

72. Richard Willstätter: Ueber das Tropinon.

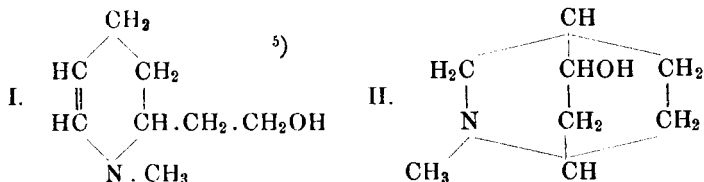
(Erste Mittheilung über »Ketone der Tropicgruppe«.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Im Zusammenhang mit Versuchen über den Abbau der Tropinsäure¹⁾, welche zur Aufklärung ihrer Constitution beitragen sollten, habe ich mich bemüht, über den Verlauf des zu ihrer Bildung führenden Oxydationsprocesses eingehendere Kenntniss zu gewinnen. In einer vor Kurzem beobachteten neuen Entstehungsweise der Tropinsäure²⁾, nämlich durch Oxydation von Dihydroxytropidin, also durch combinirte Permanganat- und Chromsäureoxydation von Tropidin, habe ich eine Bestätigung der von G. Merling³⁾ aufgestellten Deutung der Constitution des Tropins und der Tropinsäure erblicken dürfen. Nunmehr ist es mir gelungen, durch die Isolirung eines Zwischenproductes bei der Ueberführung von Tropin in Tropinsäure ein neues Argument aufzufinden, welches unzweideutig für Merling's und gegen Ladenburg's⁴⁾ Anschauung von der Natur des Tropins spricht.

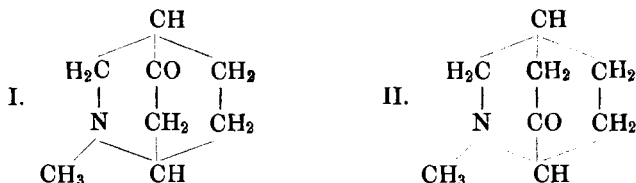
Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Auffassungen scheint mir bisher nicht genügend beachtet worden zu sein; nach Ladenburg's Formel (I) ist das Tropin ein primärer Alkohol, dessen Carbinolgruppe das eine der beiden Carboxyle von Tropinsäure liefert, nach Merling's Ansicht (Formel II) hingegen enthält das Tropin ein secundäres Hydroxyl und die Tropinsäure entsteht durch Sprengung des der Tropicgruppe eigenthümlichen Doppelringsystems.



Nun hat es sich gezeigt, dass das Tropin — wie bei einem secundären Alkohol zu erwarten steht — durch vorsichtige Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure sich glatt überführen lässt in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$, welche die Eigenschaften eines Ketons und einer tertiären Base vereinigt. Für dieses dem Tropin entsprechende Keton, welches, soviel mir bekannt,

¹⁾ Diese Berichte 28, 3271.²⁾ Diese Berichte 28, 2277.³⁾ Diese Berichte 24, 3108.⁴⁾ Diese Berichte 24, 1632; 26, 1060; Ann. d. Chem. 279, 344.⁵⁾ Der Ort der doppelten Bindung in dieser Formel ist unwesentlich.

das erste Keton der Tropinreihe ¹⁾ ist, möchte ich die Bezeichnung »Tropinon« vorschlagen und von den zwei Constitutionsformeln, welche mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Stellung des Hydroxyls im Tropin dafür in Frage kommen, diejenige (I) vorziehen, welche das Sauerstoffatom in γ -Stellung



zum Stickstoff enthält — entsprechend der von Merling für wahrscheinlich erachteten Tropinformel.

Die Beziehungen des Tropinketons zum Tropin und andererseits zur Tropinsäure entsprechen vollkommen denjenigen des Camphers zum Borneol und zur Camphersäure, das Tropinon kann man in diesem Sinne als Campher der Tropingruppe, die Tropinsäure als die zugehörige Camphersäure bezeichnen. Durch diese Vervollständigung der Tropinreihe dürfte die Analogie zwischen der Merling'schen Tropinformel und der zwei Jahre später aufgestellten Bredt'schen Campherformel an Klarheit gewinnen.

Das Tropinon, eine krystallisirbare, leicht in reinem Zustand zu erhaltende Verbindung, bildet wohl charakterisirte Salze, addirt glatt Jodmethyl und reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung eines gut krystallisirten Oxims, welches, als tertiäre Base, ebenfalls Jodmethyl anlagert. In seinem Habitus und gesammten Verhalten steht das neue Amidoketon dem Trioacetonamin nahe, und noch mehr einem Alkaloid der Granatwurzelnrinde von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$, dem Granatonin (Pseudopelletierin von Tanret)²⁾, dessen gründliche Kenntniss wir den interessanten Untersuchungen von Ciamician und Silber³⁾ verdanken. Aus dem Granatonin haben die italienischen Forscher durch schrittweise Reduction eine lückenlose Reihe von Abkömmlingen (Granatolin, Granatenin, Granatanin und die entsprechenden Norverbindungen) gewonnen, welche in vollkommener Analogie stehen zu den Verbindungen der Tropingruppe und als die nächst

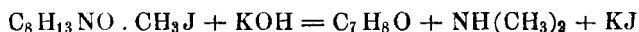
¹⁾ Hr. Prof. Dr. A. Einhorn war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Konek de Norwall aus Anhydroecgonindibromid ein Oxim von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (Schmp. 154°) erhalten hat, welches von einem Isomeren des Tropinons derivirt. (Vergl. Konek de Norwall, Inauguraldissertation, München 1892, S. 58).

²⁾ Compt. rend. 88, 716 und 90, 695.

³⁾ Diese Berichte 25, 1601; 26, 156, 2738; 27, 2850.

böheren Homologen der letzteren aufzufassen sind, wenn auch Ciamician und Silber gelegentlich ihrer letzten Publication »Ueber die Alkaloide der Granatwurzelrinde« noch keinen der Merling'schen Tropinformel entsprechenden Ausdruck für die Constitution der Granatoninreihe angenommen haben¹⁾. Mit Hinblick auf die Beziehungen zwischen diesen beiden Alkaloidfamilien dürfte die weitgehende Aehnlichkeit zwischen dem Tropinon und dem Granatonin, welches unter den natürlichen Alkaloiden der Granatwurzelrinde bis jetzt allein gründlich studirt ist, Interesse beanspruchen.

Charakteristisch für das Granatonin ist die Zersetzung, die sein Jodmethylat beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien erfährt, in Dimethylamin und eine Verbindung von der empirischen Formel $C_8H_{10}O$, welche Ciamician und Silber als Dihydroacetophenon angesprochen und Granaton genannt haben. Das Tropinonjodmethylat zeigt die nämliche, überraschend leicht eintretende Spaltungsreaction, welche entsprechend der Gleichung:



verläuft und neben Dimethylamin einen Aldehyd liefert von der Zusammensetzung C_7H_8O , d. i. Dihydrobenzaldehyd.

Dieses Verhalten des Tropinonjodmethylats giebt eine neue Bestätigung für das Vorhandensein des Hydrobenzolrings im Tropin. Die Aminabspaltung findet in diesem Falle bei so niedriger Temperatur und so leicht statt — nämlich schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung von Tropinonmethylammoniumhydroxyd — dass es nicht gelingt, ein dem Dimethylpiperidin entsprechendes Zwischenproduct zu fassen. Hierdurch unterscheidet sich das Tropinon vom Tropin und Tropidin, deren Jodmethylate nach den bekannten Untersuchungen von Merling²⁾ und Ladenburg³⁾ bei dem Abbau nach A. W. Hofmann's Methode als Zwischenproducte ungesättigte Basen (α -Methyltropin, α - und β -Methyltropidin) und als Endproducte den Kohlenwasserstoff Tropiliden (C_7H_8) und das Tropylen ($C_7H_{10}O$) liefern. Merling hat das Letztere als Tetrahydrobenzaldehyd angesprochen, eine Annahme, die durch die Untersuchung der Tropinonspaltung an Wahrscheinlichkeit gewinnt; denn es lässt sich voraussehen, dass das Tropinon, wenn innerhalb seines Kernes Wasserabspaltung stattfindet, ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Spaltungsproduct liefern wird als Tropidin bei analoger Reaction.

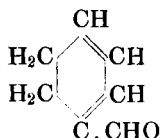
¹⁾ Von wesentlichem Interesse und wohl auch fruchtbringend für die Erkenntniss der Constitution des Granatonins wäre es, sein der Tropinsäure entsprechendes Oxydationsproduct kennen zu lernen.

²⁾ Diese Berichte 14, 1829; Ann. d. Chem. 216, 329; diese Berichte 24, 3109.

³⁾ Diese Berichte 14, 2126; Ann. d. Chem. 217, 74.

Für Dihydrobenzaldehyd war bisher nur eine einzige Bildungsweise festgestellt; er entsteht nämlich bei der zuerst von Alfred Einhorn¹⁾ beobachteten und von ihm in Gemeinschaft mit A. Eichengrün²⁾ eingehend untersuchten Spaltung, welche das Anhydroecgonindibromid bei der Einwirkung von Alkalien erfährt. Ausserdem wurde vermuthet, dass Dihydrobenzaldehyd bei der Einwirkung von Natronlauge auf Tropidindibromid nach Einhorn³⁾, ferner beim Erwärmen der wässrigen Lösung von Oxy- α -Methyltropidin (Oxydihydrobenzyltrimethylamin) gebildet werde (nach Merling⁴⁾). Beim Vergleiche des aus Tropinon gewonnenen Dihydrobenzaldehyds mit einem aus Anhydroecgonindibromid bereiteten Präparat habe ich keinen Unterschied auffinden können, sodass ich die Identität der Aldehyde beider Herkunft für sehr wahrscheinlich halte.

Auf Grund der Bildung aus Anhydroecgonin hat Einhorn⁵⁾ für den Dihydrobenzaldehyd folgender Constitutionsformel ($A^{4,6}$)



den Vorzug gegeben, welche sich mit der neu beobachteten Entstehungsweise gut in Einklang bringen lässt.

Obwohl in den Solanaceen noch kein Amidoketon aufgefunden worden ist, scheint es mir doch im Hinblick auf das natürliche Vorkommen von Granatonin nicht unwahrscheinlich, dass unter den Nebenalkaloïden des Atropins das Tropinon sich in der Natur vorfindet. Zur Entscheidung dieser Frage werde ich mich bemühen, das Tropinon in den dafür in Betracht kommenden Pflanzenextracten aufzusuchen.

Experimenteller Theil.

Tropinon, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$.

Die Darstellung von Tropinon geschieht durch vorsichtige Oxydation des Tropins mit der theoretisch erforderlichen Chromsäuremenge (2 Mol. CrO_3 : 3 Mol. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$) nach folgendem Verfahren:

Zu einer andauernd auf $60-70^\circ$ erwärmten Lösung von 25 g Tropin in 500 g Eisessig lässt man, am besten unter beständigem Rühren mittels Turbine, eine Lösung von 12 g Chromsäure in 12 g Wasser und 60 g Eisessig langsam (etwa während 4 Stunden) eintropfen. Nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wird die Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1227.

²⁾ Diese Berichte 23, 2870.

³⁾ Diese Berichte 23, 2893.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3125.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 451.

keit kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbad erwärmt und alsdann, wenn die Chromsäure völlig reducirt ist, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Das entstandene Amidoketon lässt sich mit Wasserdampf abdestilliren oder, was ich vorgezogen habe, durch sechsmaliges Ausschütteln mit je $\frac{1}{2}$ Liter Aether extrahiren. Das Rohproduct, welches man durch Eindampfen der ätherischen Lösung gewinnt, erstarrt rasch krystallinisch und lässt sich durch wiederholte fractionirte Destillation oder durch Ueberführung in das sehr schwer lösliche Pikrat leicht in chemisch reinem Zustande erhalten, in einer Ausbeute, welche ca. 80 pCt. der Theorie erreicht.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO$.

Procente: C 69.07, H 9.35, N 10.07.

Gef. » » 68.88, 68.89, » 9.41, 9.32, » 10.47, 10.36.

Ber. für $C_8H_{15}NO$ (Tropin) Procente: C 68.09, H 10.64, N 9.93.

Das Tropinon destillirt unter gewöhnlichem Druck unzersetzt und constant¹⁾ bei $224-225^\circ$ (corr.; beob. Sdp. $219-220^\circ$ bei 714 mm, Thermometer bis 105° im Dampf), d. i. um 9° niedriger als Tropin, dessen Sdp. ich bei 233° (corr.) gefunden habe (nach Ladenburg 229° , vermuthlich uncorr.). Wird die Destillation in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt, so erhält man das Tropinon völlig farblos, andernfalls schwach gelblich gefärbt; bei längerem Aufbewahren wird es bräunlich. Das Destillat beginnt sofort in langen, flachen Spiessen zu erstarren, doch wird die Krystallisation erst nach längerem Stehen vollständig. Das Tropinon schmilzt bei $41-42^\circ$; es ist in Wasser, Alkohol, Aether, sowie den übrigen gebräuchlichen Solventien un- gemein leicht löslich, so dass es kaum gelingt, dasselbe umzukrystallisiren. Das Tropinon zeigt einen eigenthümlichen, basischen, ziemlich intensiven Geruch und ist trotz seines hohen Siedepunktes auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht unbeträchtlich flüchtig. Mit Wasserdampf verflüchtigt es sich aus verdünnter wässriger Lösung fast gar nicht, dagegen leicht aus einer freien Aetzalkali enthaltenden Lösung.

Tropinon ist eine starke Base, bildet mit Chlorwasserstoff Nebel, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt aus den Lösungen vieler Metallsalze, z. B. Kupfersulfat, Eisenchlorid, Aluminiumsulfat, die Oxydhydrate, welche durch einen Ueberschuss der Base nicht gelöst werden. Mit Magnesiumsulfat, Chlorbaryum und Chlorcalcium giebt Tropinon keine Ausscheidung, mit Bleinitrat einen flockigen, beim Erwärmen körnig-krystallinisch werdenden, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Ferner giebt die Base mit Phosphormolybdänsäure eine hell grünlichgelbe, flockige Fällung, mit Tanninlösung einen weissen, in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag.

¹⁾ Etwa 60 g des Tropinketons gingen bei zweimaliger Destillation innerhalb eines halben Grades über.

Die salzsaure Lösung der Base giebt:

Mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag, der aus concentrirter warmer Lösung in kleinen, scharf ausgebildeten, flächenreichen Krystallen, aus verdünnter Lösung in langen, seidenglänzenden Nadeln sich ausscheidet.

Mit Jodjodkalium eine ölige, braune Ausscheidung, welche rasch zu prismatischen Krystallen erstarrt.

Aus Silbernitratlösung fällt Tropinon im Ueberschuss nicht lösliches Silberoxyd, welches beim Erwärmen sofort unter Spiegelbildung reducirt wird; durch diese Reaction unterscheidet sich das Amidoketon vom Tropin. Da Tanret sowie Ciamician und Silber das Verhalten von Granatonin gegen Silberlösung nicht erwähnen, habe ich mich mit einem von E. Merck bezogenen Präparat überzeugt, dass Granatonin sich genau ebenso wie Tropinon verhält.

Gegen Kaliumpermanganat ist Tropinon insofern beständig, als die verdünnte schwefelsaure Lösung von 1 dg der reinen Base von einem Tropfen Permanganatlösung stundenlang (bei Zimmertemperatur) gefärbt bleibt.

Da das Tropinon als Zwischenproduct bei der Oxydation von Tropin zu Tropinsäure isolirt wurde, bedarf es kaum der Erwähnung, dass sich durch Oxydation des Ketons mit Chromsäure Tropinsäure in sehr guter Ausbeute gewinnen lässt. Natürlich zeigt das Tropinon — ebenso wie Tanret es für Pseudopelletierin angiebt — mit Bichromat und Schwefelsäure Grünfärbung.

Salze des Tropinons.

Das Chlorhydrat ist in Wasser spielend leicht, in Aethylalkohol in der Wärme sehr leicht, kalt recht schwer löslich, in Aether unlöslich; seine wässrige Lösung röthet Lakmus. Das Salz lässt sich aus Spirit gut umkrystallisiren; es scheidet sich daraus in glänzenden, zu Rosetten und Kreuzen vereinigten, vorherrschend prismatischen Krystallen aus, welche bei 188—189° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO \cdot HCl$.

Procente: C 54.70, H 7.98, Cl 20.23.

Gef. » » 54.72, » 7.93, » 19.98.

Das Tropinonpikrat ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer, in Alkohol in der Wärme recht schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich, ebenso in Aether. Aus heisser, concentrirter wässriger Lösung scheidet es sich rasch in Flocken aus, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen, aus verdünnter Lösung in centimeterlangen, glänzend gelben Nadeln; Schmp. 220° (unter Zers.).

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_4O_8$.

Procente: C 45.65, H 4.35, N 15.22.

Gef. » » 45.72, » 4.58, » 15.47.

Das schon von Kraut¹⁾ analysirte, aber nur kurz beschriebene Pikrat des Tropins habe ich zum Vergleich dargestellt; dasselbe ist in Wasser und besonders in Alkohol leichter löslich als Tropinonpikrat und zeigt zum Unterschied von letzterem starken Pleochroismus; beim Erhitzen zersetzt es sich allmählich, ohne bis 275° zu schmelzen.

Das Platindoppelsalz des Tropinons wird bei langsamer Krystallisation aus concentrirter, kalter Lösung in krystallwasserfreien, prächtig ausgebildeten, orangerothern Krystallen von vorherrschend pyramidalem Habitus erhalten, hingegen aus heiss gesättigter Lösung in prismatischen, federfahnenartig aneinander gereihten Krystallen. Es ist in Wasser auch in der Kälte leicht löslich, in Alkohol unlöslich; Schmp. 191—192° (unter Zers.).

Analyse: Ber. für $(C_8H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 28.34.

Gef. » » 28.42, 28.39.

Das Golddoppelsalz bildet einen schwefelgelben, dichten, flockigen Niederschlag, welcher sich aus warmer, verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lässt; man erhält es in Form von lanzett- oder blattförmigen Aggregaten mikroskopischer prismatischer Krystalle, welche unscharf zwischen 160 und 170° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist das Salz in der Kälte ziemlich leicht, warm sehr leicht löslich. Beim Aufkochen seiner wässrigen Lösung findet häufig völlige Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Gold statt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 41.13.

Gef. » » 41.15, 41.17.

Tropinonoxim, $C_8H_{13}N:NOH$.

Das Tropinon reagirt leicht mit Hydroxylamin unter quantitativer Bildung eines gut krystallisirenden Oxims, welches sich zum Nachweis der Ketongruppe in dem neuen Oxydationsproduct des Tropins vorzüglich eignet²⁾.

Zur Darstellung des Oxims habe ich mich des folgenden Verfahrens bedient: Zur Lösung von 7.2 g Aetzkali in 15 g Wasser giebt man 3 g Tropinon und dann eine Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin in 5 g Wasser; durch Schütteln wird das Amidoketon in Lösung gebracht. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur leitet man Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit ein und sättigt dieselbe mit Potasche; hierbei scheidet sich das Oxim ölig ab und wird durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt. Nach dem Abdunsten

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 90.

²⁾ Das Phenylhydrazon des Amidoketons fiel ölig aus und konnte bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

des Lösungsmittels hinterbleibt es als Syrup, welcher rasch krystallinisch erstarrt, und ist leicht in völlig reinem Zustand durch Umkrystallisiren aus Petroläther oder Lignoïn zu erhalten. Aus diesen Lösungsmitteln, worin es in der Wärme viel leichter löslich ist als in der Kälte, scheidet es sich in feinen Prismen ab, welche sich zu Bündeln und Sternen vereinigen. Schmp. 111—112°.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O$.

Procente: C 62.34, H 9.09, N 18.18.

Gef. » » 62.55, 62.49, » 9.04, 9.13, » 17.99.

In Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol ist das Oxim sehr leicht löslich, in Aether ziemlich leicht, in Aceton und Essigäther in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwerer löslich.

Das Oxim besitzt basische Eigenschaften, zeigt aber auch das Verhalten einer schwachen Säure. Seine wässrige Lösung wirkt auf Pflanzenfarben alkalisch, mit Mineralsäuren bildet es prächtig krystallisirende Salze. Mit Silbernitrat giebt das Oxim in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen aber Ausscheidung von Silberoxyd, welches rasch unter Spiegelbildung reducirt wird. Mit Jodmethyl reagirt das Oxim, als tertiäre Base, lebhaft unter Bildung eines Additionsproductes.

Das salzsaure Tropinonoxim wird auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Oxims als krystallinische Ausscheidung und durch Umkrystallisiren aus Sprit in farblosen Spiessen und Prismen vom Schmp. 242° (unter Zers.) erhalten. Es ist in Alkohol in der Kälte sehr schwer, leichter in der Wärme, in Wasser auch in der Kälte leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O \cdot HCl$.

Procente: C 50.39, H 7.87, Cl 18.64.

Gef. » » 50.25, » 8.02, » 18.38.

Tropinonoximjodmethylat, $C_8H_{14}N_2O \cdot CH_3J$.

Zur Darstellung dieses Jodmethylats habe ich auf das Oxim in kleinen Portionen ohne Lösungsmittel Jodmethyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction einwirken lassen; das Reactionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in vollkommen reinem Zustand erhalten, in farblosen, stark lichtbrechenden, langprismatischen Krystallen, welche krystallwasserfrei sind und bei 236° schmelzen. (Unter schon vorher beginnender Zersetzung). Das Oximjodmethylat ist in Wasser in der Hitze leicht, kalt ziemlich schwer löslich, in Aethyl- und Methylalkohol sehr schwer löslich, in Aether, Chloroform, Benzol und Lignoïn unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O \cdot CH_3J$.

Procente: J 42.90.

Gef. » » 42.50, 42.61.

Bemerkenswerth ist es, dass das Jodmethylat des Oxims im Gegensatz zu demjenigen des Ketons beim Aufkochen in alkalischer Lösung kein Dimethylamin entwickelt, also keine Zersetzung erfährt.

Golddoppelsalz des Tropinonoximechlormethylats. Beim Digeriren des Jodmethylats vom Schmp. 236° mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende Lösung, welche Silber in sehr beträchtlicher Menge gelöst enthält und dasselbe beim Erwärmen als metallischen Spiegel abscheidet. Beim Kochen dieser Lösung tritt indessen kein Dimethylamin auf. Wird diese Lösung des Tropinonoximmethylammoniumhydroxyds mittels Salzsäure vom Silber befreit und mit Goldchlorwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich das entsprechende Golddoppelsalz als hellgelbe Fällung aus; dieselbe ist in Wasser auch in der Wärme schwer löslich, noch schwerer in Alkohol, leichter in Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gewinnt man das Golddoppelsalz als aus feinen Prismen bestehendes Krystallmehl. Schmp. 182° (unter Zers.).

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}N_2O \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 38.78.

Gef. » » 39.09.

Tropinonjodmethylat, $C_8H_{13}NO \cdot CH_3J$.

Da die Einwirkung von Jodmethyl auf Tropinon sehr stürmisch verläuft, so empfiehlt es sich, die Reaction unter Anwendung von Verdünnungsmitteln in der Kälte auszuführen. Folgendes Verfahren erwies sich als vortheilhaft für die Gewinnung grösserer Mengen des Jodmethylats: zur Lösung von 5 g Tropinon in 50 ccm absolutem Alkohol wird ein Ueberschuss von Jodmethyl (etwa 10 g) gegeben; nach eintägigem Stehen in der Kälte ist die alkalische Reaction völlig verschwunden, die Halogenalkylanlagerung also quantitativ verlaufen und das Jodmethylat in ganz reinem Zustand als blendend weisses Krystallmehl ausgeschieden. Dasselbe wird abgesaugt und mit etwas Alkohol ausgewaschen.

Das Tropinonjodmethylat ist in heissem Alkohol schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, in Wasser in der Wärme sehr leicht, kalt schwer löslich, in Aether unlöslich. Aus heisser wässriger Lösung scheidet es sich in kochsalzähnlichen, treppenförmigen, hohlpyramidalen, stark lichtbrechenden Krystallen ab, welche bei 100° nicht an Gewicht verlieren und bei 263–265° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO \cdot CH_3J$.

Procente: J 45.19.

Gef. » » 44.73, 44.81.

Golddoppelsalz des Tropinonchlormethylats. Das Jodmethylat wird durch Digeriren mit frisch gefälltem Chlorsilber in das entsprechende Chlormethylat übergeführt, das mit Goldchlorid

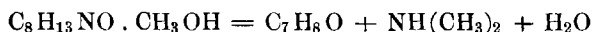
einen eigelben, flockigen Niederschlag giebt, welcher aus verdünnter Salzsäure in farnkrautartig aneinandergereihten Prismen krystallisirt. In heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer, in Alkohol auch in der Hitze recht schwer löslich. Schmp. 205—206° (unter Zers.).

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}NO \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$.
 Procente: Au 39.96.
 Gef. » » 40.20.

Spaltung des Tropinonjodmethylats in Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin.

Das Tropinonjodmethylat erleidet beim Erwärmen mit Alkalien in wässriger Lösung stürmische Zersetzung unter Entwicklung von Dimethylamin; bei Anwendung von kaustischen Alkalien (auch von Barythydrat) ist es nicht möglich, den als Reactionsproduct gebildeten Dihydrobenzaldehyd in beträchtlicher Menge zu isoliren, da er infolge einer Polymerisation oder Condensation alsbald sich in eine gelbbraun gefärbte, feste, wasserunlösliche Substanz verwandelt. Lässt man hingegen in eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron eine heisse wässrige Lösung von Tropinonjodmethylat langsam eintropfen, so gelingt es, den Aldehyd in recht guter Ausbeute durch Destillation mit Wasserdampf oder durch Ausäthern zu isoliren. Für noch empfehlenswerther halte ich folgendes Verfahren:

Die concentrirte wässrige Lösung von Tropinonjodmethylat wird mit frisch gefälltem Silberoxyd in der Kälte digerirt und dann vom Silberniederschlag abfiltrirt. Die nunmehr stark alkalisch reagirende Lösung enthält das Tropinonmethyllummoniumhydroxyd, welches sich beim Aufkochen entsprechend der Gleichung:



glatt in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd spaltet. (Ausbeute an Aldehyd über 80 pCt. der theoretischen Menge).

Zur sicheren Identificirung wurde das Amin in sein platinchlorwasserstoffsäures Salz übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in langen, orangerothen Prismen mit häufigen Zwillingsbildungen krystallisirte; Schmp. 207° (unter Zers.).

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dimethylaminplatin-doppelsalzes.

Analyse: Ber. für $PtCl_4[NH(CH_3)_2 \cdot HCl]_2$.
 Procente: Pt 39.00.
 Gef. » » 38.82.

Das stickstofffreie Spaltungsproduct, welches den für Dihydrobenzaldehyd charakteristischen, ungemein stechenden und zugleich an Bittermandelöl erinnernden Geruch zeigte, habe ich mit einem nach

der Vorschrift von Eichengrün und Einhorn¹⁾ aus Anhydroecgonindibromid bereiteten Präparate verglichen, ohne irgend eine Abweichung von den Angaben dieser Autoren zu finden. Der aus Tropinon entstehende Dihydrobenzaldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, röthet eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung, ist gegen Permanganat völlig unbeständig und reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung (Unterschied von Benzaldehyd). Er siedet nicht ohne Zersetzung bei 170°.

Der Beschreibung von Eichengrün und Einhorn habe ich nur hinzuzufügen, dass der Dihydrobenzaldehyd in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure beträchtlich leichter löslich ist²⁾.

Zum Zweck der Analyse habe ich den Aldehyd in das von Eichengrün und Einhorn genau untersuchte Phenylhydrazon übergeführt, welches allerdings nur recht schwierig in gut krystallisiertem, analysenreinen Zustand zu erhalten ist; das zweimal aus möglichst wenig Alkohol unter Lichtabschluss umkrystallisirte, feine gelbe Nadelchen bildende Hydrazon schmolz bei 125° (Schmelzp. nach Eichengrün und Einhorn 127—128°). Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dihydrobenzylidenphenylhydrazons.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: C 78.78, H 7.07, N 14.14.

Gef. » » 78.65, » 7.23, » 14.36.

Mit der Fortsetzung der Untersuchung des Tropinons und der Darstellung anderer Ketone der Tropicgruppe mittels des oben beschriebenen Verfahrens bin ich beschäftigt; ich erlaube mir daher die Bitte an die Fachgenossen, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

73. N. Zelinsky und M. Rudsky: Synthetische Versuche in der Pentamethylenreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Im Anfang des vorigen Jahres³⁾ hatte der Eine von uns mitgetheilt, dass Dimethyladipinsäuren sich, wie nach früheren Beobachtungen⁴⁾ zu erwarten war, leicht in ein cyklisches Keton und letzteres in den zugehörigen Alkohol überführen lassen. Seit einiger Zeit ist

¹⁾ Diese Berichte 23, 2880.

²⁾ Die nämliche Eigenschaft kommt nach Ladenburg dem Propylen ($C_7H_{10}O$) zu (Ann. d. Chem. 217, 139).

³⁾ Diese Berichte 28, 780.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 4002; Journ. d. russ. chem. Ges. 1894, 613.