

hindern, wurde das Chinolin aus dem Reactionsgemisch, statt mit Salzsäure, mit Pikrinsäure entfernt. Indess resultirte auch hierbei direct Thymol.

Durch die glatte Ueberführung von Menthon in Thymol ist in noch augenfälligerer Weise als durch die im letzten Heft dieser Berichte (S. 314) veröffentlichten Versuche von E. Jünger und A. Klages nachgewiesen, dass Menthol in Parastellung Methyl und Isopropyl enthält und das Sauerstoffatom sich in Nachbarstellung zum Isopropyl befindet.

Die Versuche werden fortgesetzt, auch ist eine Arbeit über die Bromderivate der Ketomenthylsäure und die Umlagerung der Menthoximsäure im Gange.

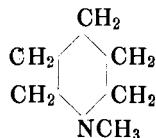
77. A. Ladenburg: Zur Constitution des Tropins.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Um neue Beweise für Merling's Auffassung des Tropins beizubringen, hat Willstätter neuerdings (diese Berichte 28, 3271) die Tropinsäure nach Hofmann's Methode aufgespalten. Er will durch die dabei gewonnenen Resultate den Nachweis erbringen, dass die Tropinsäure noch den Piperidinring und den Stickstoff tertiär gebunden enthält, während ich dafür eine offene Kette mit secundärem Stickstoff angenommen hatte.

Soweit sich Willstätter's Deductionen um diesen Punkt handeln, sind sie vollständig verfehlt. Sie beruhen auf einem Missverständniss der Hofmann'schen Reaction und der Erklärung, die ich davon gegeben habe.

Bei der Hofmann'schen Reaction verhält sich nämlich die am Stickstoff substituirte Piperidinbase, die wir als tertiär anzusehen gewohnt und berechtigt sind, z. B. das Methylpiperidin



wie eine secundäre Base mit offener Kette, d. h. wie $\text{NHCH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH} : \text{CH}_2$, da es bei der Methylirung in Dimethylpiperidin $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ und dann in Trimethylpiperidylammoniumjodid übergeht.

Da sich nun die Tropinsäure ganz ähnlich wie Methylpiperidin verhält, so liefern Willstätter's Versuche nur neue Argumente zu Gunsten meiner Ansicht über jene Säure. Und zwar sind diese

Thatsachen derart, dass sie, wie ich meine, die andere Vorstellung geradezu ausschliessen.

Bei dem Methylpiperidin nämlich kann man beide Phasen, die tertiäre Natur und den Uebergang in die Verbindung mit offener Kette, erkennen und gerade darin liegt das Wesen der Hofmann'schen Reaction. Es geht zunächst in ein echtes Ammoniumjodid über, das durch Silberoxyd ein wasserlösliches, nicht flüchtiges Oxyhydrat erzeugt, und dieses zerfällt erst bei hoher Temperatur in Wasser und Dimethylpiperidin. Der Tropinsäureester liefert aber bei der Methylierung sofort ein durch kohlensaures Kali bei 70° zerlegbares Jodür, dessen Base ätherlöslich, also sicher kein Hydrat ist, wie auch die Analyse erweist. Der von Willstätter Tropinsäureesterjodmethylest genannte Körper ist also in der That Methyltropinsäureesterjodhydrat, was mit Merling's Formel der Tropinsäure nicht vereinbar ist.

Wenn Hr. Willstätter als Argument gegen meine Auffassung die Thatsache anführt, dass nur ein Methyl und nicht zwei in den Tropinsäureester sofort eintreten, so ist er auch darin im Unrecht, was er selbst zugeben wird, sobald er die Abhandlungen über die Methylierung des Glycocolle und ähnlicher Körper studirt haben wird.

Nachschrift. Während des Drucks dieser Zeilen ist eine weitere Abhandlung Willstätter's erschienen. Die darin mitgetheilten neuen Thatsachen betrachtet er abermals im Licht der Merling'schen Auffassung. Dies blendet ihn offenbar so, dass er nicht einsieht, wie viel klarer und einfacher sich Alles gestalten würde, wenn er das Tropinon als Aldehyd betrachtete, da dann erst die Bildung des Silberspiegels und das Zerfallen in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd verständlich würde.

78. A. Ladenburg: Ueber das Isopipecolin.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Hier möchte ich mit einigen Worten die abfällige Kritik, welche meine Versuche über das Isopipecolin von Seiten Marckwald's gefunden haben, widerlegen, während ich mir vorbehalte, in einer späteren ausführlichen Abhandlung seine eigenen neuen Versuche zu besprechen, die mit den meinigen im Widerspruch stehen.

Ich hatte gefunden, dass das α - d -Pipecolin nach Destillation seines Chlorhydrats über Zinkstaub eine Base von der Zusammensetzung des Pipecolins, aber von geringerem Drehungsvermögen liefert. Dies konnte, wie ich hervorgehoben habe, durch die Entstehung von inaktivem Pipecolin oder von Isopipecolin erklärt werden.