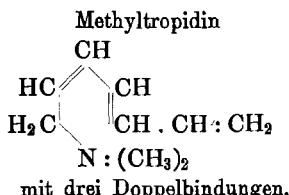
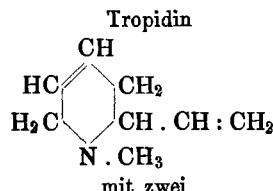
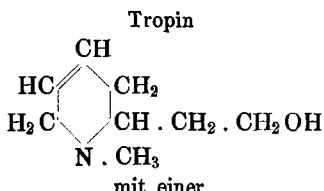


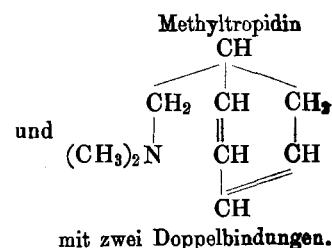
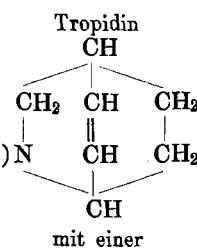
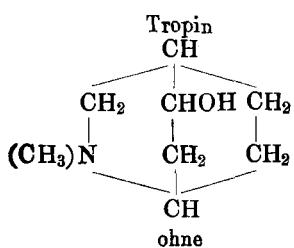
## 264. J. F. Eykman: Zur Tropinformel.

(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (26, No. 8) findet sich eine Abhandlung von Hrn Prof. Ladenburg, worin die Merling'schen Formeln für Tropin, Tropidin und andere verwandte Körper besprochen und als jeder realen Basis entbehrende Fiction hingestellt werden. Die Existenz einer doppelten Ringbindung darin verwerfend, behält Ladenburg die Formeln:



bei, während die entsprechenden Merling'schen Formeln lauten



Unberücksichtigt blieben bei diesen Ausführungen die von mir vorgenommenen refractometrischen Bestimmungen (diese Berichte 25, No. 15, 3069), deren Ergebnisse im vollen Einklang standen mit den Merling'schen Formeln.

Da ich nun seitdem noch einige andere verwandte Körper untersuchte, die ich glaube, bezüglich der Anzahl vorhandener Doppelbindungen in obigen Körpern, entscheiden zu können, so erachte ich es für nützlich, dieselben hier mitzutheilen. —

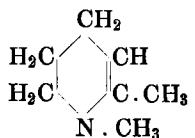
Kurz nachdem ich die refractometrischen Resultate der Merling'schen Körper veröffentlichte, hatte auf meine Bitte Hr. Dr. A. Lipp die Freundlichkeit, mir einige von ihm dargestellte Körper für die optische Prüfung zu überlassen, wovon hier das *n*-Methyltetrahydropicolin und Methyltetrahydro-*α*-oxäthylpyridin erwähnt seien.

Gleichfalls erhielt ich von Hrn. Dr. O. Hesse eine Probe des aus Coca erhaltenen Pseudotropins, für welche Sendungen ich auch hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Da das Methyltetrahydropicolin sich zum grossen Theil polymerisirt erwies, erhielt ich von Hrn. Dr. Lipp eine frisch dargestellte zweite Probe, woraus ich durch fractionirte Destillation in *vacuo* einen reinen, nicht polymerisirten Anteil gewinnen konnte. Auch das Hesse'sche Pseudotropin wurde in *vacuo* destillirt.

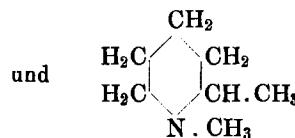
Gefunden wurde:

Dichte $\frac{t^{\circ}}{4^{\circ}}$	$N_{\beta}$	$N_{\alpha}$	$N_{\beta} - N_{\alpha}$	$N_A$
Temperatur	$(\beta - 1) M\text{-}V.$	$(\alpha - 1) M\text{-}V.$	$(\beta - \alpha) M\text{-}G.$	$(A - 1) M\text{-}V.$
Mol.-Volum.	$\frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 1} M\text{-}V.$	$\frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 1} M\text{-}V.$	$\left( \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} - \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2} \right) M\text{-}V.$	$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 1} M\text{-}V.$
$C_7H_{13}N$ (M.-G.: 111).	<i>n</i> -Methyltetrahydropicolin.			
a. Zum Theil polymerisirt.				
0.9350	1.51119	1.49879	0.01240	1.48370
14.6°	60.69	59.21	1.48	57.42
118.72	35.58	34.84	0.74	33.95
b. Nicht polymerisirt.				
0.8854	1.49179	1.47845	0.01384	1.46222
16.5°	61.66	59.98	1.68	57.95
125.37	36.36	35.52	0.84	34.48
$C_8H_{15}NO$ (M.-G.: 141)	<i>n</i> -Methyltetrahydro- $\alpha$ -Oxäthylpyridin.			
0.9485	1.47309	1.46379	0.00930	1.45247
14.4°	70.33	68.95	1.38	67.26
148.66	41.71	41.00	0.71	40.14
0.8730	1.43386	1.42511	0.00875	1.41446
104.8°	70.07	68.66	1.41	66.94
161.51	42.05	41.30	0.75	40.40
$C_8H_{15}NO$ (M.-G.: 141)	Pseudotropin.			
1.0158	1.48709	1.47819	0.00890	1.46736
105°	67.61	66.38	1.23	64.87
138.81	39.91	39.31	0.60	38.54

Vergleichen wir nun die beiden Formeln



*n*-Methyltetrahydropicolin

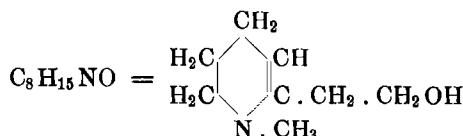


Methyl- $\alpha$ -Pipocolin

so enthält ersterer Körper eine Doppelbindung, wo der andere um zwei Wasserstoffatome reicher ist. Ziehen wir daher von der Molecularrefraction des letzteren Körpers — wofür gefunden wurde 58.74

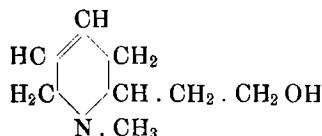
und 58.62, im Mittel 58.68 (l. c.) — den üblichen Werth für  $H_2 = 2.58$  ab, so müsste ersterer Körper, falls keine Doppelbindung enthaltend, die Molecularrefraction  $58.68 - 2.58 = 56.10$  besitzen. Es wurde jedoch gefunden 57.95, also im Einklang mit der Lipp'schen Formel eine um das Inkrement einer Doppelbindung höhere Zahl.

Für die ebenfalls eine Doppelbindung enthaltende, mit Tropin isomere Base, das *n*-Methyltetrahydro- $\alpha$ -Oxäthylpyridin



wurde nun gefunden bei  $14^{\circ} - 67.26$ , bei  $105^{\circ} - 66.94$ , was bei  $76^{\circ}$  entspricht 67.05.

Nun weicht die Ladenburg'sche Tropinformel zwar in der Stellung der Doppelbindung von obiger Formel ab und kann dieses erfahrungsgemäss eine geringe Abweichung in den optischen Constanten zur Folge haben, nicht aber den vollen Werth einer Doppelbindung erreichend. Für die Ladenburg'sche Tropinformel würde das Inkrement der Doppelbindung jedenfalls normal sein müssen, bei den Lipp'schen Basen konnte es durch die Nachbarschaft des Stickstoffs mehr oder weniger anormal sein. Letzteres ist nun aber, wie aus obigem Vergleich des *n*-Methyltetrahydropicolins mit Methyl- $\alpha$ -Pipercolin hervorging, nicht oder in nur sehr geringem Maasse der Fall, so dass wir auch für ein Tropin nach der Ladenburg'schen Formel



annähernd dieselbe Molecularrefraction wie bei der Lipp'schen Oxäthylbase annehmen dürfen — 67.05 bei  $76^{\circ}$ .

Es haben nun aber Tropin und Pseudotropin bedeutend niedrigere Werthe ergeben.

Für Tropin fand ich früher (l. c.) 64.62 bei  $76^{\circ}$  und jetzt für Pseudotropin 64.87 bei  $105^{\circ}$ , entsprechend 64.98 bei  $76^{\circ}$ . Beide Zahlen sind nun um den Werth einer Doppelbindung (ca. 2 Einheiten) kleiner als die, welche sich für die eine Doppelbindung enthaltende, isomere Base ergeben hat, so dass mir dieses unzweideutig zu beweisen scheint, dass weder im Tropin noch im Pseudotropin ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar anwesend ist.

Amsterdam, 18. Mai 1893.