

zurückbleibt, so kann ich meine Erfahrung in der Milchanalyse vor der Hand noch nicht damit in Einklang bringen.

Addirt man die gefundenen Procentzahlen für die einzelnen Milchbestandtheile und vergleicht die Summe mit der gefundenen Gesammt-trockensubstanz, so ist erstere stets eher etwas kleiner als grösser.

Um hierüber womöglich weiterer Aufklärung zu erhalten, sind im hiesigen Laboratorium Untersuchungen im Gange.

Proskau, Milchwirthschaftliches Institut, im Oktober 1881.

404. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

(Eingegangen am 11. October.)

Nachdem es mir vor etwa zwei Jahren gelungen war, das Atropin aus seinen Zersetzungsprodukten zu regeneriren, habe ich mir die Aufgabe gestellt, diese, d. h. Tropin und Tropasäure synthetisch darzustellen. Ich habe dann auch vor einem Jahre etwa gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Dr. Rügheimer das letztere d. h. die Synthese der Tropasäure ausgeführt. In der Zwischenzeit habe ich mich vielfach mit der Constitution des Tropins beschäftigt, wofür eine Reihe von Mittheilungen an die Gesellschaft Zeugniß ablegen¹⁾. Von den aufgefundenen Resultaten erwähne ich hier nur die Verwandlung des Tropins in Tropicidin und Tropiniodür welche zur Annahme einer Hydroxylgruppe im Tropin führte²⁾. Diese Hypothese wurde durch die Darstellung der Alkine³⁾ in prägnanter Weise bestätigt, da diese Basen, welche ihrer Entstehungsweise nach eine Hydroxylgruppe enthalten, mit dem Tropin die merkwürdige Eigenschaft theilen durch Säuren in salzsaure Lösung in alkaloïdähnliche Verbindungen (Alkëine) übergeführt zu werden.

Ich habe weiter mehrfach auf das bei verschiedenen Zersetzungen des Tropins in grosser Menge entstehende Methylamin hingewiesen, es war mir aber früher trotz wiederholter Bemühungen nicht möglich gewesen, das neben Methylamin sich bildende Produkt zu isoliren. Ich habe allerdings bei der Zersetzung mit Natronkalk noch einen Kohlenwasserstoff erhalten. Aus den Analysen derselben konnte ich aber keine bestimmte Formel erschliessen.

¹⁾ Vergl. diese Berichte XII, 944; XIII, 252; XIV, 227, 1842 und 1870.

²⁾ Dass das Tropin zu den tertiären Basen gehört, habe ich längst sowohl durch seine Stabilität gegen salpetrige Säure, wie auch durch die Einwirkung von Jodalkylen erwiesen.

³⁾ Ich habe den Namen Alkamine durch den kürzeren und ebenso prägnanten Alkine ersetzt, da ich nachträglich gefunden habe, dass Heintz die aus Di- und Triacetanamin durch nascenten Wasserstoff entstehenden Basen Di- und Triacetonalkamin genannt hat.

Unter diesen Umständen war es selbstverständlich, dass ich alsbald nach dem Bekanntwerden der interessanten Versuche von A. W. Hofmann über die Spaltung von Piperidin und Coniin, die dort benutzte elegante und merkwürdige Methode auch auf das Tropin zu studiren begann. Dass ich die hierbei gewonnenen Resultate nicht sogleich publicirte, hatte seinen Grund sowohl darin, dass ich glaubte, Herrn Hofmann in der Ausarbeitung und Ausdehnung seiner Versuche nicht stören zu sollen, als auch darin, dass die zunächst von mir erhaltenen Resultate mir nicht genügten und ich auch überzeugt war, dass ausser Hrn. Hofmann, dem ich diese Möglichkeit gerne offen halten wollte, Niemand es unternehmen würde, die ebengefundene Reaktion auf eine Verbindung anzuwenden, deren Untersuchung ich mir wiederholt vorbehalten habe.

Zu meinem grossen Bedauern sehe ich mich darin getäuscht. Den Traditionen in unserer Wissenschaft entgegen, ist von anderer Seite dieses Thema zum Gegenstand einer Mittheilung gemacht worden¹⁾. Wenn auch die dort gebrachten Thatsachen sehr unvollständig sind, so habe ich mich doch veranlasst gesehen, meine Resultate, die damals schon das einzig Wesentliche der ganzen Reaktion enthielten, nämlich die Isolirung der stickstofffreien Zersetzungsprodukte, was Merling nicht gelungen war, sofort der französischen Akademie vorzulegen. Seitdem habe ich die Untersuchung weitergeführt und kann heute über eine sehr glatte Spaltung des Tropins berichten.

Das Tropin verbindet sich mit Jodmethyl zu dem in grossen würfelähnlichen Krystallen anschliessenden Tropinmethyljodür. Wird die wässrige Lösung derselben mit Silberoxyd entjodet, und das Filtrat vom Wasser befreit, so erhält man ein bei 240—245° siedendes basisches Oel, aus dem durch fraktionirte Destillation leicht reines Methyltropin gewonnen werden kann.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}NO$
C	69.79	69.68 pCt.
H	11.09	10.96 -

Die Base ist in Wasser sehr leicht löslich, fast geruchlos und siedet bei 243°. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Goldchlorid ein zunächst öliges Doppelsalz, das aber bald zu hübschen Prismen erstarrt. Der leichten Reducirbarkeit wegen konnte die Verbindung nicht umkrystallisirt werden, doch zeigte die Analyse, dass sie bereits rein war:

¹⁾ Vergl. diese Berichte XIV, 1829.

	Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₁₇ NOHCl)AuCl ₂
C	21.9	21.80 pCt.
H	3.60	3.80 -
Au	39.7—39.9	39.7 -

Das Methyltropin verbindet sich sehr leicht mit Jodmethyl. Das entstehende Dimethyltropinjodür wurde nicht isolirt, sondern sofort mit Silberoxyd entjodet. Die vom Jodsilber filtrirte Lösung zerlegt sich bei der Destillation. Es entstehen dabei wesentlich 3 Produkte: 1) Trimethylamin; 2) ein Kohlenwasserstoff von der Formel C₇H₈ und 3) ein sauerstoffhaltiges Oel C₇H₁₀O.

Das Trimethylamin wurde durch sein in prachtvollen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz erwiesen, von dem grosse Mengen erhalten wurden.

	Gefunden	Berechnet ¹⁾
Pt	36.89	36.90 pCt.

Der Kohlenwasserstoff trat nur in sehr geringer Quantität auf, die zu einer vollständigen Reinigung nicht hinreichte. Eine gegen 120° siedende Fraktion, die offenbar noch von dem sauerstoffhaltigen Körper enthielt, gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₈
C	88.57	91.3 pCt.
H	8.85	8.7 -

Dieser Kohlenwasserstoff ist offenbar identisch mit dem früher von mir durch Zerlegung des Tropins mit Natronkalk erhaltenen (vergl. diese Berichte XIV, 227). Dass ihm wirklich die Formel C₇H₈ zukommt, ergibt sich mit Sicherheit aus den weiter unten angegebenen Versuchen.

Auch die sauerstoffhaltige Verbindung entsteht nur in geringer Menge (vielleicht zu 3 pCt. des verwandten Tropins). Ihre Reinigung wird zudem durch Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs und höher siedender, wahrscheinlich polymerer Verbindungen erschwert. Doch ist es mir gelungen, annähernd stimmende Zahlen zu erhalten.

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₀ O
C	75.15—75.19	76.37 pCt.
H	9.33— 9.38	9.03 -

Ich benutzte zu diesen Analysen eine zwischen 180° und 185° siedende Fraktion. Auf die Eigenschaften der Verbindung komme ich weiter unten, wo von ihrer Darstellung im Zustand chemischer Reinheit die Rede sein wird, zurück.

Diese ungenügenden Resultate haben mich veranlasst, nach besseren Zerlegungsmethoden zu suchen. Ich habe deshalb zunächst die Zer-

¹⁾ Atomgewicht des Platin 194.4.

setzung des Methyltropin, des Methyltropinchlorid und Methyltropinjodid untersucht, ohne hierbei das gewünschte Ziel zu erreichen. Immerhin wurden dabei einige interessante Beobachtungen gemacht, über die ich hier berichten werde.

Es war jedenfalls von Interesse, die Natur der bei diesem Vorgang entstehenden Basen zu untersuchen. Da die Analyse der Platindoppelsalze derselben Zahlen ergab, welche zwischen denen für Dimethylamin und Trimethylaminplatinchlorid geforderten liegen (gefunden: 38.3 und 38.5 pCt. Pt)¹⁾, so glaubte ich zunächst ein Gemenge von Dimethylamin und Trimethylamin erhalten zu haben²⁾. Das Verhalten der Chlorhydrate gegen Pikrinsäure musste aber zur Vermuthung führen, dass Tropidin oder eine diesem ähnliche höher-siedende Base entstanden war, und dies hat sich auch vollständig bestätigt.

Wird die wässrige Lösung der Chlorhydrate am Rückflusskühler mit Kali erwärmt und nur die dann entweichenden Basen in verdünnter Salzsäure aufgefangen, so geht nur Dimethylamin und kein Trimethylamin über, wie die Analyse des daraus gebildeten Platindoppelsalzes zeigte.

	Gefunden	Berechnet für
		$[(CH_3)_2NH_2Cl_2]PtCl_4$
Pt	38.75	38.97 pCt.

Neben diesen Basen entstand bei der Zerlegung des Methyltropins kein fassbares Produkt, während die Zerlegung von Methyltropinjodid und Methyltropinchlorid kleine Mengen der sauerstoffhaltigen Verbindung lieferten, die einen nur wenig constanten Siedepunkt zeigt.

Bei der Zerlegung des Dimethyltropinjodid habe ich dagegen nur den Kohlenwasserstoff erhalten und zwar in genügender Menge, um ihn vollständig zu reinigen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_7H_8
C	90.97	91.3 pCt.
H	8.9	8.7 -

Die Verbindung siedet bei 113—115°, ist in Wasser ganz unlöslich und hat einen entfernt an Toluol erinnernden Geruch, dem sie ja auch in ihrem Siedepunkt nahesteht. Sie unterscheidet sich übrigens von diesem durch ihr spezifisches Gewicht, das bei 0° zu 0.91 gefunden wurde und durch die Leichtigkeit, mit der sie Brom addirt. Die Constitution des Propargyl scheint sie nicht zu besitzen, da sie durch ammoniakalisches Kupferchlorür keinen Niederschlag liefert.

¹⁾ Der Platingehalt des Doppelsalzes einer Base durch Zersetzung des Methyltropinjodids erhalten, ergab sogar nur 36.2 pCt. Pt.

²⁾ Vergl. meine Mittheilung in den Comptes Rendus 1881, 517.

Mehr aber als dieser Kohlenwasserstoff musste mich das dem Tropin weit näherstehende sauerstoffhaltige Oel interessiren, und ich habe daher die Versuche, eine bessere Methode für seine Darstellung zu finden, fortgesetzt.

Dieselben wurden endlich in der Zerlegung des Methyltropidin-jodids durch Alkalien gefunden.

Was die Darstellung von Tropidin betrifft, so habe ich den früher schon beschriebenen Methoden noch eine neue, weit vortheilhaftere, hinzuzufügen. Diese besteht in der Behandlung des Tropins mit concentrirter Schwefelsäure, welche bei richtiger Ausführung gegen 80 pCt. der theoretischen Ausbeute liefert¹⁾.

Das Tropidin geht durch Jodmethyl leicht in das sehr schön krystallisirende Methyltropidinjodid über und dieses liefert bei der Zerlegung sehr ansehnliche Mengen der Verbindung $C_7H_{10}O$. (Man erhält 30 pCt. des angewandten Tropins.) Daneben entsteht Dimethylamin und Basen, welche zwischen 180 und 220° sieden, also wahrscheinlich Methyltropidin und Tropin sind.

Dass die leichtflüchtigen Basen nur Dimethylamin sind, die höchstens Spuren von Trimethylamin enthalten, habe ich durch Behandlung der wasserfreien Basen mit Oxaläther erwiesen. Dabei blieb nur eine sehr geringe Menge Base zurück, die auf dem Wasserbad nicht übergetrieben werden konnte, sondern erst mit dem Alkohol abdestillirte, zu näherer Untersuchung aber zu gering war. Andererseits aber liess sich eine ganz ansehnliche Quantität von Dimethyloxaminsäureäther zwischen 242 und 245° siedend isoliren²⁾, dessen Reinheit durch eine Stickstoffbestimmung controlirt wurde.

	Gefunden	Berechnet.
N	9.13	9.63 pCt.

Die stickstofffreie Verbindung, die bei dieser Reaktion entsteht, wird sogleich sehr rein erhalten, so dass eine einzige Rektification genügt.

Die Analysen ergaben³⁾:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{10}O$
C	76.72	75.66	76.37 pCt.
H	9.44	9.37	9.08 -

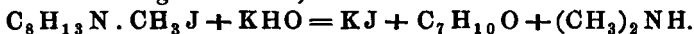
Die Verbindung siedet zwischen 181 und 182°, ist in Wasser so gut wie unlöslich und besitzt einen gleichzeitig an Aceton und Bittermandelöl erinnernden Geruch. Ihr specifisches Gewicht bei 0° wurde zu 1.01 gefunden.

¹⁾ Ich werde die näheren Angaben über diese Methode, sowie über einige andre hier benutzten, in einer ausführlichen Abhandlung bringen.

²⁾ Nach Hofmann siedet der Aether zwischen 240 und 250°.

³⁾ Die Dampfdichte ward in Folge geringer Zersetzung der Substanz bei der Bestimmung zu 102 gefunden, berechnet ist 110.

Die Zersetzung, bei der sie gebildet wurde, lässt sich durch folgende Gleichung darstellen¹⁾:



Daraus folgt unmittelbar für die Constitution des Tropin die Formel $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{OH})\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right\}\text{N}$, worin der Alkohol $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ durch zwei Valenzen am Stickstoff gebunden ist. Die mir Anfangs wahrscheinlich erschienene Formel $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right\}\text{N}$ ist unrichtig, weil dann Methyltropin und Methyltropidin bei der Zerlegung Trimethylamin und eine Verbindung von der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ hätten liefern müssen.

Es fallen mir jetzt die Aufgaben zu, die Constitution und Synthese der Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ zu finden, und daraus Tropin zu regenerieren.

Was das letztere betrifft, so habe ich schon einige Versuche gemacht, ohne aber das Ziel zu erreichen. Dagegen ist es mir gelungen, durch Verbindung des Körpers $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ mit Dimethylamin ein Methyltropin zu erhalten, das aber von dem oben beschriebenen verschieden ist, und wahrscheinlich die Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH})\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right\}\text{N}$ besitzt. Ueber die Constitution des Körpers $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ behalte ich mir Ausführliches zu berichten vor, heute erwähne ich noch, dass sie einen Silberapiegel giebt und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt, so dass sie eventuell zu den Aldehyden gehört.

Auch bei diesen Versuchen erfreute ich mich wieder der eifrigen Unterstützung meines Assistenten Dr. Klein, was ich hier dankend anerkenne.

405. H. Precht und B. Wittjen: Ueber das Vorkommen und die Bildung des Kieserits.

(Eingegangen am 11. October.)

In früheren Jahren sind über die Zusammensetzung des im Stassfurter Salzlager vorkommenden derben Kieserits manche widersprechende Beobachtungen veröffentlicht; namentlich führte die Wasserbestimmung in verschiedenen Proben zu erheblichen Differenzen, und man nahm daher an, dass der Kieserit schon im Salzlager stets eine grössere Quantität Wasser enthält, als der Formel $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Rammelsberg²⁾ hält es für wahrscheinlich, dass der Kie-

¹⁾ Es ist gewiss bemerkenswerth, dass aus dem Tropidin eine sauerstoffhaltige Verbindung entsteht, während das Dimethyltropiniodür nur den Kohlenwasserstoff liefert.

²⁾ J. B. 1866, p. 952.