

415. Richard Willstätter: Ueber die Einwirkung von Brom auf Tropinon.

(Sechste Mittheilung über »Ketone der Tropingruppe.«)

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

(Eingegangen am 11. August.)

Tetrabromtropinon, $C_8H_9Br_4ON$.

Unverdünnt wirkt Brom auf Tropinon äusserst heftig ein unter Bromwasserstoffentwicklung und Bildung einer kohligen Masse. Weniger stürmisch verläuft die Reaction, wenn man Chloroform als Lösungsmittel anwendet; es scheidet sich ein schweres, braunes Oel ab, während Bromwasserstoff entweicht. Versetzt man hingegen eine verdünnte wässrige Lösung von Tropinonchlorhydrat mit Brom, so bildet sich ein Perbromid als unlösliches Oel, welches allmählich zu gelben Krystallnadeln erstarrt.

Um zu einem einheitlichen Reactionsproduct zu gelangen, empfiehlt es sich, Brom auf trockenes, bromwasserstoffsäures Tropinon zu langsamer Einwirkung zu bringen. Dieses Salz, das man durch Eindunsten seiner wässrigen Lösung über Schwefelsäure als hygroscopischen Krystallkuchen gewinnt, wird gepulvert auf einem Uhrglas über einer Schale mit Brom unter einer Glasglocke aufgestellt, welche den entstehenden Bromwasserstoffdämpfen zu entweichen gestattet. Die Reaction beginnt alsbald und ist nach mehrätigem Stehen völlig beendet; die entstandene rothbraune, harte, krystallinische Masse wird gut verrieben und mit schwefliger Säure oftmals gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Substitutionsproduct leicht und völlig rein in hellgelben, glänzenden Prismen und Nadeln; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Wasser noch eine Portion der gleichen Verbindung in lichtgelben Flocken ab, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

Die Analysen zeigen, dass vier Atome Brom in das Tropinonmolekül eingetreten sind:

Analyse: Ber. für $C_8H_9NOBr_4$.

Procente: C 21.10, H 1.98, Br 70.33.

Gef. » » 21.45, 21.36, » 2.08, 2.35, » 70.05.

Die Ausbeute an Tetrabromtropinon entspricht der Berechnung; die nämliche Verbindung entsteht übrigens bei der Bromirung in Chloroformlösung als Hauptproduct.

Tetrabromtropinon ist in Wasser, conc. Salzsäure und in Alkalien unlöslich; beim Kochen mit Wasser schmilzt es nicht, beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien bleibt es unverändert. Es ist recht leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton und Chloroform, ferner leicht in heissem Alkohol, Essigäther und Eisessig, dagegen schwer in letzteren Lösungs-

mitteln in der Kälte. Aus Essigäther krystallisiert Tetrabromtropinon in rechteckigen Tafeln; selbst bei oft wiederholtem Umkrystallisiren verliert es seine hellgelbe Farbe nicht. Es schmilzt scharf bei 164° und zersetzt sich bei ca. 190° unter Bildung von Bromwasserstoff und einem kohligen Rückstand.

Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird es leicht quantitativ oxydiert zu

Tribrompyridin, $C_5H_2Br_3N$.

6 g Tetrabromtropinon werden mit 48 g reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) in einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben etwa 10 Minuten lang auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Ein Theil der Substanz geht in Lösung, dann tritt eine sehr lebhafte Reaction unter Bildung von Stickstoffdioxyd und Entweichen von Kohlensäure ein. Hat die Reaction nachgelassen, so erhitzt man über freier Flamme und fügt noch so lange Salpetersäure zu, bis eine völlig klare, fast farblose Lösung entstanden ist. Beim Erkalten erstarrt diese zu einem Brei schneeweißer Krystallblätter, welche nach dem Verdünnen der Salpetersäure mit Wasser abgesaugt und auf Thon getrocknet werden (Ausbeute: über 4 g).

Zur völligen Reinigung empfiehlt es sich, die Substanz nochmals aus reiner Salpetersäure umzukrystallisiren; sie ist darin in der Hitze ziemlich leicht, kalt sehr schwer löslich und scheidet sich daraus in centimeterlangen Nadeln ab. Die erst ausgeschiedenen Krystalle, sowie die Hauptmenge und ein kleiner, aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser ausgefällter Rest besitzen übereinstimmend den sebarfen Schmp. $167-168^{\circ}$ (unter Zersetzung), welcher sich auch bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ändert.

Auf Grund der Resultate der Verbrennung spreche ich dieses, alle Kriterien einer einheitlichen, reinen Substanz zeigende Oxydationsproduct als Tribrompyridin an, obwohl ich für den Bromgehalt keine guten und zwar untereinander stark abweichende Analysenresultate erhalten habe; sowohl nach der Methode von Carius wie nach der Aetzkalkmethode ergaben sich Ziffern, die um mehrere Procente hinter dem berechneten Gehalt zurückbleiben¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_5H_2Br_3N$.

Procente: C 18.99, H 0.63, N 4.43.

Gef. » 18.56, 18.99, 18.84, » 1.24, 0.94, 1.10, » 4.80.

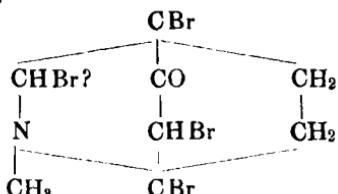
¹⁾ Gefunden wurde u. A. 72.46, 74.82, 70.69, berechnet ist 75.95 pCt. Brom. Aus den sehr erheblichen Differenzen, welche verschiedene Brombestimmungen untereinander zeigen, geht hervor, dass nicht in der Substanz, sondern in der Analyse selbst der Fehler liegt. Da ich zu einer längeren Unterbrechung der Arbeit genötigt bin, möchte ich im Vertrauen auf die Resultate der Verbrennung die Publication der bisherigen, später zu ergänzenden Resultate nicht aufschieben.

Ein Tribrompyridin war bisher noch nicht bekannt geworden; mit der Annahme, dass hier ein solches vorliegt, stimmt der Charakter der Verbindung gut überein. Dieselbe zeigt keine basische Reaction und ist von grösster Beständigkeit gegen die üblichen Reagentien.

Das Tribrompyridin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol in der Wärme leicht, kalt sehr schwer löslich (daraus in seidenglänzenden Nadeln krystallisirend), in Benzol, Chloroform, Essigäther und heissem Eisessig sehr leicht, in kaltem Eisessig und in Aether ziemlich beträchtlich, in heisser conc. Salzsäure sehr schwer löslich, in kalter sowie in Ligroin unlöslich.

In seinem Verhalten gegen Brom unterscheidet sich das Tropinon vom homologen *n*-Methylgranatotonin (Tanret's Pseudopelletierin), mit welchem es im Uebrigen grosse Aehnlichkeit bekundet. Dieses Alkaloid von der Formel $C_9H_{15}NO$ wird nach den Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber¹⁾ durch Brom in einen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{12}BrNO_2$ übergeführt, dessen Natur noch unaufgeklärt ist.

Aus dem Resultat der Oxydation mit Salpetersäure geht hervor, dass sich im Tetrabromtropinon ein Atom Brom in der das Carbonyl enthaltenden Kohlenstoffbrücke, drei im Piperidinring befinden; von letzteren sind sehr wahrscheinlich zwei an Stelle der beiden tertiären Wasserstoffatome des Tropinons getreten, während der Ort des dritten noch nicht zu bestimmen ist. Bei willkürlicher Annahme dieses einen Bromatoms ist mithin dem Tetrabromtropinon folgende Constitutionssformel zuzuschreiben:



Bei der Einwirkung der Salpetersäure findet eine Abspaltung des Carbonyls mit dem benachbarten Kohlenstoffatom der Brücke und ferner die Dehydrogenisation des *n*-Methyltribromtetrahydropyridins, welches intermediär entsteht, zur Pyridinverbindung statt. Von den Bromatomen des Tribrompyridins wird wahrscheinlich eins in α -, ein zweites in β_1 -Stellung sich befinden.

Hiermit ist nicht zum ersten Male der Abbau einer Tropinbase zu einem gebromten Pyridin ausgeführt; denn bekanntlich hat A. Ladenburg¹⁾ durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Tropidin mit Brom auf 165° das Hofmann'sche Dibrompyridin erhalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 217, 144.