

Oxyvinyl derivatives, bildet, und dadurch wird wohl auch meine Annahme einigermaassen bestätigt, dass die Oxyvinylsalze gelb gefärbt sind.

Da die aromatischen Gruppen negativ sind, wenn auch sehr schwach, so habe ich auch eine Reihe von Methylarylketonen,
 $\text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{R}$,

in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat auf Färbung geprüft. Ich habe Acetophenon, *p*-Tolylmethylketon, *o*-Xylylmethylketon, *n*-Propylphenyl-methyl-keton und Cymylmethylketon untersucht. In keinem von diesen Fällen tritt aber Gelbfärbung oder eine andere Färbung ein. Dieses deutet an, dass diese Körper für eine Salzbildung zu wenig saure Eigenschaften besitzen, was auch a priori zu erwarten war und übrigens mit dem Ergebniss stimmt, zu dem Hantzsch und Fr. Dollfus¹⁾ in Bezug auf die Ketone neuerdings gelangt sind.

Wie oben erwähnt, wurde diese Untersuchung durch meine Studien in der Usninsäuregruppe veranlasst. Mehrere Reactionen hierher gehörender Verbindungen habe ich nicht erklären können, ohne eine Desmotropie zwischen den Acetyl- und β -Oxyvinyl-Gruppen anzunehmen — Reactionen, welche aber auf diese Weise eine sehr gute Erledigung finden. Ich glaube sogar auf diesem Gebiete Verbindungen angetroffen zu haben, in welchen die Oxyvinylform die ganz bevorzugtere ist.

Weitere Mittheilungen hierüber sollen bald in den »Annalen« veröffentlicht werden.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, im Februar 1902.

180. A. Ladenburg: Bildung von Tropin aus Tropidin und die Synthese des Atropins.

(Eingegangen am 10. März 1902.)

Vor einigen Jahren²⁾ habe ich in zwei kurzen Mittheilungen angegeben, dass es mir gelungen sei, aus Tropidin durch Bromwasserstoff in der Kälte Tropin zu regeneriren. Dieses Resultat ist von Willstätter wiederholt angezweifelt worden; er hat sogar meine Angaben als unzutreffend bezeichnet³⁾ und es für nötig gehalten, eine Methode auszuarbeiten, um diesen Uebergang zu ermöglichen⁴⁾. Dies ist ihm aber nur auf dem Umweg über das Pseudotropin gelungen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 226 [1902].

²⁾ Diese Berichte 23, 1780 und 2225 [1890].

³⁾ Diese Berichte 33, 1171 und 34, 143 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 3163 [1901].

Dem gegenüber will ich hier den Nachweis führen, dass meine Angaben durchaus richtig sind, und dass es verhältnissmässig leicht gelingt, durch Bromwasserstoff Tropidin direct in Tropin umzuwandeln. Dass diese Zurückweisung des unberechtigten Angriffs des Hrn. Willstätter etwas verspätet erscheint, hat mehrere Gründe, u. a. den, dass ich, mit wesentlich anderen Untersuchungen beschäftigt, mit der Wiederholung meiner Versuche erst in den letzten Monaten begann, und dass ich ziemlich viel Zeit verlor, um eine geeignete Trennungsmethode von Tropin und Pseudotropin zu finden.

Da es mir diesmal darauf ankam, den Nachweis der Tropinbildung unangreifbar zu führen, wozu offenbar grössere Mengen von Tropin nöthig waren, und da ich mich sehr bald überzeugte, dass nach der früher von mir angegebenen Methode diese nur mühsam zu beschaffen waren, so sah ich mich veranlasst, die Methode so zu modifiziren, dass ich den Bromwasserstoff bei 35° auf das Tropidin einwirken liess. Dadurch entsteht freilich der Nachtheil, dass neben Tropin etwas Pseudotropin sich bildet, was ich früher nicht beobachtet habe¹⁾.

Ich will nun die jetzt befolgte Methode etwas eingehender beschreiben, als ich es unter anderen Umständen gethan haben würde.

Reines, mehrfach destillirtes Tropidin vom Sdp. $160 - 160.5^{\circ}$ wurde zunächst in krystallisiertes, trocknes Bromhydrat verwandelt und dieses mit etwas mehr als einem Molekül rauchender, wässriger Bromwasserstoffsäure etwa $36 - 48$ Stunden im Wasserbadthermostaten bei 35° geschüttelt. Das Product wurde mit etwa dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, in verschiedene Röhren vertheilt und 24 Stunden auf 160° erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt mit Natron in geringem Ueberschuss versetzt und so lange destillirt, als Tropidin überging. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten mit viel Kalihydrat im Ueberschuss versetzt, 5 Mal mit Chloroform ausgeschüttelt und dieses mit Kaliumcarbonat getrocknet.

Da bei der Destillation sehr viel (etwa 80 pCt.) Tropidin wieder-gewonnen wird, so würde dieses, nachdem es abgeschieden war, von Neuem denselben Operationen unterworfen und die Chloroformauszüge vereinigt.

Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibt ein dickflüssiger, dunkler Rückstand, der zunächst einer Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen wurde. Meist wurde bei etwa 100 mm Druck destillirt und in 2 Portionen aufgefangen, die etwa $10 - 15^{\circ}$ Siedepunktsunterschied zeigten. Es war also ganz klar, dass ein Gemenge

¹⁾ Hier darf ich wohl erwähnen, dass das Pseudotropin von mir zuerst beobachtet und, wenn auch nicht in ganz reinem Zustand, isolirt wurde (vergl. Ann. d. Chem. 217, 127).

von Tropin und Pseudotropin vorlag. Die niedrig siedende Base wurde dann bei Luftdruck destillirt und die von $227 - 230^{\circ}$ siedende Fraction besonders aufgefangen. Da der Siedepunkt des Tropins nach meinen Versuchen bei 229° liegt¹⁾, während Pseudotropin bei 240° siedet, so musste diese Fraction zum grössten Theil aus Tropin bestehen. Sie erstarrte auch bei niederer Temperatur, schmolz aber schon unter 60° , ein Zeichen, dass noch Pseudotropin beigemengt war.

Zur Trennung der beiden Basen und zur Abscheidung von reinem Tropin habe ich folgenden Weg eingeschlagen, nachdem ich mich bei einem früheren Versuch, bei dem ich allerdings eine etwas höher siedende Base verwandte, überzeugt hatte, dass die von Willstätter angegebene Trennung durch Pikrinsäure kein reines Tropin liefert.

Das Basengemisch wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in Goldsalz verwandelt. Das Letztere wurde aus heissem Wasser einmal umkristallisiert. Es zeigte dann das Aussehen von Tropingold und einen Schmelzpunkt von 203.5° , während ich früher 202° angegeben habe²⁾.

Das Goldsalz wurde dann in Platinsalz umgewandelt, da ich dieses nach eingehendem Studium für das charakteristischste Salz und für am geeignetsten halte, Tropin von Pseudotropin zu unterscheiden.

Beim Stehen der gesättigten Lösung des Tropinplatindoppelsalzes kristallisiren prachtvolle, grosse, messbare, orangerothe Tafeln aus. Bei der krystallographischen Bestimmung derselben, die ich Hrn. Prof. Milch verdanke³⁾, der s. Z. auch das natürliche Tropinplatindoppelsalz gemessen hat, zeigten sich die Krystalle vollständig identisch mit den dort beschriebenen Tafeln. Die Krystalle erwiesen sich des Weiteren als krystallwasserfrei⁴⁾, zeigten den Schmelz- und Zersetzungspunkt 197.5° , während ich früher 197° angegeben hatte⁵⁾, und lieferten bei der Platinbestimmung folgende Zahlen:



Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung des Salzes ist früher (l. c.) angegeben worden.

Damit ist der unangreifbare Beweis für die Bildung des Tropins gegeben und zugleich die Richtigkeit meiner früheren

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem., l. c. ²⁾ Diese Berichte 24, 1630 [1891].

³⁾ Diese Berichte 24, 1628 [1891].

⁴⁾ Ich halte den Nachweis, dass das Platinsalz ohne Krystallwasser kristallisiert, für sehr wichtig, denn ich habe in einem anderen Versuch, bei dem ich durch das Pikrat trennen wollte, das Platinsalz aus diesem dargestellt. Dasselbe enthielt also sicher Tropin neben Pseudotropin und doch kristallisierte ein Salz mit 4 Mol. Wasser aus, wie es bei reinem Pseudotropin beobachtet wird.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 1628 [1881].

Versuche bestätigt. Ich darf daher die Priorität für die Bildung des Tropins aus Tropidin für mich in Anspruch nehmen.

Da inzwischen auch die Synthese des Tropidins Willstätter gelungen ist, so stellt sich die gesammte Atropinsynthese in folgender Weise:

1. Synthese des Glycerins (Faraday, Kolbe, Melsens, Boerhave, Friedel und Silva).
2. Aus Glycerin: Glutarsäure (Berthelot und de Luca, Cahours und Hofmann, Erlenmeyer, Lermantoff und Markownikoff).
3. Glutarsäure in Suberon (C. Brown und Walker, Boussingault).
4. Suberon in Tropidin (Willstätter).
5. Tropidin in Tropin (Ladenburg).
6. Synthese der Tropasäure (Berthelot, Fittig und Tollens, Friedel, Ladenburg und Rügheimer).
7. Aus Tropin und Tropasäure: Atropin (Ladenburg).

181. R. Knick: Ueber *p*-Nitrophenyl- α -Picolylalkin und einige seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. März 1902.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geh.-Rath Ladenburg unternahm ich es, α -Picolin mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu condensiren¹⁾.

6 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 5 g α -Picolin vom Sdp. 128—132° und 6 g Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 135—140° 10 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu beobachten. Das krystallinische, durch Schmieren tiefbraun gefärbte Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst, vom ungelösten, nicht in Reaction getretenen *p*-Nitrobenzaldehyd abfiltrirt, mit Aether ausgeschüttelt, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und aus der hellgelben, klaren Lösung die Base durch Kali abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heißem, verdünntem Alkohol er-

¹⁾ K. Feist (diese Berichte 34, 464 [1901]) beschreibt das durch Condensation beider Körper unter Wasseraustritt entstehende *p*-Nitrostilbazol, obgleich er wissen musste, dass hier im Laboratorium in dieser Richtung weiter gearbeitet wird.