

dass bei der Einwirkung von Orthoaminodiphenylamin-Salzen auf β -Naphtochinon neben den als Hauptproduct auftretenden Verbindungen des Isonaphthophenazoniums stets geringe Mengen von Napthophenazonium-Derivaten entstehen. Letztere sind mit den aus den Rosindilinen durch Entamidirung erhältlichen Producten identisch.

Genf. Universitätslaboratorium. 22. December 1896.

554. F. Garelli: Kryoskopische Versuche zur Lösung der Frage nach der Constitution der Tropanin- und Granatanin-Basen.

[Mitgetheilt von G. Ciamician.]

(Eingegangen am 28. December.)

In den letzten Jahren¹⁾ hat Hr. Garelli an der Hand eines sehr ausgedehnten Beobachtungsmateriales gezeigt, dass Substanzen ähnlicher Constitution Lösungen bilden können, welche beim Erstarren anormale Gefrierpunktserniedrigungen aufweisen. Derartige kryoskopische Anomalien wurden bis jetzt fast ausschliesslich an cyklistisch gebauten organischen Stoffen beobachtet und wurden auf die Ausscheidung fester Lösungen zurückgeführt. Es hat sich ergeben, dass die Bildung fester Lösungen von dem chemischen Charakter der dabei beteiligten Stoffe unabhängig und nur durch den gleichartigen Bau derselben bedingt ist, — daher bleiben additionelle Wasserstoffatome, soweit dieselben die cyklische Structur der Verbindung nicht aufheben, auf das kryoskopische Verhalten derselben ohne Einfluss.

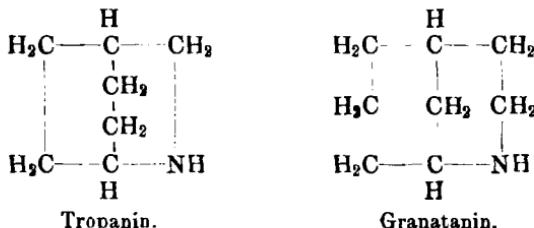
Einkernige organische Stoffe sind in Benzollösung abnormal: dies wurde am Pyrrol und Pyrrolin, Pyridin und Piperidin, Thiophen, Cyclopentadien u. s. w. bestätigt gefunden. Zweikernige Verbindungen vom Typus des Naphtalins sind dagegen in Benzollösung normal, und die kryoskopische Anomalie tritt in Naphtalinlösung auf: so zeigten Dihydronaphtalin, Chinolin, Isochinolin und Tetrahydrochinolin, Indol, Inden, Cumaron usw. zu geringe Gefrierpunktserniedrigungen. Dreikernige Stoffe vom Anthracen- oder Phenanthren-Typus sind normal in Benzol- und Naphtalinlösung, und tritt die kryoskopische Anomalie erst in Phenanthrenlösung auf, wie dies am Carbazol, Tetrahydrocarbazol, Acridin, Naphtochinolin, Fluoren und Diphenylenoxyd nachgewiesen werden konnte. Schliesslich wäre noch anzuführen, dass Verbindungen vom Diphenyltypus nur in Diphenyl, als Lösungsmittel verwendet, ähnliche abnorme kryoskopische Erscheinungen verursachten: Tetrahydronaphthalin, Dipyridyle, Dithienyle wurden zur Bestätigung dieser Regel hier mit Erfolg geprüft. Wenn der gelöste

¹⁾ Zeitsch. f. physik. Chem., 13, 1: 18, 51 und 21, 113.

Körper Seitenketten oder wasserstoffsubstituirende Atome oder Radicale enthält, so wird in der Regel die kryoskopische Anomalie mehr oder minder beeinflusst und kann auch gänzlich aufgehoben werden; sie kann aber wieder hergestellt werden, wenn in dem gelösten Stoff und in dem Lösungsmittel sich die Seitenketten der Natur und Lage nach entsprechen.

Diese weitgeprüften und oft bestätigten Regelmässigkeiten forderten natürlich im hohen Maasse dazu auf, bei der Feststellung der Constitution organischer Verbindungen verwertet zu werden. Hr. Garelli hat daher vor einiger Zeit das Nicotin und das Metanicotin kryoskopisch geprüft und in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der rein chemischen Untersuchung gefunden, dass diese beiden Basen keine hydrirten Dipyridyle sein konnten, da sie in Diphenyllösung normale Erniedrigungen liefern¹⁾.

Die neueren Untersuchungen über die Basen der Tropin- und Granatonin-Reihe gaben nun Hrn. Garelli Veranlassung, seine kryoskopischen Befunde zur Prüfung der gegenwärtig bevorzugten Annahme der Constitution dieser wichtigen Körperklasse heranzuziehen. Das Tropinan und das Granatanin werden nun bekanntlich als zweikernige Verbindungen vom Naphtalintypus aufgefasst, in welchen die beiden Ringe resp. in Para- und Metastellung mit einander verkettet sind²⁾:



Wenn nun diese Ansicht richtig ist und in diesen Basen nicht etwa einkernige Verbindungen mit einer Seitenkette vorliegen, so stand es zu erwarten, dass dieselben, etwa wie das Tetrahydrochinolin (und sicher auch das bisher noch nicht untersuchte Dekahydrochinolin), in Naphtalinlösung abnorme Depressionen liefern würden. Hr. Garelli hat die entsprechenden Versuche ausgeführt und ist zu überraschend günstigen Resultaten gelangt, welche die jetzt bevorzugte zweikernige Constitution der Tropinan- und Granatanin-Basen im höhern Maasse bestätigen. Wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher diese Substanzen Kohlensäure und Wasser anziehen, war sowohl die Rein-darstellung derselben als auch die kryoskopische Bestimmung mit

¹⁾ Siehe Pinner, diese Berichte 26, 292 und 765 F. Blau, ibid. 26 628; ferner Pinner, ibid. 27, 1053 und 2863.

²⁾ Diese Berichte 29, 489.

einigen Schwierigkeiten verbunden, die aber Hr. Garelli glücklich überwunden hat. Die beiden Alkaloide wurden aus ihren Carbamaten mit Kali in Freiheit gesetzt und, nach dem sorgfältigen Trocknen in ätherischer Lösung, im Wasserstoffstrom destillirt. Zu den kryoskopischen Versuchen wurden alsdann die geschmolzenen Basen in kleine Glaskügelchen eingefüllt, welche im Gefrierapparate selbst mit Hülfe des Rührers sich leicht zertrümmern liessen, so dass die eingewogene Substanz ohne Veränderung oder Verlust vom geschmolzenen Naphtalin gelöst werden konnte. Zur Controllirung seiner Resultate hat Hr. Garelli auch eine Bestimmung in Benzollösung und eine weitere in Diphenyllösung ausgeführt, wobei, wie zu erwarten stand, normale Erniedrigungswerte erhalten wurden.

Tropanin, $C_7H_{13}N = 111$.

Naphtalinlösung (Molekulardepression 70°).

| Concentration | Erniedrigung | Molekulargewicht |
|----------------------|--------------|------------------|
| 0.3854 | 0.20° | 134.9 |
| 0.5590 ¹⁾ | 0.31 | 126.2 |
| 1.3355 | 0.75 | 124.6 |
| 2.4674 | 1.41 | 122.5 |
| 4.4674 | 2.55 | 122.6 |

Diphenyllösung (Molekulardepression 80°).

| | | |
|--------|--------|-------|
| 0.7272 | 0.525° | 110.8 |
| 1.7088 | 1.175 | 116.3 |
| 3.7388 | 2.505 | 119.4 |

Granatanin, $C_8H_{15}N = 125$.

Naphtalinlösung (Molekulardepression 70°).

| Concentration | Erniedrigung | Molekulargewicht |
|---------------|--------------|------------------|
| 0.4413 | 0.20° | 154.4 |
| 1.0713 | 0.51 | 147.0 |
| 2.0047 | 0.985 | 143.0 |
| 3.9192 | 1.95 | 140.7 |

Benzollösung (Molekulardepression 50°)

| | | |
|--------|--------|-------|
| 0.7939 | 0.315° | 124.4 |
| 1.8450 | 0.72 | 128.1 |

Die Anomalie tritt, wie aus den vorstehenden Zahlen erhellt, in Naphtalinlösung bei beiden Basen ausserordentlich deutlich hervor; sie ist beim Granatanin etwas grösser als beim Tropanin. Die gefundenen Molekulargewichte fallen mit zunehmender Concentration, was für die Ausscheidung fester Lösungen besonders charakteristisch ist.

Dass die hiermit erwiesene kryoskopische Anomalie, welche durch das Zusammenkristallisiren des Granatanins und des Tropanins mit dem Naphtalin verursacht wird, nur auf einem Zufall beruhe, ist nach

¹⁾ Diese Bestimmung ist die zuerst ausgeführte, mit nicht vollkommen reinem Materiale.

dem oben Erörterten so wenig wahrscheinlich, dass eine derartige Annahme einer Widerlegung nicht bedarf. Man wird daher wohl die hier geschilderten Versuche als eine sehr willkommene Bestätigung der Merling'schen Formeln begrüßen, welche bis jetzt alle bekannten Thatsachen am besten erklären.

Die kryoskopische Methode selbst gewinnt aber durch dieses wichtige und interessante Beispiel an Bedeutung, da sie, wenn mit Vorsicht angewendet, wichtige Aufschlüsse über die Constitution organischer Körper ertheilen kann. Ihre Rolle dürfte in dieser Beziehung manche Aehnlichkeit mit jener, die der Isomorphismus im anorganischen Gebiete gespielt hat, gewinnen, um so mehr als beide Erscheinungen auch ursächlich verwandt sind.

Bologna, 23. December 1896.

555. G. Ciamician und P. Silber: Zur Kenntniss der Tropinsäure.

(Eingegangen am 28. December.)

Die vorhergehende interessante Arbeit des Hrn. Garelli giebt uns Gelegenheit, auf einen Versuch hier zurückzukommen, welchen wir im vorigen Jahre in einer gleichbetitelten kurzen Notiz beschrieben haben¹⁾. Wir hatten damals gefunden, dass die Tropinsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 220° eine Base liefert, deren bei 208—210° schmelzendes Chloroaurat die Zusammensetzung des Piperidinchlorgoldes zeigt, aber wahrscheinlich damit nicht identisch ist. Diese Verschiedenheit brachte uns auf den Gedanken, die Base könne vielleicht ein Methylpyrrolidin sein, da das α -Methylpyrrolidin nach Ladenburg bei 212° schmilzt. Die Entstehung des α -Methylpyrrolidins aus der Tropinsäure war aber mit der Merling'schen Formel desselben schwer vereinbar, ja sie würde überhaupt zu einer anderen Auffassung der Tropinbasen führen, während die von Merling begründete Constitution derselben gerade jetzt durch die Versuche Garelli's eine so schöne Bestätigung erfahren hat. Glücklicherweise ist die von uns erhaltene Base sicher kein Methylpyrrolidin, sondern sehr wahrscheinlich ein trialkyliertes Amin, welches einer tiefgreifenden Zersetzung der Tropinsäure seine Entstehung verdankt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1216.