

88. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das *n*-Methyltropinin.

(Eingegangen am 24. Februar.)

In der Tropaninreihe fehlte bisher das dem Methylgranatolin entsprechende Keton, dessen Alkohol das gewöhnliche Tropin (Methyltropolin) ist. Da wir aber gleich zu Anfang unserer Untersuchungen über die Granatwurzelalkaloide eine wichtige Spaltung des Jodmethylats des Methylgranatolins kennen gelernt hatten, erschien es uns wichtig, nachzusehen, ob auch in der Tropaninreihe das Jodmethylat der Ketonbase sich in entsprechender Weise verhalten würde. Dies war die Veranlassung zu den in dieser Mittheilung beschriebenen Versuchen.

Zunächst haben wir uns überzeugt, dass bei vorsichtiger Oxydation mit der Beckmann'schen Mischung¹⁾ das Methylgranatolin in Methylgranatolin (Pseudopelletierin) übergeführt werden kann.

Wenn man 1 g Methylgranatolinsulfat mit 10 g der nach den Angaben Beckmann's bereiteten Mischung aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure während ungefähr 5 Stunden bei 50—55° digerirt, ist die Oxydation theilweise in dem gewünschten Sinne erfolgt. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass der Process immer unvollständig bleibt, auch wenn man höher erhitzt oder eine grössere Menge (20 g) der Beckmann'schen Mischung verwendet; im letzteren Falle erhält man nur eine geringere Ausbeute an wiedergewonnenen Basen, in welchen aber stets ein grosser Theil unverändertes Methylgranatolin enthalten ist. Um das Methylgranatolin aus dem Gemenge abzuscheiden, wird die grüngefärbte Oxydationsflüssigkeit mit Natronhydrat übersättigt, ausgeäthert und das erhaltene Product aus Petroläther umkristallisiert; zunächst scheidet sich unverändertes Methylgranatolin vom Schmelzpunkt 100° aus, die Mutterlaugen liefern dann beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, die bei 46° schmelzen und alle Eigenschaften des Methylgranatolins besitzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr $\frac{1}{3}$ des angewandten Methylgranatolins. Zur sicheren Identificirung haben wir die erhaltene Base in das gut kryallisirende Chloroaurat verwandelt und das letztere mit dem gleichen Salz des natürlichen Methylgranatolins verglichen. Beide Präparate zeigten den Schmelzpunkt 162°, unter vorheriger Sinterung und Zersetzung.

Nach diesen Erfahrungen haben wir das Methyltropolin (Tropin) der gleichen Behandlung unterworfen und zu unserer freudigen Ueberraschung gefunden, dass in diesem Falle die Oxydation fast quantitativ erfolgt. Zu diesem Zwecke wurden 8 g Tropinsulfat mit 80 g der Beckmann'schen Mischung 7 Stunden lang auf dem Wasser-

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 325.

bade bei 50—55° digerirt; die saure Flüssigkeit wird wie oben angegeben behandelt und das erhaltene Product aus Petroläther krystallisiert. Das gebildete Keton, *n*-Methyltroponin, scheidet sich in langen, breiten, bei 42° schmelzenden farblosen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit zerfließen und nicht unbeträchtlich flüchtig sind. So sind zum Unterschiede von Tropin, wenn man einige Krystalle auf einem Uhrglas liegen lässt, dieselben nach kurzer Zeit zerflossen und nach 24 Stunden völlig verschwunden.

Das Methyltroponin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am wenigsten noch in Petroläther.

Analyse: Ber. für C₈H₁₃NO.

Procente:	C 69.06,	H 9.35.
Gef.	» 69.40, 68.96,	» 9.70, 9.62.

Das Goldsalz ist ein krystallisirtes, canariengelbes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser sich leicht reducirt; es wurde daher nicht umkristallisiert. Es schmilzt unter Zersetzung bei 163°.

Analyse: Ber. für C₈H₁₃NO. HAuCl₄

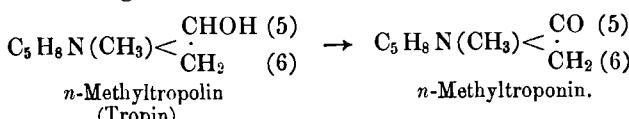
Procente:	Au 41.00.
Gef.	» 41.04.

n-Methyltroponinoxim. Zur Darstellung dieses Körpers sind wir genau wie bei der Bereitung des Methylgranatoninoxims¹⁾ vorgegangen. 1 g der Ketonbase wurde einige Tage in einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat, 2 g Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser stehen gelassen und hierauf aus der mit Kaliumcarbonat gesättigten Flüssigkeit ausgeäthert. Das so erhaltene Oxim lässt sich ebenfalls aus Aether umkristallisiren und bildet farblose Prismen, die bei 115—116° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₈H₁₄N₂O

Procente:	N 18.2.
Gef.	» 18.8.

Die Constitution der neuen Ketonbase kann, ihrer Entstehung nach, nur die folgende sein:



Spaltung des *n*-Methyltroponinjodmethylats.

Nach unserer Auffassung der Constitution der Granataninbasen (siehe die vorige Abhandlung) stand zu erwarten, dass, analog der Spaltung des Methylgranatoninjodmethylats durch Alkalien in Dimethylamin und Dihydroacetophenon (Granaton), das Jodmethylat des

¹⁾ Diese Berichte 26, 156.

Methyltroponins bei entsprechender Behandlung in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd zerfallen würde. Dies findet nun in der That statt, nur ist der Process in diesem Falle weniger glatt, was vermutlich zum Theil davon abhängen mag, dass der Dihydrobenzaldehyd, der hierbei entsteht, eine durch Alkalien viel leichter veränderliche Substanz ist als das Granaton. Dementsprechend haben wir weder mit Aetzkali noch mit Aetzbaryt die gewünschte Zersetzung erhalten können, am vortheilhaftesten hat sich noch das Natriumbicarbonat erwiesen. Auch das mit Silberoxyd dargestellte freie Hydrat zersetzt sich nur unter starker Braunfärbung.

Das *n*-Methyltroponinjodmethylelat, ($C_7H_{10}ONCH_3 \cdot CH_3J$), erhält man durch Digestion der Ketonbase in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl auf dem Wasserbade als ein schwerlösliches weisses Pulver, welches sich aus Wasser in grossen, farblosen, würfelförmigen Krystallen abscheidet. Beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung mit Kali tritt sofort Braunfärbung und Verharzung ein, während ein ammoniakalisch riechendes Gas entweicht; in ähnlicher Weise verhält sich auch Barytlösung. Mit Kaliumcarbonat tritt hingegen ein äusserst stechender bittermandelölartiger Geruch auf, aber das Hauptproduct ist ein braunes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel. Die Zersetzung geht, wie gesagt, am besten noch mit Natriumbicarbonat. Das Jodmethylelat wird zu dem Zwecke mit doppeltkohlen-saurem Natron innig gemischt und mit Wasser zu einem Brei angerührt; beim Destilliren geht mit dem Wasser eine ölige Flüssigkeit von dem besagten stechenden Geruch über. Zur Reinigung wird das Ganze mit Wasserdämpfen destillirt und das Oel, nach dem Ansäuern des stark alkalischen Destillates, mit Aether entfernt. Die mit geglühter Potasche getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Abdunsten eine stechend bittermandelölartig riechende Flüssigkeit, welche bei einem Drucke von 14 mm bei $70-72^\circ$ siedet. Die Ausbeute ist jedoch sehr gering, denn bei der oben erwähnten Destillation mit Wasserdampf bleiben immer grössere Mengen eines dicken, nicht flüchtigen Oeles im Destillationskolben zurück.

Die so erhaltene Flüssigkeit hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Dihydrobenzaldehyds.

Analyse: Ber. für C_7H_8O .

Procente: C 77.77, H 7.41

Gef. • • 77.13, 77.37. • 7.60, 7.37.

Sie reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung; färbt sich am Licht und an der Luft bald gelbbraun; mit Schwefelsäure giebt sie eine braunrothe Färbung. Wir halten es für wahrscheinlich, dass die von uns erhaltene Verbindung identisch sei mit dem von Einhorn und Eichengrün¹⁾ aus dem Anhydroecgonindibromid (*n*-Methyl-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2880.

5-6-dibromtropanin-1-carbonsäure) erhaltenen Dihydrobenzaldehyd, um so mehr, als die von uns gefundene Zersetzung eine gewisse Ähnlichkeit mit der Spaltung des Anhydroecgonindibromids¹⁾ besitzt. Wir haben ferner gefunden, dass unser Dihydrobenzaldehyd bei 124 mm Druck bei 120—122° übergeht, während jene Forscher für ihr Product den Siedepunkt 121—122° bei 120 mm angeben. Bei der geringen Menge Substanz, über die wir verfügten, ist es uns leider nicht gelungen, das leicht zersetzbare Hydrazon des Aldehydes rein darzustellen.

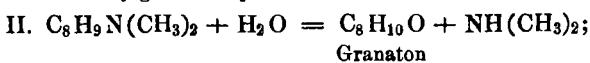
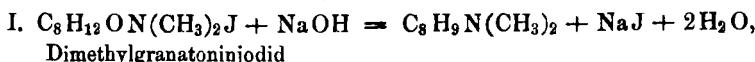
In der wässrigen Flüssigkeit ist reichlich Dimethylamin enthalten, das wir ohne Schwierigkeit durch das bei 212° schmelzende Chloroplatinat nachweisen konnten.

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

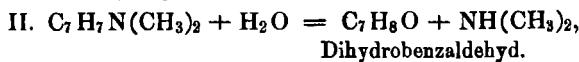
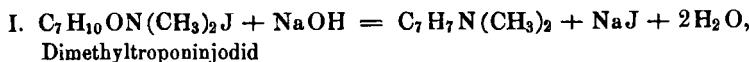
Procente: Pt 38.91.

Gef. » » 38.88.

Wenn auch die Zersetzung des *n*-Methyltroponinjodmethylats nicht so glatt wie jene des *n*-Methylgranatoninjodmethylates erfolgt, so glauben wir doch sicher, dass beide Reactionen innig verwandt und in gleicher Weise zu deuten sind. Freilich können wir vor der Hand über den Mechanismus derselben keine erschöpfende Erklärung geben, doch halten wir, im Vorbehalte weiterer Studien, die folgenden Gleichungen für eine vorläufige Orientirung über den Verlauf der beiden Processe für zulässig:



und in entsprechender Weise:



Bologna, 19. Februar 1896.

¹⁾ Siehe Einhorn, diese Berichte 26, 451.