril in die zugehörige Carbonsäure überführen; es sei hier nur erwähnt,

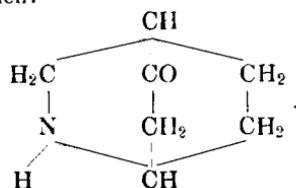
¹⁾ Chemiker-Zeitung, Köthen 1896. Repertorium S. 145.

dass das so entstehende α -Egonin ein ungemein hygroskopischer Körper von neutraler Reaction ist, der sich in Wasser äusserst leicht, in Alkohol leicht, in Aether gar nicht löst.

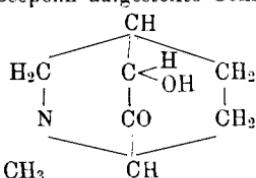
Ueber Nortropinon.

Die Reaction der gemässigten Oxydation durch Chromsäure, mittels deren Tropin in das entsprechende Keton, Tropinon, übergeführt werden konnte, habe ich bei anderen Alkoholbasen der Tropinreihe anzuwenden versucht. Während es mir bisher nicht gelungen ist, das Hyoscinspaltungsproduct Scopolin¹⁾ (nach E. Schmidt oder »Oscin« nach O. Hesse) von der Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_2$ nach dieser Methode in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung zu verwandeln, hat sich das Tropigenin ($C_7H_{13}NO$), welches G. Merling²⁾ in seiner ersten umfassenden Arbeit »Ueber Tropin« durch vorsichtige Oxydation des Tropins mittels Kaliumpermanganat dargestellt hat, glatt in das entsprechende Amidoketon ($C_7H_{11}NO$) überführen lassen, für welches ich die Bezeichnung »Nortropinon« vorschlagen möchte.

Merling hat den Nachweis geführt, dass das Tropigenin eine secundäre Base ist, bei deren Bildung aus Tropin die an den Stickstoff gebundene Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom Ersatz gefunden hat; folgerichtig ist für die aus Tropigenin erhaltene, um zwei Wasserstoffatome ärmere Base Nortropinon eine der Tropinonformel analoge Constitution anzunehmen:



¹⁾ Einem Sonderabdruck aus der Apotheker-Zeitung 1896, No 31, welchen ich der Güte des Hrn. Prof. Dr. E. Schmidt verdanke, entnehme ich, dass derselbe die weitere Bearbeitung des Scopolins sich reservirt. Ich unterlasse nun natürlich die Veröffentlichung einiger Resultate über Scopolin, welche mit einem Theil der von Hrn. Prof. Schmidt l. c. auszugsweise angeführten congruiren und möchte mir nur die Bemerkung erlauben, dass die von Hrn. Schmidt für Scopolin aufgestellte Constitutionsformel:



dem Verhalten der Base, welche weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin reagire, noch durch Chromsäure in Tropinsäure übergeführt werde, wohl nicht genügend Rechnung tragen dürfte.

²⁾ Ann. d. Chem. **216**, 340.

Seiner Zusammensetzung gemäss steht das Nortropinon in noch engerer Beziehung zum Triacetonamin als das Tropinon selbst; die entsprechende Verbindung der Granataningruppe, welche nach den Forschungen von G. Ciamician und P. Silber¹⁾ der Tropinreihe kernhomolog ist, haben wir noch nicht kennen gelernt.

Bei der Wahl des Tropigenins, welches nach Merling's Methode sehr schwer in grösserer Menge zu erhalten ist, zum Ausgangsmaterial für meine Untersuchung waren mehrere Gesichtspunkte maassgebend. Das aus Tropigenin entstehende Nortropinon enthält eine Imidogruppe und wird sich daher durch Alkylierung bezw. durch Acylierung in eine Reihe homologer Ketone der Tropingruppe überführen lassen. Das Nortropinon selbst, sowie die daraus zu gewinnenden Amidoketone werden beim Studium der Reduction Gelegenheit bieten, die Stereoisomerie zwischen Tropin und ψ -Tropin²⁾, welche sich bei der Reduction von Tropinon ergeben hat, in einer Reihe analoger Fälle eingehender zu untersuchen. Auch mag es Interesse bieten, durch weitere Oxydation von Nortropinon mit Hülfe von Chromsäure eine entmethylirte Tropinsäure zu gewinnen, welche ich bereits direct aus Tropinsäure durch gelinde Permanganatoxydation dargestellt habe, ohne sie indessen bis jetzt in krystallisirter Form zu erhalten.

Darstellung von Tropigenin.

Um das Tropigenin in der für die beabsichtigten Versuche benötigten Quantität zu gewinnen, habe ich mich bemüht, die Darstellungsweise, welche wir Merling verdanken, in einigen Punkten zu verbessern. Unter Verwerthung der Erfahrungen, welche Ciamician und Silber³⁾ bei der Oxydation von *n*-Methylgranatolin zu Granatolin gemacht haben, war es möglich, die Isolirung der Base zu vereinfachen und die Ausbeute zu erhöhen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Tropigenin aus mit Alkali gesättigter Lösung mit Aether, wenn auch schwierig, so doch vollständig extrahirt werden kann und dass es auf Grund der Schwerlöslichkeit in Aether von unverändertem Tropin befreit und durch Ueberführung in sein Carbamat völlig rein gewonnen werden kann.

Zur Lösung von 10 g Tropin und 5 g Aetzkali in einem Liter Wasser lässt man die Lösung von 22.5 g Kaliumpermanganat

¹⁾ Diese Berichte 29, 481.

²⁾ Einer liebenswürdigen Privatmittheilung von Hrn. Prof. Dr. C. Liebermann entnehme ich, dass derselbe schon seit längerer Zeit von dem nämlichen Gedanken geleitet, wie er in meiner Mittheilung »Ueber ψ -Tropin« Ausdruck gefunden hat, bemüht war, Tropin in ψ -Tropin überzuführen. Hrn. Prof. Liebermann haben sich bei diesen Versuchen Anzeichen der Bildung von ψ -Tropin bei der Einwirkung wässrigen Alkalis auf Tropin ergeben.

³⁾ Diese Berichte 27, 2855.

in einem Liter Wasser langsam unter beständigem Rühren mittels Turbine eintropfen, wobei die Temperatur dauernd unter 0° gehalten wird. Zehn solcher Portionen werden vereinigt, vom Braunstein filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung ebenfalls eingedunstet, das zurückbleibende Chlorhydrat mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und die Lösung im Scheidetrichter allmählich mit viel mehr Stangenkali versetzt, als sie zu lösen vermag. Alsdann extrahirt man 30—40 mal mit je einem Liter Aether, dampft die ätherische Lösung auf ca. 200 ccm ein und lässt dieselbe dann einige Stunden bei 0° stehen. Das Tropigenin ist nunmehr zum grössten Theil als farblose Krystallmasse ausgeschieden, während unverändertes Tropin und syrupöse Nebenproducte der Oxydation im Aether gelöst bleiben. Das Tropigenin wird abgesaugt und mit wasserfreiem Aether gewaschen. Dann wird dasselbe aus alkoholisch-ätherischer Lösung durch Einleiten von trockener Kohlensäure vollständig und rein in Form eines gut krystallisirenden, blendendweissen Carbamates ausgefällt. Das Carbamat löst man nun wiederum in heissem Alkohol und scheidet es aus der erkalteten, mit Aether versetzten Lösung nochmals mittels Kohlensäure ab. Ausbeute: 60 g Kohlensäureverbindung des Tropigenins aus 100 g Tropin.

Die Reinheit des bei 166° unter Kohlendioxydentwickelung schmelzenden Carbamates wurde durch Kontrollanalysen bestätigt:

Analyse: Ber. für $(C_7H_{13}NO)_2CO_2$.

Procente: C 60.40, H 8.72.

Gef. » » 60.21, 60.17, » 9.01, 8.94.

Der von Merling gegebenen Charakteristik des Tropigenins möchte ich nur die Beschreibung eines Derivates anfügen, welches infolge seiner eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse zur Erkennung besonders geeignet ist.

n-Benzoyltropigenin, $C_7H_{12}ON \cdot COC_6H_5$.

Tropigeninecarbamat wird nach Schotten's Methode in der theoretisch erforderlichen Menge zehnprozentiger Natronlauge gelöst und mit der für die Monobenzoylierung berechneten Quantität Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Die ätherische Lösung des ölig ausgeschiedenen Reactionsproductes schüttelt man zur Befreiung von Benzoesäure und unveränderter Base successive mit Natronlauge und Schwefelsäure aus; beim Eindampfen erhält man in beinahe quantitativer Ausbente das sofort krystallinisch erstarrende Benzoylderivat.

Auffälligerweise ist das *n*-Benzoyltropigenin in kaltem und in heissem Wasser viel leichter löslich als in warmem; die kalt gesättigte wässrige Lösung trübt sich daher bei gelindem Erwärmen stark infolge ölicher Ausscheidung und wird bei weiterem Erhitzen wieder

völlig klar; das Löslichkeitsminimum dürfte zwischen 50 und 60° liegen. Bei langsamem Eindunsten der wässrigen Lösung scheidet sich der Körper schön krystallisiert aus. In Alkohol, ferner in warmem Benzol und Aceton ist das Benzyoltropigenin äusserst leicht löslich, durch Zusatz von Ligroin wird es aus diesen Lösungen in milchweissen Krystallwärzchen ausgeschieden, welche aus feinen Prismen bestehen, Schmp. 125°. Die wässrige Lösung des Benzylderivates reagiert neutral.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$.

Procente: C 72.73, H 7.36.
Gef. » » 73.14, » 7.26.

Nortropinon, $C_7H_{11}NO$.

Die Ueberführung von Tropigenin in das entsprechende Keton geschah nach dem in meiner Mittheilung »Ueber das Tropinon« beschriebenen Verfahren¹⁾. 20 g Carbamat wurden mit 9 g Chromsäure oxydiert, die Temperatur wurde während des Verlaufs der Reaction allmählich von 55° auf 65° gesteigert. Das Keton lässt sich mit Aether viel leichter als Tropigenin, aber schwerer als Tropinon extrahieren; die angegebene Portion habe ich durch 10—12 maliges Ausschütteln der viel freies Alkali enthaltenden Lösung mit je 1 L. Aether in annähernd theoretischer Ausbeute und reinem Zustande isolirt und für jede weitere Verwendung als Carbamat abgeschieden durch Einleiten von trockener Kohlensäure in die mit Kali getrocknete, concentrirte ätherische Lösung.

Das aus dem Carbamat wieder mit Alkali in Freiheit gesetzte und durch Ausäthern isolierte Nortropinon ist ein langsam krystallisirendes, basisch (ähnlich wie Triacetonamin und Tropinon) riechendes Öl, welches äusserst begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht und an der Luft rasch zerfliesst. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erleidet es völlige Zersetzung unter Ammoniakabspaltung. In Wasser, Alkohol und Benzol ist das Nortropinon spielend leicht, auch in Aether leicht, in Ligroin sehr schwer löslich. Aus kalter Benzollösung lässt es sich durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin in langen, dünnen farblosen Nadeln und Blättchen krystallisiert erhalten; der leider nicht scharf zu bestimmende Schmelzpunkt wurde bei 69—70° gefunden.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NO$.

Procente: C 67.20, H 8.80, N 11.20,

Gef. » » 66.88, 66.95, » 8.61, 8.88, » 11.46.

(Ber. für $C_7H_{13}NO$, Tropigenin, Procente: C 66.14, H 10.24, N 11.02.)

Das Nortropinon zeigt grosse Aehnlichkeit mit Tropinon; es ist eine starke Base, bildet mit Chlorwasserstoff Nebel und fällt aus den

¹⁾ Diese Berichte 29, 396.

Lösungen vieler Metallsalze die Oxydhydrate aus; aus seiner, freies Aetzkali enthaltenden concentrirten Lösung verflüchtigt es sich mit Wasserdampf. Mit Phosphormolybdänsäure giebt das Amidoketon eine hell-grünlichgelbe, flockige Fällung, mit Phenylhydrazin ein öliges Phenylhydrazon.

Aus Silbernitratlösung fällt Nortropinon das Oxyd aus, welches beim Kochen nicht sehr energisch reducirt wird, viel stärker auf Zusatz von Ammoniak und Natronlauge.

In verdünnter schwefelsaurer Lösung ist die Base momentan gegen Permanganat beständig, indessen nicht in dem Maasse wie Tropinon. (1 dg Carbamat in 2 g sehr verd. H_2SO_4 blieb 4 Minuten gegen 1 Tropfen Permanganatlösung beständig.)

Salze von Nortropinon.

Das Carbamat, ein schneeweisses, hygroskopisches Krystallmehl, ist in Wasser sehr leicht (mit stark alkalischer Reaction), in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Von siedendem Alkohol wird es sehr leicht gelöst, indessen unter Zersetzung, denn beim Abkühlen krystallisiert das Carbamat nicht wieder aus, auch nicht auf Zusatz von Aether, dagegen sofort beim Einleiten von Kohlendioxyd. Schmp. 110—111° (unter CO_2 -Entbindung.)

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}NO)_2CO_2$.

Procente: C 61.22, H 7.48.

Gef. » » 60.97, » 7.78.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und heissem Alkohol spielend leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in Büscheln seiner seiden-glänzender Nadeln, die beim Aufbewahren im Exsiccator ihren Glanz verlieren. Es ist äusserst hygroskopisch; beim Erhitzen bräunt sich das Chlorhydrat allmählich und schmilzt bei 201° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NOHCl$.

Procente: Cl 21.98.

Gef. » » 21.66.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung des Chlorhydrats keinen Niederschlag; bei längerem Stehen krystallisiert das Quecksilberdoppel-salz in compacten Kryställchen aus.

Mit Jodjodkaliumlösung giebt das Nortropinonchlorhydrat sofort einen krystallinischen, metallglänzenden Niederschlag von graubrauner Farbe.

Das platinchlorwasserstoffsaure Nortropinon scheidet sich beim Versetzen der Chlorhydratlösung mit Platinchlorid momentan als Brei matt orangegelber, flacher Spiesse aus; aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, krystallisiert das Platindoppelsalz in Aggregaten durchsichtiger, glänzender, orangerother, krystallwasserfreier

Prismen, welche sich beim Erhitzen über 200° allmählich zersetzen. In Alkohol ist das Salz auch in der Wärme unlöslich.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{11}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 29.55.

Gef. » » I. 29.35, II. 29.53.

Das Golddoppelsalz erhält man auf Zusatz von Goldchlorid zur warmen verdünnten Lösung von Nortropinonchlorhydrat in stark glänzenden, goldgelben, dünnen Blättchen, welche bei 168° unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen mit Wasser erleidet das Goldsalz leicht Zersetzung; aus Alkohol, worin es in der Wärme sehr leicht löslich ist, krystallisiert es in feinen Prismen.

Analyse: Berechnet für $(C_7H_{11}NO \cdot HCl)AuCl_3$.

Procente: Au 42.37.

Gef. » » I. 42.31, II. 42.33.

Das Pikrat ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer löslich; es krystallisiert in hellgelben, feinen Prismen vom Schmp. 159—160°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_4O_8$.

Procente: N 15.82.

Gef. » » 16.10.

Nitrosonortropinon $C_7H_{10}ON \cdot NO$.

Die Nitrosoverbindung erhält man bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das Chlorhydrat in concentrirter, wässriger Lösung unter gelindem Erwärmen als ölige Ausscheidung, welche bald zu Nadeln von gelblicher Farbe erstarrt; zur Reinigung wird es aus Wasser umkristallisiert, worin es in der Wärme sehr leicht, kalt schwerer löslich ist. In heissem Alkohol ist das Nitrosamin spielend leicht, in kaltem etwas schwerer löslich, in Chloroform und Benzol ziemlich leicht, weniger leicht in Aether. Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzt es sich augenblicklich unter Stickstoffentwicklung, die Liebermann'sche Reaction zeigt es schwach. Es schmilzt unsehbar bei 127°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 54.55, H 6.49, N 18.18.

Gef. » » 54.09, » 6.51, » 18.42.

Nortropinonoxim, $C_7H_{11}N \cdot NOH$.

Zur Darstellung des Oxims wurde 1.5 g Carbamat in die Lösung von 3.5 g Aetzkali in 7 g Wasser eingetragen; die in Nadelchen sich ausscheidende Base ging auf Zusatz von 1.5 g salzsaurer Hydroxylamin in 2.5 g Wasser alsbald wieder in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Oxim aus der mit kohlensaurem Kali gesättigten Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit viel Chloroform isolirt

und beim Abdampfen der Chloroformlösung als farblose krystallinische Masse in theoretischer Menge erhalten.

Das Oxim ist in Wasser in der Hitze äusserst leicht, in der Kälte etwas schwer löslich; es krystallisiert daraus in mikroskopisch kleinen, dünnen, sehr scharf begrenzten, vierseitigen Blättchen von Rhombenform mit gerundeten Seiten. Für die Analyse wurde das Oxim aus Alkohol umkrystallisiert, worin es warm recht leicht, kalt massig löslich ist; in Aether löst es sich sehr schwer, in Benzol, Essigäther und Aceton in der Kälte sehr schwer, in der Wärme ein wenig leichter. Schmp. 181—182°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_2O$.

Procente: C 60.00, H 8.57.

Gef. » » 60.06, » 8.56.

Mit Silbernitrat gibt das Oxim¹⁾ in der Kälte einen weissen, flockigen Niederschlag; derselbe löst sich beim Erwärmen, worauf Reduction unter Spiegelbildung eintritt.

n-Benzoylnortropinonoxim, $C_7H_{10}N \cdot (CO C_6H_5) \cdot NOH$.

Das nach der Methode von Schotten dargestellte *n*-Benzoylnortropinon bildet einen erst nach langem Stehen krystallinisch erstarrenden Syrup von neutraler Reaction und ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Wie Benzoyltropigenin ist diese Verbindung in kaltem und heissem Wasser leichter löslich als in warmem.

Das Benzoylderivat wurde durch Behandeln mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung in sein Oxim übergeführt, welches rasch und vollständig krystallisierte. Aus Wasser umkrystallisiert, worin es sich beim Kochen ziemlich schwer, in der Kälte äusserst schwer löst, schmilzt es bei 175°. In Alkohol ist das Benzoylnortropinonoxim sehr leicht, in Chloroform leicht, in Benzol ziemlich schwer, in siedendem Aceton ziemlich leicht, in Aether schwer löslich, in Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 68.85, H 6.56.

Gef. » » 69.20, » 6.61.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich der Firma E. Merck, welche mich in liebenswürdigster Weise mit werthvollem Material versorgt hat, auch an dieser Stelle bestens danke.

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchung bin ich beschäftigt.

¹⁾ Ebenso verhält sich Tropinonoxim in concentrirter Lösung.