

294. Richard Willstätter: Ueber ψ -Tropigenin.

(Vierte¹⁾ Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe«.)

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

(Eingeg. am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

Die Solanumbase Atropin und das Cocaalkaloïd Tropacocaïn sind Säureester von zwei nahe verwandten, isomeren Alkoholbasen, Tropin und ψ -Tropin. Diesen beiden Spaltungsproducten kommt die nämliche chemische Constitution zu; sie gehen bei der Oxydation mit Chromsäure in das gleiche Keton, Tropinon, über und die leichter zugängliche, weit länger bekannte Base, das Tropin, hat sich auf zwei Wegen in ihr Isomeres überführen lassen, nämlich direct durch Erhitzen mit Natriumamylatlösung und indirect durch Reduction von Tropinon²⁾.

Für die Isomerie von Tropin und ψ -Tropin, von denen sich analoge Reihen wohlunterschiedener Derivate herleiten, war es noch nicht möglich, eine abschliessende Erklärung zu geben; die beträchtliche Differenz in den Siedepunkten der beiden Basen liess den Fall der Enantiomorphie ausgeschlossen erscheinen und führte zur Annahme geometrischer Isomerie.

In der Tropingruppe stand dieser Isomeriefall, der wohl an die von A. Ladenburg³⁾ und von C. Engler⁴⁾ erforschten Beziehungen zwischen zwei Alkoholbasen der Coniingruppe, dem Conhydrin und Pseudoconhydrin, erinnern konnte, bislang vereinzelt da; es schien mir darum nicht ohne Interesse, ein analoges Paar von Isomeren in der Tropinreihe aufzusuchen. Dies ist gelungen und hat zu dem Resultat geführt, dass die Natur des an den Stickstoff gebundenen Radicals ohne Einfluss ist bezüglich des Auftretens der bei Tropin und ψ -Tropin beobachteten Isomerie.

Aus dem von G. Merling⁵⁾ entdeckten, am Stickstoff entmethy-
lirten Tropin, dem Tropigenin, habe ich durch Oxydation mittels Chromsäure das entsprechende Keton (Nortropinon) dargestellt, worüber im letzten Heft dieser Zeitschrift berichtet wurde. Bei der Reduction verhält sich Nortropinon analog dem Tropinon; es bildet nicht Tropigenin[?] zurück, sondern liefert eine neue Base⁶⁾, für welche ich die

¹⁾ Die drei ersten Abhandlungen: Diese Berichte **29**, 393; 936; 1575.

²⁾ R. Willstätter, diese Berichte **29**, 936.

³⁾ A. Ladenburg und G. Adam, diese Berichte **24**, 1671.

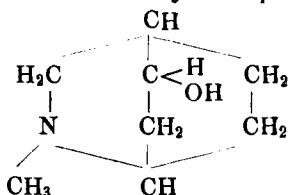
⁴⁾ C. Engler und F. W. Bauer, diese Berichte **24**, 2530 und **27**, 1275.
C. Engler und A. Kronstein, diese Berichte **27**, 1779.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **216**, 340.

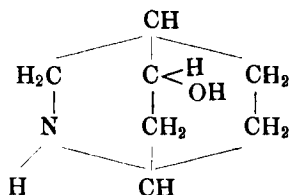
⁶⁾ Es gelang auch nicht, Tropigenin als Nebenproduct der Reaction in untergeordneter Menge aufzufinden.

Bezeichnung » ψ -Tropigenin« vorschlagen möchte. Das ψ -Tropigenin unterscheidet sich auch in seinen Derivaten vom Tropigenin und zwar am deutlichsten in seinem n -Benzoylderivat.

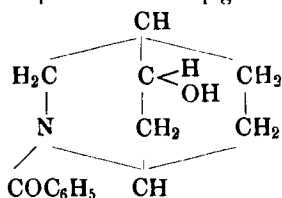
Es sind also jetzt in der Tropinreihe für die folgenden drei Constitutionsformeln je 2 Repräsentanten bekannt.



Tropin und ψ -Tropin.



Tropigenin und ψ -Tropigenin.



Benzoyltropigenin und Benzoyl- ψ -tropigenin.

ψ -Tropigenin, $C_7H_{13}NO$.

Die Reduction von Nortropinon ($C_7H_{11}NO$) liess sich mit Natrium und Aethylalkohol leicht ausführen. In die kochende Lösung von 5 g Nortropinoncarbammat in 50 g Alkohol wurden 5 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen, der Alkohol dann mit Wasserdampf grösstentheils abdestillirt und die Base durch sechsmaliges Ausschütteln mit Aether isolirt. Beim Concentriren der ätherischen Lösung schied sich das ψ -Tropigenin ölig (Unterschied von Tropigenin) aus; die Base wurde in Alkoholäther wieder gelöst und mittels feuchter¹⁾ Kohlensäure als Carbamat in Form eines weissen Krystallmehls ausgeschieden; durch wiederholtes Ausfällen wurde das Carbamat völlig rein erhalten.

Das ψ -Tropigenincarbamat schmilzt bei 138—140° unter Kohlensäureentbindung (Tropigenincarbamat bei 166°); es ist nicht hygroskopisch, aber in Wasser spielend leicht löslich. Mit Pikrinsäurelösung giebt es keinen, mit Chlorcalciumlösung in der Kälte keinen Niederschlag, hingegen momentan beim Erwärmen.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{13}NO)_2CO_2$.

Procente: C 60.40, H 8.72.

Gef. » » I. 60.14, II. 59.98. » I. 8.93, II. 8.98.

¹⁾ Beim Einleiten von trockenem Kohlendioxyd scheidet sich in diesem Fall die Kohlensäureverbindung syrupös ab; das mit feuchter Kohlensäure ausgefallte Salz ergab, über Schwefelsäure getrocknet, nicht die Zusammensetzung eines Carbonats, sondern des wasserfreien Carbamats.

Aus dem Carbatat scheidet kalte concentrirte Natronlauge das freie ψ -Tropigenin in feinen Krystallnadeln ab; dasselbe ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. An der Luft zieht es mit solcher Begierde Kohlensäure und Feuchtigkeit an, dass auf Schmelzpunktsbestimmung und Analyse der freien Base verzichtet werden musste.

Eine Probe von 2 g der neuen Base habe ich mit der berechneten Menge Chromsäure zum entsprechenden Keton oxydirt, welches zur sicheren Identificirung in seine Kohlensäureverbindung (Schmp. 111°), in das Golddoppelsalz (dünne Blättchen, bei $167-168^{\circ}$ schmelzend) und in das Oxim (Schmp. 182°) übergeführt wurde. Es ist somit erwiesen, dass aus ψ -Tropigenin das nämliche Keton, Nortropinon, entsteht wie aus Tropigenin.

Golddoppelsalz von ψ -Tropigenin. Orangegelber, dichter, krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist. Aus der warm gesättigten Lösung scheidet sich das goldchlorwasserstoffsäure ψ -Tropigenin in farnkrautähnlichen, flachen Blättern ab, welche aus aneinander gereihten Prismen bestehen; Schmp. $211-212^{\circ}$ (unter Zersetzung). Zum Vergleich wurde das von Merling¹⁾ beschriebene, ziemlich ähnliche Golddoppelsalz des Tropigenins dargestellt, welches bei $215-216^{\circ}$ unter Zersetzung schmolz.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 42.18.

Gef. » » 42.04, 42.12.

Platindoppelsalz des ψ -Tropigenins. Aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats krystallisirt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure alsbald das Salz in matten, orangerothern Spiessen aus. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es sich spielend leicht löst, in krystallwasserfreien, glänzenden rothen Blättern gewonnen, die sich unter dem Mikroskop aus Prismen zusammengesetzt zeigten. In Alkohol ist das Platindoppelsalz unlöslich; es schmilzt (unt. Zers.) gegen 240° .

Analyse: Ber. für $(C_7H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 29.37.

Gef. » » 29.58, 29.46.

Mit diesem Platindoppelsalz wurde dasjenige des Tropigenins verglichen, dessen sich Merling²⁾ zur Reindarstellung letzterer Base bedient hat; es krystallisirte in Täfelchen und in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 247° (Zers.). Viel deutlicher als bei den letzt-erwähnten Salzen tritt der Unterschied zwischen ψ -Tropigenin und Tropenin bei den Benzoylderivaten hervor.

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 346.

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 345.

n-Benzoyl- ψ -tropigenin, $C_7H_{12}ON \cdot CO C_6H_5$.

Die Monobenzoylverbindung wurde ebenso wie das unlängst beschriebene Tropigeninderivat nach der Methode von Schotten unter Anwendung der theoretisch erforderlichen Menge von Benzoylchlorid und zehnprocentiger Natronlauge dargestellt; es schied sich sofort krystallinisch aus und wurde durch Extrahiren mit Chloroform isolirt.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet sich das Benzoylderivat des ψ Tropigenins vollständig von dem des Tropigenins. Während letzteres in warmem Wasser viel schwerer als in kaltem sowie heissem löslich ist, löst sich das Benzoyl- ψ -Tropigenin in Wasser in der Wärme viel leichter als in der Kälte. In heissem Alkohol und Aceton ist es sehr leicht, in kaltem Alkohol und Aceton und auch in heissem Benzol ziemlich schwer, in kaltem Benzol und in Aether sehr schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Zum Zweck der Analyse wurde es aus Benzol, dann aus Wasser (stark lichtbrechende, scharf begrenzte Täfelchen von Rhombenform) und schliesslich aus Alkohol (farblose, glänzende Prismen) umkrystallisirt; es schmilzt bei 165—166°. (Benzoyltropigenin bei 125°). Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$.

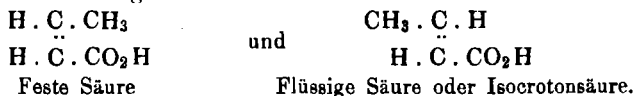
Procente: C 72.73, H 7.36

Gef. » » 73.13, « 7.47

295. W. Autenrieth: Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Crotonsäuren.

(Eingeg. am 17. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Täuber.)

Zu denjenigen Stoffen, deren Isomerie trotz vielfacher Untersuchungen noch nicht mit aller Bestimmtheit aufgeklärt ist, gehören ohne Zweifel die beiden Crotonsäuren. J. Wislicenus¹⁾ zählt bekanntlich diese ungesättigten Säuren zu den stereoisomeren Substanzen und giebt denselben die folgenden Raumformeln:



Mit diesen beiden Säuren ist dann die schon längst bekannte α -Methacrylsäure $H \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot H$ structurisomer; ausser diesen drei $CH_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CO_2H$

Säuren muss aber nach der Theorie noch eine vierte, mit diesen

¹⁾ J. Wislicenus, »Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen.« Leipzig 1889.