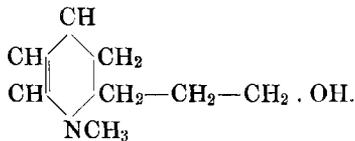


504. G. Merling: Ueber Tropin.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit meinen letzten Untersuchungen über Tropin¹⁾ sind mehr denn 10 Jahre verflossen. Ich sah mich damals veranlasst, meine Arbeiten einzustellen, da Ladenburg das Recht der Weiteruntersuchung des Tropins ausschliesslich für sich in Anspruch nahm. Nach der umfangreichen, in Liebig's Annalen veröffentlichten Abhandlung²⁾ »Die Constitution des Atropins« ist nur noch eine Arbeit von Ladenburg im Jahre 1887³⁾ erschienen, die für die Frage nach der Constitution des Tropins von Bedeutung ist. Ladenburg hat gefunden, dass das salzsaure Norhydrotropidin, eine Base, welche zum Dihydrotropidin in derselben Beziehung steht, wie Tropigenin⁴⁾ zum Tropin, beim Destilliren mit Zinkstaub unter Abgabe von Wasserstoff in α -Aethylpyridin übergeht. Diese wichtige Beobachtung ist die Grundlage für die dem Tropin von Ladenburg seitdem und noch jetzt zuerkannte Formel:



Trotzdem diese Formel, wie auch Liebermann kürzlich hervor gehoben hat⁵⁾, im Widerspruch steht mit der von mir gemachten Beobachtung, dass Tropin beim Oxydiren mit Chromsäure die zwei-basische Tropinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$, liefert, versucht Ladenburg seit Jahren, gestützt auf seine Constitutionsformel, das Tropin synthetisch darzustellen. Diese Versuche konnten nach meiner Ueberzeugung nicht zum Ziele führen. Ich glaube daher, dass ich mich keines Verstosses gegen »die Traditionen unserer Wissenschaft« schuldig mache, indem ich jetzt, nach zehnjähriger Pause, die Untersuchung des Tropins wieder aufnehme. Anlass hierzu gaben mir meine kürzlich veröffentlichten Versuche über das »Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff«⁶⁾, die mich zu der Vorstellung führten, dass die basischen Spaltungsproducte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 329.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 74.

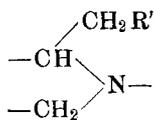
³⁾ Diese Berichte XX, 1647.

⁴⁾ Merling, Ann. Chem. Pharm. 216, 340.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 515.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 310.

der Ammoniumoxyhydrat der mit Piperidin homologen Basen, sofern sie den Atomcomplex



enthalten, entsprechend dem von mir aus α -Pipicolindimethylammoniumoxyhydrat erhaltenen Pentallylcarbindimethylamin, durch Chlorwasserstoff wieder in die Ausgangsproducte übergeführt werden. Ich durfte hoffen, durch Anwendung der in genannter Abhandlung beschriebenen Reactionen auf das von mir entdeckte basische Spaltungsproduct des Tropinmethylammoniumoxyhydrats, das Methyltropin, neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution dieser Base und ihrer Beziehungen zum Tropin zu gewinnen. Aus dem von mir ¹⁾ erbrachten Nachweis, dass Hofmann's Dimethylpiperidin, eine Base, die zum Methylpiperidin in derselben Beziehung steht, wie Methyltropin zum Tropin, die von Ladenburg vermuthete Constitution



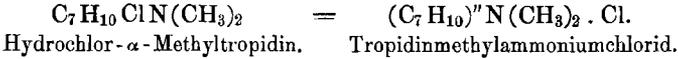
besitzt, folgt zunächst für das Methyltropin die Formel $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH}) \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\} \text{N}$. Nachdem durch einige Versuche festgestellt worden war, dass die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methyltropin nicht in dem erwarteten Sinne verläuft, sondern, wie es scheint, tief greifende Veränderungen des Methyltropins zur Folge hat, habe ich mit mehr Glück das Methyltropidin in dieser Richtung untersucht. Als Methyltropidin ist von C. F. Roth ²⁾ ein farbloses, syrupdickes Oel beschrieben worden, das im Vacuum unter Zersetzung bei 120—200° siedet und dessen Platinsalz in Wasser leicht löslich sein und bei 120° schmelzen soll. Roth hat sein Methyltropidin in Ladenburg's Laboratorium durch Destillation des Tropidinmethylammoniumoxyhydrats dargestellt. Ich vermag Roth's Angaben über die Eigenschaften des Methyltropidins nicht zu bestätigen.

Tropidinmethylammoniumoxyhydrat zerfällt schon beim Kochen der verdünnten wässrigen Lösung glatt in Wasser und Methyltropidin, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_9 \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\} \text{N}$, ein farbloses dünnes Oel, dass sich bei 140—150° in eine isomere, nahezu unzersetzt siedende Base verwandelt. Ich bezeichne die nicht destillirte Base als α -Methyltropidin, zum Unterschiede von der destillirten, dem β -Methyltropidin. Weder α - noch β -Methyltropidin bilden ein in Wasser leicht lösliches, bei 120° schmelzendes Platinsalz.

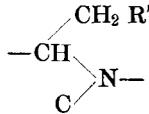
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 314.

²⁾ Diese Berichte XV, 157.

Genau wie bei Hofmann's Dimethylpiperidin und anderen ungesättigten Basen der Fettreihe gelang es mir auch hier, das salzsaure α -Methyltropidin mit noch einem Molekül Chlorwasserstoff zu salzsaurem Hydrochlor- α -Methyltropidin zu verbinden. Die aus dem salzsauren Salz abgeschiedene Hydrochlorbase verwandelt sich beim Erwärmen im Wasserbad in das isomere Tropidinmethyllummoniumchlorid.

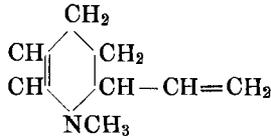


Durch trockene Destillation zerfällt dieses Ammoniumchlorid in Chlormethyl und Tropidin. Diese Reaction ist durchaus analog der Zurückverwandlung des Pentallylcarbindimethylamins in Methyl- α -piperocolin durch Chlorwasserstoff. Damit ist der Beweis geliefert, dass im Tropidin die Atomgruppe

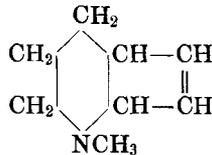


enthalten ist.

Weder Ladenburg's Formel des Tropidins,



noch meine frühere Tropidinformel



vermag die Rückbildung von Tropidin aus Hydrochlor- α -Methyltropidin zu erklären.

α -Methyltropidin verbindet sich mit Jodmethyl zu dem Ammoniumjodid $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_9 \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{N J}$, welches durch Silberoxyd in das Ammoniumoxyhydrat $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_9 \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right\} \text{NOH}$ übergeführt wird. Letzteres zerfällt beim Destilliren seiner wässerigen Lösung glatt in Trimethylamin, Wasser und Tropiliden, C_7H_8 . Ich habe diesen Kohlenwasserstoff neben einer sauerstoffhaltigen Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ früher durch trockene Destillation des Methyltropinmethyllummoniumoxyhydrats in kleiner Menge erhalten. Ladenburg gelang es später, die stick-

stofffreien Spaltungsproducte des Tropins, »Tropiliden«, C_7H_8 , und »Tropylen«, $C_7H_{10}O$, zu isoliren und deren Eigenschaften festzustellen.

Tropiliden hat Ladenburg bekanntlich durch Destillation des Methyltropinmethylammoniumjodids mit Kalihydrat, Tropylen in gleicher Weise aus der Jodmethylverbindung des Tropicidins erhalten. Die auffallende Thatsache, dass hierbei eine sauerstofffreie Base ein sauerstoffhaltiges Spaltungsproduct, dagegen die sauerstoffhaltige Base einen Kohlenwasserstoff liefert, findet weder in Ladenburg's Versuchen noch in seinen Vorstellungen irgend eine Erklärung. Ebenso wenig geben Ladenburg's Arbeiten eine Antwort auf die Frage, weshalb die Jodmethylverbindung des Tropicidins beim Erhitzen mit Kali in Dimethylamin und Tropylen zerfällt, während die Jodmethylverbindung des Tropins bei gleicher Behandlung unter Wasserabspaltung Methyltropin liefert. Die folgenden Beobachtungen erklären diese Erscheinungen.

α -Methyltropidin geht, wie bereits gesagt, beim Erhitzen in das isomere β -Methyltropidin über. Diese Base löst sich in verdünnter Salzsäure klar auf; erwärmt man aber die Lösung, so zerfällt das β -Methyltropidin unter Wasseraufnahme glatt in Dimethylamin und Tropylen.

Tropylen bildet, entgegen den Angaben Ladenburg's, eine gut krystallisirende Bisulfidverbindung und verbindet sich unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Daraus folgt, dass das Tropylen zur Klasse der Aldehyde oder Ketone gehört.

Die gleiche Zersetzung wie durch Salzsäure erleidet β -Methyltropidin auch beim Erhitzen mit Kalihydrat.

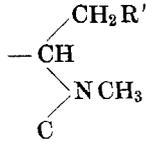
Hierdurch wird Ladenburg's Beobachtung, dass die Jodmethylverbindung des Tropicidins beim Erhitzen mit Kalihydrat Dimethylamin und Tropylen liefert, verständlich. Offenbar entsteht hierbei zunächst α -Methyltropidin, das sich in Folge der hohen Reactionstemperatur in β -Methyltropidin umwandelt und alsdann unter dem Einflusse des Kalihydrats in Dimethylamin und Tropylen zerfällt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des β -Methyltropidins gegen Jodmethyl. Bringt man beide Körper im Gewichtsverhältniss gleicher Moleküle mit einander in Berührung, so vereinigt sich nur ein Theil der Base mit Jodmethyl zu dem Ammoniumjodid $\left. \begin{matrix} C_7H_9 \\ (CH_3)_3 \end{matrix} \right\} NJ$, während ein anderer Theil in Trimethylamin und die Base $\left. \begin{matrix} (C_7H_9)_2 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} N$ zerfällt. Diese Spaltungsproducte treten in Form ihrer Jodmethylverbindungen auf.

Die gleiche Veränderung erleidet β -Methyltropidin beim Destilliren in geringem Grade. — Die Constitution des α -Methyltropidins

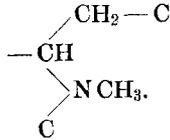
und Tropilidens ergibt sich zugleich mit der Constitution des Tropidins aus folgenden Erwägungen:

1. Durch die Rückbildung von Tropidin aus Hydrochlor- α -Methyltropidin ist der Nachweis geführt, dass im Tropidin die Atomgruppe



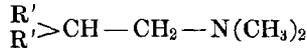
enthalten ist.

2. Aus der von Ladenburg bewirkten Ueberführung des Norhydtropidins in α -Aethylpyridin folgt, dass das mit dem α -Kohlenstoffatom des hydrirten Pyridinringes verbundene Kohlenstoffatom ein dem hydrirten Pyridinringe nicht angehörendes Kohlenstoffatom bindet im Sinne des Symbols



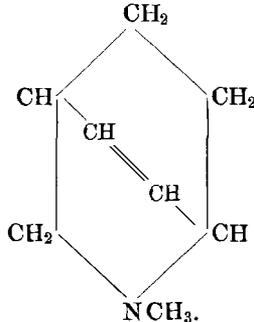
3. Die Bildung und die Zusammensetzung der zweibasischen Tropinsäure bei Oxydation von Tropin mit Chromsäure wird nur verständlich durch die Annahme, dass auch das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette an ein Kohlenstoffatom des völlig hydrirten Pyridinringes gebunden ist.

4. Der Zerfall des α -Methyltropidinmethylammoniumoxyhydrats in Trimethylamin, Wasser und Tropiliden erweist die Existenz der Atomgruppe

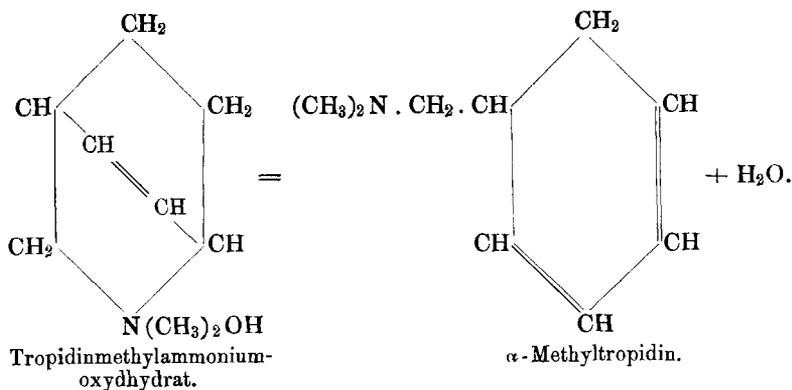


im α -Methyltropidin. (R' = Kohlenstoff oder Wasserstoff.)

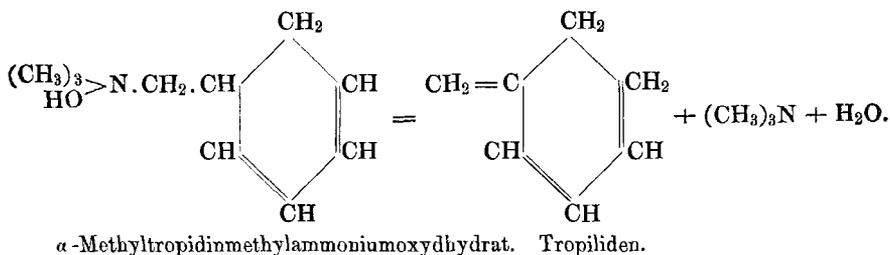
Es giebt nur eine einzige Formel des Tropidins, welche diesen Verhältnissen in befriedigender Weise Rechnung trägt, nämlich



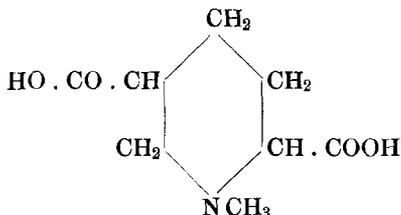
Das Tropidin erscheint somit als eine Combination von Tetrahydrobenzol mit Methylpiperidin.



Der Abbau des α -Methyltropidins zum Tropiliden ist wie folgt zu deuten:



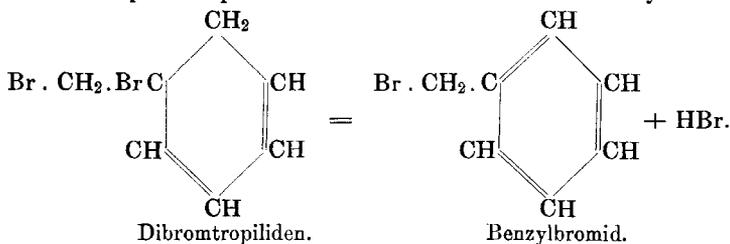
Für die Tropinsäure endlich ergibt sich die Constitutionsformel



Falls die hier über die Constitution des Tropins und seiner Spaltungsproducte geäußerten Vorstellungen richtig sind, dürfte man hoffen, die genannten Körper zu bekannten Derivaten des Benzols abzubauen. Ich habe lange und vergeblich versucht, Methyltropin und α -Methyltropidin zu Benzoësäure zu oxydiren. Sowohl durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung als auch durch Chromsäure erleiden beide Basen tiefgreifende Oxydation. Im ersteren Falle sind die Producte der Oxydation Kohlensäure, Ameisensäure, grosse Mengen Oxalsäure und sehr geringe Mengen einer fremden, krystallinischen, nicht näher untersuchten Säure. Der Stickstoff tritt in Form von Ammoniak, Methylamin und Dimethylamin aus. Auch Versuche, das

α -Methyltropidin durch Ferricyankalium in Benzyldimethylamin zu verwandeln, blieben erfolglos.

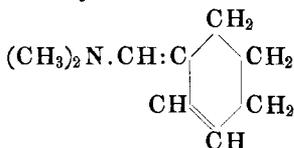
Dagegen gelang es mit Leichtigkeit, den Zusammenhang des Tropilidens, C_7H_8 , mit dem Benzol darzuthun. Tropiliden addirt zwei Atome Brom. Bei stundenlangem Erhitzen im Wasserbade zerfällt das Dibromtropiliden partiell in Bromwasserstoff und Benzylbromid.



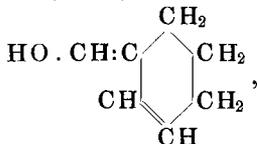
Die Oxydation des Tropilidens mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung lieferte keine fassbaren Producte, dagegen oxydirt Chromsäure den Kohlenwasserstoff zu Benzaldehyd und Benzoësäure.

Damit ist die Richtigkeit meiner Vorstellungen über die Constitution des Tropins und seiner Spaltungsproducte erwiesen.

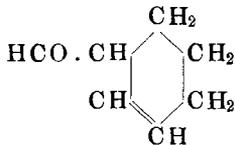
Es erübrigt noch, einige Worte über die Constitution des β -Methyltropidins und des Tropylen hinzuzufügen. Die durch Salzsäure oder Alkali unter Wasseraufnahme leicht erfolgende Spaltung des β -Methyltropidins in Dimethylamin und Tropylen, $C_7H_{10}O$, lässt mich vermuthen, dass die Constitution jener Base durch die Formel



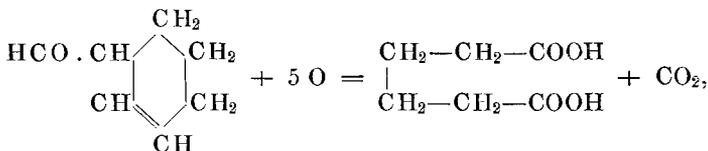
auszudrücken ist. Durch Wasseraufnahme entsteht vermuthlich neben Dimethylamin als primäres Spaltungsproduct der Alkohol



der sich aber sofort, weil ebensowenig existenzfähig wie Vinylalkohol, in Tetrahydrobenzaldehyd (Tropylen)

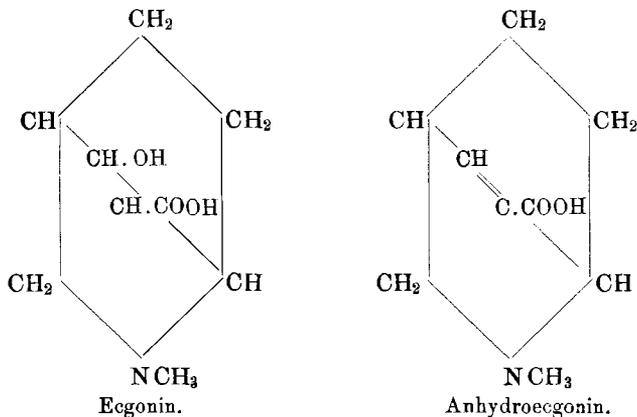


umlagert. Einen entscheidenden Beweis, dass Tropylen wirklich Tetrahydrobenzaldehyd ist, vermag ich noch nicht zu erbringen, doch spricht die Beobachtung Ladenburg's, dass Tropylen durch Salpetersäure zu einer Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure oxydirt wird, zu Gunsten jener Vorstellung ¹⁾. Allerdings würde die Oxydation eines Körpers von der hier dem Tropylen ertheilten Constitution zur Bildung normaler Adipinsäure führen:



was mit Ladenburg's Angaben insofern im Widerspruch steht, als das Ammoniaksalz der Ladenburg'schen Adipinsäure und der normalen Adipinsäure nicht die gleiche Krystallform zeigen. Aber Ladenburg hat keine Analyse des Ammoniaksalzes seiner Säure veröffentlicht und es bleibt daher fraglich, ob die gemessenen Krystalle beider Salze die gleiche Zusammensetzung hatten.

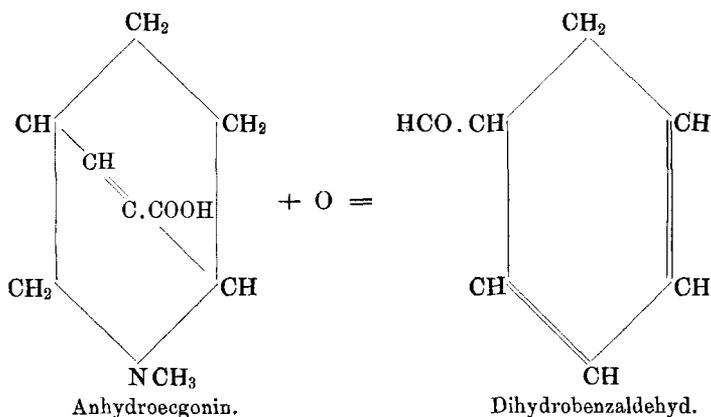
Die hier gewonnene Erkenntniss der Constitution des Tropins und des Tropicidins entscheidet begreiflich auch über die Frage nach der Constitution des Ecgonins und des Anhydroecgonins, welches letzteres durch die Untersuchungen Einhorn's als Carbonsäure des Tropicidins erkannt worden ist. Die Constitution beider Basen wird durch folgende Formeln wiedergegeben:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 139.

Egonin ist demnach eine Combination von Methylpiperidin mit Hexahydroalicylsäure, Anhydroegonin eine Combination von Methylpiperidin mit Tetrahydrobenzoësäure.

Unter Zugrundelegung dieser Formeln erklärt sich in einfachster Weise die von A. Einhorn und A. Eichengrün¹⁾ gemachte interessante Beobachtung, dass Dibromanhydroegonin beim Erwärmen mit Sodalösung in Methylamin und Dihydrobenzaldehyd zerfällt. Man kann sich vorstellen, dass durch Einwirkung der beiden Bromatome der Verbindung auf das kohlen saure Natron zunächst ein Molekül unterbromigsaures Natron entsteht, welches alsdann auf das regenerirte Anhydroegonin oxydirend wirkt, im Sinne der Gleichung:



Man kommt so zu einer etwas anderen Auffassung von der Constitution des Dihydrobenzaldehyds als Einhorn.

Der nahe Zusammenhang des Tropins mit dem Benzol ist auch für die Frage nach der Constitution des letzteren nicht ohne Bedeutung. Tropin ist eine Combination von Methylpiperidin mit Oxyhexamethylen. Beim Uebergang vom Tropin zum Tropidin wird die erste doppelte Bindung in dem völlig hydrirten Benzolringe hergestellt. Die Bildung der zweiten doppelten Bindung erfolgt bei der Spaltung des Tropidinmethylammoniumoxyhydrats in α -Methyltropidin und Wasser, während die letzte doppelte Bindung bei Spaltung des Dibromtropilidens in Bromwasserstoff und Benzylbromid erzeugt wird. Man gelangt so durch eine Reihe gemässigter und unzweideutiger Reactionen vom Hexamethylen zum Benzol, für welches sich somit die Kekulé'sche Formel ergibt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2870.

Experimenteller Theil.

Ueberführung von Tropicidin in α -Methyltropicidin.(= $\Delta^{3,5}$ -Dihydrobenzyltrimethylamin.)

Beim Destilliren der verdünnten wässerigen Lösung des Tropicidinmethylammoniumoxyhydrats (erhalten durch Einwirkung von Silberoxyd auf in Wasser gelöstes Tropicidinmethylammoniumjodid) geht anfänglich Wasser über; sobald aber die Flüssigkeit eine bestimmte Concentration (etwa 1 : 10) erreicht hat, beginnt der Zerfall des Oxydhydrats in Wasser und α -Methyltropicidin, das mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Im Destillationskolben bleibt kein Rückstand. Aus dem Destillat wurde die in Wasser schwer lösliche Base durch Aetzkali völlig abgeschieden.

α -Methyltropicidin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array} \text{H}$, ist ein

dünnes, farbloses, schwach ammoniakalisch riechendes Oel, das sich beim Erwärmen auf $140 - 150^\circ$ in das unten beschriebene isomere β -Methyltropicidin umwandelt. 30 g Tropicidin lieferten 30 g α -Methyltropicidin.

Platindoppelsalz. In kaltem Wasser schwer löslicher, schön krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heisser Lösung in kleinen, gut ausgebildeten, orange gelben, bei $173 - 174^\circ$ unter Gasentwicklung schmelzenden Prismen, die neben Schwefelsäure nicht an Gewicht verlieren.

0.6000 g gaben 0.2726 g Wasser und 0.6958 g Kohlensäure.

0.5951 g gaben bei 23° und 751 mm Druck 22.2 ccm Stickstoff.

0.0601 g gaben 0.0170 g Platin.

Ber. für $[\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
C 31.62	31.61 pCt.
H 4.68	5.04 »
N 4.09	4.15 »
Pt 28.49	28.28 »

Golddoppelsalz. In Wasser sehr schwer löslicher, schön krystallinischer goldgelber Niederschlag, der beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Gold schmilzt.

0.2262 g gaben 0.0951 g Gold.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$	Gefunden
Au 41.23	41.98 pCt. ¹⁾

α -Methyltropicidinmethylammoniumjodid entsteht unter starker Wärmeentwicklung bei Einwirkung von Jodmethyl auf die

¹⁾ Mit Wasser gewaschen, neben Schwefelsäure getrocknet.

methylalkoholische Lösung des α -Methyltropidins. Rosettenartig vereinigte feine Nadeln. In Methylalkohol und Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Schmilzt bei 162° unter Gasentwicklung.

0.4947 g gaben 0.4208 g Jodsilber.

Ber. für $C_6H_7 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$
J 45.52

Gefunden
45.96 pCt. ¹⁾

Verhalten des α -Methyltropidins gegen Chlorwasserstoff.

Hydrochlor- α -Methyltropidin, $C_6H_8Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$.

Wie ich ²⁾ früher gezeigt habe, lassen sich die salzsauren Salze des Dimethylpiperidins, des Butallylmethylcarbinamins, Butallylmethylcarbindimethylamins und des Pentallylcarbindimethylamins sowohl in geschmolzenem Zustande als auch in wässriger Lösung mit je einem Mol. Chlorwasserstoff zu salzsauren Hydrochlorbasen vereinigen. Zur Darstellung des salzsauren Hydrochlor- α -Methyltropidins eignet sich nur der letztere Weg, da sich salzsaures α -Methyltropidin beim Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen unter heftiger Reaction in ein schwarzes voluminöses Harz verwandelt. — Wässrige bei 0° gesättigte Salzsäure verwandelt schon bei Zimmertemperatur im Laufe einiger Tage das salzsaure α -Methyltropidin in salzsaures Hydrochlor- α -Methyltropidin.

Die gebräunte salzsaure Lösung wird durch Platinchlorid nicht gefällt, Goldchlorid erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Lösung zersetzt. Die mit verdünnter Salzsäure gewaschene, neben Aetzkali und Schwefelsäure getrocknete Verbindung wurde analysirt.

0.2074 g gaben 0.0791 g Gold.

0.5407 g gaben 0.7415 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_8Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2, HCl, AuCl_3$		
Au	38.30	38.13 pCt.
Cl	34.55	33.85 »

Natronlauge scheidet aus der mit Eis gekühlten Lösung des salzsauren Hydrochlor- α -methyltropidins die freie Hydrochlorbase als leichtes farbloses Oel ab. Dasselbe verwandelt sich bei Zimmertemperatur langsam, schnell beim Erhitzen im Wasserbade in einen undeutlich krystallinischen, zähen Syrup, der im Wesentlichen aus Tropidinmethylammoniumchlorid besteht. Um daraus das Tropidin zu isoliren, verfuhr ich folgendermaassen: Die Masse wurde mit Wasser übergossen und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei gingen

¹⁾ Neben Schwefelsäure getrocknet.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 310.

kleine Mengen einer öligen Base über, die ein in Wasser schwer lösliches, bei 173—174° schmelzendes Platindoppelsalz bildete, demnach regenerirtes α -Methyltropidin war. Aus dem von etwas Harz durch Schütteln mit Aether befreiten Destillationsrückstand fällten Natronlauge und concentrirte Jodkaliumlösung krystallinisches Tropidinmethylammoniumjodid, das aus heissem Weingeist in glänzenden Würfeln krystallisirte.

0.4011 g Substanz gaben 0.3551 g Jodsilber.

Ber. für $(C_7H_{10})''$ $(CH_3)_2$ N. J	Gefunden
J 47.92	47.84 pCt.

Aus 10 g α -Methyltropidin wurden so 7 g Tropidinmethylammoniumjodid gewonnen. Nahezu ebensoviel Tropidinmethylammoniumjodid schied Jodkaliumlösung aus der ursprünglichen alkalischen Mutterlauge des Hydrochlor- α -methyltropidins aus. Das Ammoniumjodid wurde durch Chlorsilber in das Chlorid umgewandelt und dieses trocken destillirt, wobei es glatt in Chlormethyl und Tropidin vom Sdp. 161—162° zerfällt.

0.3510 g Substanz gaben 0.3412 g Wasser und 1.0012 g Kohlensäure

0.2191 g Substanz gaben bei 23° und 753 mm Druck 23.6 ccm Stickstoff.

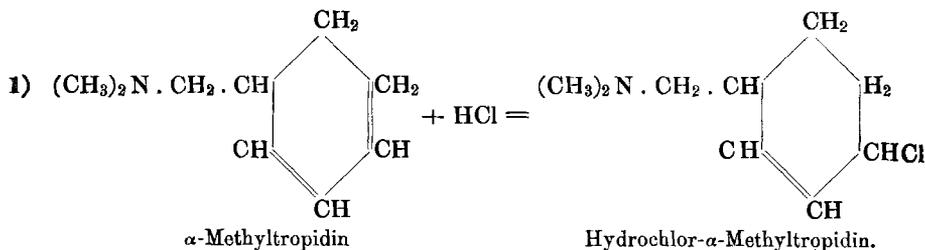
Ber. für $C_8H_{13}N$	Gefunden
C 78.05	77.79 pCt.
H 10.57	10.80 »
N 11.38	12.02 »
100.00	100.61 pCt.

Platindoppelsalz. Aus heissem Wasser orangegelbe Nadeln, die bei 225° unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Genau so verhält sich das Platinsalz des nach Ladenburg's Methode aus Tropin dargestellten Tropidins.

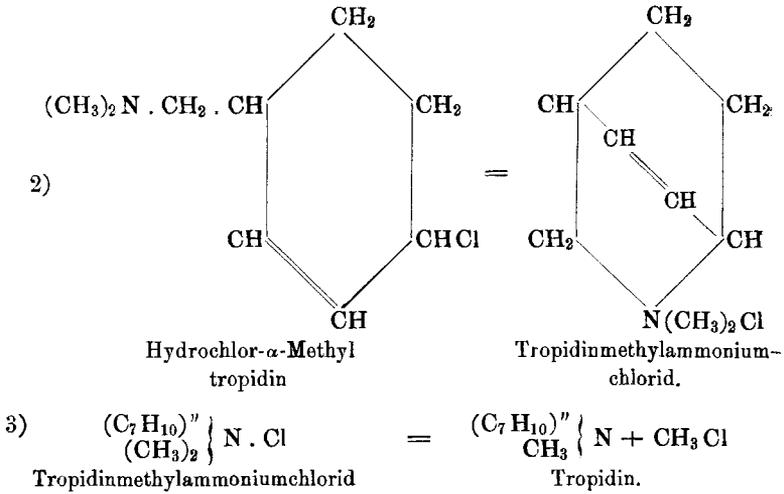
0.2450 g Substanz gaben 0.0724 g Platin.

Ber. für $(C_8H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 29.71	29.55 pCt. ¹⁾

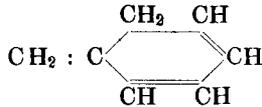
Die Bildung des Tropidins aus α -Methyltropidin wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



¹⁾ Neben Schwefelsäure getrocknet.



Abbau des α -Methyltropidins zum Tropiliden,



Beim Erwärmen des wässrigen α -Methyltropidinmethylammoniumjodids (s. oben) mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds entsteht eine stark alkalisch reagirende Lösung von α -Methyltropidinmethylammoniumoxydhydrat. Dieses zerfällt beim Kochen der Lösung in Tropiliden, Trimethylamin und Wasser. Beim Ansäuern des Destillates mit Salzsäure bleibt der Kohlenwasserstoff ungelöst. Derselbe siedete nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium bei 117° (Barom. = 749 mm).

0.2749 g Substanz gaben 0.2190 g Wasser und 0.9152 g Kohlensäure.

	Ber. für C_7H_8	Gefunden
C	91.31	90.79 pCt.
H	8.69	8.85 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.64 pCt.

59 g α -Methyltropidinmethylammoniumjodid lieferten 16 g Tropiliden (ber. 19.4).

Das Trimethylamin wurde durch Umwandlung in das in grossen orangerothen Octaëdern krystallisirende Platindoppelsalz charakterisirt.

0.3185 g Substanz gaben 0.1176 g Platin.

	Ber. für $[(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	36.99	36.92 pCt.

Einwirkung von Brom auf Tropiliden.

Die Lösung von 1 Molekül Tropiliden in Schwefelkohlenstoff absorbiert unter Wärmeentwicklung 2 Atome Brom. Zusatz von mehr Brom bewirkt Abspaltung von Bromwasserstoff.

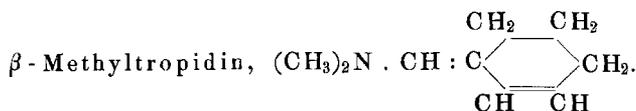
Verdunstet man den Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strome trocknen Wasserstoffs, so bleibt Dibromtropiliden, $C_7H_8Br_2$, als campherartig riechendes, mit Aether mischbares Oel zurück, das beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich verharzt. Wird das ölige Dibromtropiliden im Wasserbad erhitzt, so verwandelt es sich, indem langsam Bromwasserstoff entweicht, im Laufe von einigen Stunden, in eine gebräunte, von Oel durchtränkte Krystallmasse, ein Gemenge von Benzylbromid mit einer noch nicht näher untersuchten bromhaltigen, aus Alkohol in gelben Tafeln krystallisirenden, in Aether unlöslichen Verbindung. Dieser Körper zerfliesst an der Luft, vermuthlich unter Abgabe von Bromwasserstoff, so schnell und verharzt so leicht, dass es bisher nicht gelang, denselben zu analysiren. Ich vermurthe, dass die Verbindung isomer mit dem öligen Dibromtropiliden ist. Das Benzylbromid lässt sich dem Rohproduct durch Aether entziehen oder aus demselben durch Destillation mit Wasserdämpfen übertreiben. Es wurde ausser an dem charakteristischen, stechenden Geruch an seinem Siedepunkt (gegen 200°) erkannt und ging beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Blei im Kohlensäurestrom in Benzaldehyd über. Das aus letzterem dargestellte Hydrazon krystallisirte aus Weingeist in den feinen charakteristischen Nadeln und schmolz bei $152-153^{\circ}$. Die Ausbeute an Benzylbromid ist eine geringe, sie beläuft sich auf etwa 10 pCt. vom angewandten Tropiliden. Die hier zuerst erkannten Beziehungen zwischen dem Tropiliden und dem Benzol treten bei dem folgenden Versuche noch klarer hervor.

Oxydation des Tropilidens mit Chromsäure.

1 g Tropiliden, 3.2 g dichromsaurer Kali, 5 g Schwefelsäure und 20 g Wasser wurden etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Kohlensäure tritt dabei nur in untergeordneter Menge auf. Der grünen, intensiv nach Bittermandelöl riechenden Lösung entzog Aether ein Gemenge von Benzaldehyd und Benzoësäure. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung wurde mit Sodalösung übersättigt und durch Destillation mit Wasserdämpfen vom Benzaldehyd befreit. Die Ausbeute an Benzaldehyd ist eine sehr erhebliche. Schmelzpunkt des Hydrazons: $152-153^{\circ}$. Die dem alkalischen Kolbeninhalte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure entzogene Benzoësäure erstarrte nach dem Verdampfen des Aethers sofort zur farblosen Krystallmasse. Die sublimirte Säure schmolz bei $122-123^{\circ}$.

0.2816 g gaben 0.1304 g Wasser und 0.7085 g Kohlensäure.

Ber. für C_6H_5COOH		Gefunden
C	68.85	68.61 pCt.
H	4.91	5.14 »



Erhitzt man α -Methyltropidin (10 g) auf 140—150°, so geräth die Base in's Sieden, das auch nach Entfernung der Flamme einige Zeit anhält, indem die Temperatur freiwillig auf 190° steigt. Wird die Base, nachdem man sie noch einige Minuten am Rückflusskühler auf 190—200° erhitzt hat, der Destillation unterworfen, so gehen zunächst, kleine Mengen von Dimethylamin und Trimethylamin über, die in Salzsäure aufgefangen und in Form ihrer Platinsalze von einander getrennt wurden. Gegen 200° folgen einige Tröpfchen Tropylen, sodann bei 204—205° (Barom. 757 mm) β -Methyltropidin, während im Kolben ein wenig sehr hoch siedender Base als dickes braunes Oel zurückbleibt. Die gleichen Erscheinungen zeigen sich bei wiederholter Destillation des β -Methyltropidins.

β -Methyltropidin ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, eigenthümlich riechendes Oel vom specifischen Gewicht 0.922 (15°).

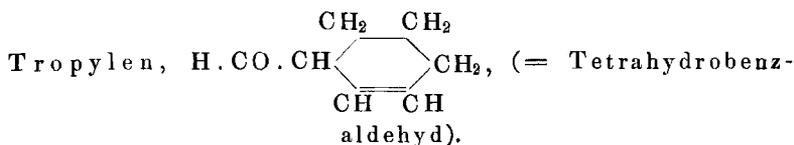
0.3206 g gaben 0.3225 g Wasser und 0.9248 g Kohlensäure.

0.2973 g gaben bei 20° und 747 mm Druck 26.2 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_7H_9N(CH_3)_2$		Gefunden
C	78.83	78.67 pCt.
H	10.95	11.16 »
N	10.22	9.90 »
	<hr/> 100.60	<hr/> 99.73 pCt.

Platinchlorid fällt die salzsaure Lösung der Base nicht. Beim Erhitzen scheiden sich braune Schmierer aus. — Goldchlorid erzeugt einen gelben krystallinischen, sehr zersetzlichen Niederschlag.

Verhalten des β -Methyltropidins gegen Chlorwasserstoff.



β -Methyltropidin löst sich in verdünnter kalter Salzsäure klar auf. Beim Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet Tropylen, $C_7H_{10}O$, als nahezu farblose Oelschicht ab. Dasselbe wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, aus dem wässrigen Destillat durch

kohlensaures Kali vollständig abgeschieden und über geglühter Potasche getrocknet.

Farbloses, stark lichtbrechendes leichtes Oel, von bittermandelölähnlichem, stechendem Geruch; in Wasser schwer löslich. Siedepunkt 186—188° (Barom. = 759 mm).

I. 0.2876 g gaben 0.2388 g Wasser und 0.7998 g Kohlensäure.

II. 0.3114 g gaben 0.2606 g Wasser und 0.8685 g Kohlensäure.

Ber. für C ₇ H ₁₀ O		Gefunden	
		I.	II.
C	76.37	75.84	76.07 pCt.
H	9.09	9.22	9.29 »

I. Rohproduct, II. destillirt.

7 g β -Methyltropidin lieferten 5 g Tropylen (ber. 6.1 g).

Tropylen vereinigt sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin unter Wasseraustritt zu öligen Verbindungen. Mit Natriumbisulfat bildet es eine in schönen, farblosen Blättchen krystallisirende Verbindung.

0.2702 g gaben 0.0880 g Natriumsulfat.

Ber. für C ₇ H ₁₀ O, NaHSO ₃		Gefunden
Na	10.74	10.54 pCt.

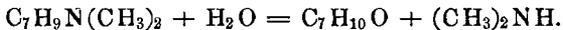
Wie schon erwähnt, glaube ich das Tropylen als Tetrahydrobenzaldehyd ansprechen zu dürfen und hoffe, dass es mir gelingt, dasselbe zu Tetrahydrobenzoësäure zu oxydiren.

Ausser Tropylen bildet sich beim Erhitzen des β -Methyltropidins mit Salzsäure Dimethylamin, das durch sein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz charakterisirt wurde.

0.2393 g gaben 0.0920 g Platin.

Berechnet für (C ₇ H ₉ N(CH ₃) ₂ , HCl) ₂ Pt Cl ₄		Gefunden
Pt	38.99	38.47 pCt. ¹⁾

Die Zersetzung des β -Methyltropidins durch Salzsäure, die auch beim Erhitzen der Base mit Alkalien oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser erfolgt, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Die Bildung kleiner Mengen Tropylen und Dimethylamin beim Destilliren des β -Methyltropidins ist ohne Zweifel auf einen geringen Wassergehalt der Base zurückzuführen.

Die wenigen Tropfen hochsiedender Base, die beim Destilliren des β -Methyltropidins entstehen (s. oben), liefern beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls Tropylen. Diese Base bildet mit Platinchlorid ein in Wasser fast unlösliches, hellgelbes, amorphes Doppelsalz, das beim Erhitzen verharzt.

¹⁾ Neben Schwefelsäure getrocknet.

Die mit Wasser und Weingeist gewaschene, neben Schwefelsäure getrocknete Verbindung hielt 21.82 pCt. Platin. Zieht man in Erwägung, dass im Destillationsvorlauf des β -Methyltropidins Trimethylamin enthalten ist, so liegt die Vermuthung nahe, dass jene hochsiedende Base durch Zusammentritt mehrerer Moleküle β -Methyltropidin unter Abspaltung von Trimethylamin entstanden sei. Für das Platindoppelsalz der Base $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right)_2\text{N}$ berechnen sich 23.19 pCt. Platin, für das der Base $(\text{C}_7\text{H}_9)_3\text{N}$ 19.55 pCt.

Die folgenden Versuche gaben dieser Auffassung eine weitere Stütze.

Verhalten des β -Methyltropidins gegen Jodmethyl.

Mischt man gleiche Moleküle β -Methyltropidin und Jodmethyl in methylalkoholischer oder absolut ätherischer Lösung, so scheidet sich in der Kälte langsam, schnell beim Kochen Tetramethylammoniumjodid in grosser Menge als schweres krystallinisches Pulver aus.

0.3747 g gaben 0.4366 g Jodsilber.

Ber. für $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$	Gefunden
J 63.18	62.97 pCt.

Das Filtrat vom Tetramethylammoniumjodid hinterliess beim Verdampfen einen gelben, nicht krystallisirenden, in Natronlauge unlöslichen Syrup, ein Gemenge mehrerer Ammoniumjodide. Die durch Chlorsilber entjodete wässrige Lösung gab mit Platinchlorid einen hellgelben, amorphen Niederschlag, der mit Wasser und Weingeist gewaschen und neben Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Platinbestimmung spricht dafür, dass hier ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $\left(\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right)_2\text{NCl}\right)_2\text{PtCl}_4$ vorliegt.

0.2637 g gaben 0.0587 g Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 22.44	22.26 pCt.

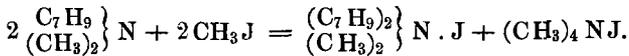
Das Filtrat schied bei freiwilligem Verdunsten zunächst kleine Mengen eines öligen Platinsalzes, später orangegelbe, glasglänzende Krystalle der Verbindung $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_2\text{PtCl}_4$ ab.

0.2044 g gaben 0.0553 g Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 27.36	27.05 pCt.

Hieraus darf man wohl entnehmen, dass beim Behandeln von β -Methyltropidin mit Jodmethyl nur ein Theil der Base in das erwartete Jodid $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right)_3\text{NJ}$ verwandelt wird, während ein anderer

Theil des β -Methyltropidins, ebenso wie beim Destilliren, im Sinne der folgenden Gleichung zerfällt:



Ich beabsichtige, das Studium des Tropins und seiner Spaltungsproducte fortzusetzen.

Hannover, im October 1891.

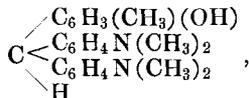
505. E. Noelting: Untersuchungen über die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]
(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

7. Ueber Triphenylmethanderivate aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und parasubstituirten Aminen von E. Noelting und M. Polonowsky.

A. Kern¹⁾ hat gefunden, dass Tetramethyldiamidobenzhydrol sich mit primären, secundären und tertiären Aminen zu Derivaten des Triphenylmethans vereinigt, welche durch Oxydationsmittel in Farbstoffe überführbar sind. Der Eingriff des Hydrols in das Amin findet in der Parastellung zur Amidogruppe statt. Der Versuch, parasubstituirte Amine mit dem Hydrol zu condensiren, ist von Kern nicht gemacht worden.

Wir haben nun gefunden, dass parasubstituirte Amine sich ebenfalls mit dem Tetramethyldiamidobenzhydrol sehr leicht zu Triphenylmethanderivaten verbinden, und zwar dass, je nach den Bedingungen, die Condensation in Ortho- oder in Metastellung zur Amidogruppe stattfindet. Orthoderivate bilden sich, wenn man in salzsaurer Lösung arbeitet, Metaderivate, wenn man die Operation bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure vornimmt. Die Constitution der mit Paratoluidin erhaltenen Leukobasen wurde in der Weise bestimmt, dass sie durch Diazotiren und Kochen mit Wasser in die entsprechenden Phenole übergeführt, und die so erhaltenen Oxytetramethyldiamidodiphenyltolylmethane,



¹⁾ D. R.-P. No. 27032 der Badischen Anilin- und Sodafabrik vom 23. October 1883. Friedländer S. 75.