

dem oben Erörterten so wenig wahrscheinlich, dass eine derartige Annahme einer Widerlegung nicht bedarf. Man wird daher wohl die hier geschilderten Versuche als eine sehr willkommene Bestätigung der Merling'schen Formeln begrüßen, welche bis jetzt alle bekannten Thatsachen am besten erklären.

Die kryoskopische Methode selbst gewinnt aber durch dieses wichtige und interessante Beispiel an Bedeutung, da sie, wenn mit Vorsicht angewendet, wichtige Aufschlüsse über die Constitution organischer Körper ertheilen kann. Ihre Rolle dürfte in dieser Beziehung manche Aehnlichkeit mit jener, die der Isomorphismus im anorganischen Gebiete gespielt hat, gewinnen, um so mehr als beide Erscheinungen auch ursächlich verwandt sind.

Bologna, 23. December 1896.

# **555. G. Ciamician und P. Silber: Zur Kenntniss der Tropinsäure.**

(Eingegangen am 28. December.)

Die vorhergehende interessante Arbeit des Hrn. Garelli giebt uns Gelegenheit, auf einen Versuch hier zurückzukommen, welchen wir im vorigen Jahre in einer gleichbetitelten kurzen Notiz beschrieben haben<sup>1)</sup>. Wir hatten damals gefunden, dass die Tropinsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 220° eine Base liefert, deren bei 208—210° schmelzendes Chloroaurat die Zusammensetzung des Piperidinchlorgoldes zeigt, aber wahrscheinlich damit nicht identisch ist. Diese Verschiedenheit brachte uns auf den Gedanken, die Base könne vielleicht ein Methylpyrrolidin sein, da das  $\alpha$ -Methylpyrrolidingold nach Ladenburg bei 212° schmilzt. Die Entstehung des  $\alpha$ -Methylpyrrolidins aus der Tropinsäure war aber mit der Merling'schen Formel desselben schwer vereinbar, ja sie würde überhaupt zu einer anderen Auffassung der Tropinbasen führen, während die von Merling begründete Constitution derselben gerade jetzt durch die Versuche Garelli's eine so schöne Bestätigung erfahren hat. Glücklicherweise ist die von uns erhaltene Base sicher kein Methylpyrrolidin, sondern sehr wahrscheinlich ein trialkylirtes Amin, welches einer tiefgreifenden Zersetzung der Tropinsäure seine Entstehung verdankt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1216.

Bei der Ausführung des Versuchs im grösseren Maassstabe hat sich ergeben, dass die Reaction eine weit complicirtere ist, als wir anfänglich vermuthet hatten. Die Röhren explodiren auch mit Leichtigkeit, sodass die Verarbeitung grösserer Mengen Tropinsäure mit Schwierigkeiten verbunden ist. Wir haben diesmal auf 1 oder  $1\frac{1}{2}$  g Substanz 10 ccm Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt  $127^{\circ}$ ) und 1 g Phosphor verwendet. Die Röhren wurden 8 Stunden auf  $190^{\circ}$  erhitzt. Der erst in saurer und dann in alkalischer Lösung destillirte Röhreninhalt liefert erst etwas Jodmethyl, dann ein basisches Product, welches in Salzsäure aufgefangen wurde. Derselbe liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Salzurückstand, welcher, nach entsprechender Reinigung, mit Alkohol ausgezogen wurde. Bei der Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether scheidet sich Chlorammon ab; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Eindunsten einen Rückstand, der in wässriger Lösung mit Goldchlorid gefällt wurde. Die Fällung lässt sich, wie schon damals angegeben wurde, durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen und liefert gelbe Blättchen, welche anfänglich bei  $208^{\circ}$  und schliesslich bei  $211^{\circ}$  schmelzen.

Die Analyse gab dieselben Zahlen, die auch mit dem Präparat der früheren Darstellung erhalten wurden.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}N$ .  $HAuCl_4$ .

Procente: C 14.15, H 2.83.

Gef. » » 14.33, » 3.09.

Die krystallographische Vergleichung dieses Salzes mit dem Piperidingold blieb resultatlos, vom  $\alpha$ -Methylpyrrolidinchloroaurat ist es aber sicher verschieden.

Die weitere Untersuchung der Base zeigte, dass sie überhaupt kein secundäres Amin ist. Das aus dem analysirten Goldsalz zurückgewonnene Chlorhydrat gab, auch in sehr concentrirter Lösung, mit Natriumnitrit nur minimale Spuren eines Nitrosamins. Die Base ist also tertiärer Natur und dürfte wohl als ein trialkylirtes, aliphatisches Amin aufzufassen sein.