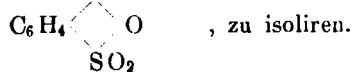
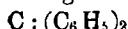


es, aus dem Rohchlorid, sowie aus dem labilen Chlorid daneben geringe Mengen des isomeren unsymmetrischen Condensationsproductes,



Bei der Reduction bildet sich aus dem stabilen Chlorid aus-
CH₂

schliesslich »Sulfobenzid«, C₆H₄—O, aus dem labilen Chlorid aus-
SO₂

schliesslich Thiosalicylsäure, C₆H₄— $\begin{matrix} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{matrix}$, welche sich leicht zu Dithiosalicylsäure oxydirt.

Salbke-Westerhusen, Mai 1898. Laboratorium der Saccharinfabrik Fahlberg, List & Co.

268. Richard Willstätter: Ueber Tropinpinakon.

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

[Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Durch Reduction des aus Tropin gewonnenen Ketons Tropinon mit Hülfe von Natrium oder Natriumamalgam wurde unter verschiedenartigen Bedingungen das Alkamin ψ -Tropin¹⁾ erhalten, welches sich als identisch erwies mit dem von C. Liebermann²⁾ untersuchten Spaltungsproduct des Tropacocains.

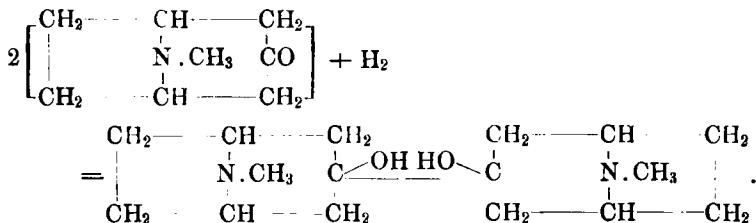
Bei der Gewinnung des ψ -Tropins in grösserem Maassstabe ist es nun der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt gelungen, das Auftreten eines in sehr geringer Menge entstehenden Nebenproductes zu beobachten; die wissenschaftliche Untersuchung desselben wurde mir von Seiten der Fabrik in der liebenswürdigsten Weise eingeräumt und durch Ueberlassung des erforderlichen Materials ermöglicht, wofür ich der Firma E. Merck auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Das Nebenproduct der Reduction des Tropinons ist eine wohlkrystallisierte Base von der Zusammensetzung C₁₆H₂₈N₂O₂; dieselbe ist als das Pinakon des Tropins und als ein Analogon des Campher-

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 29, 936.

²⁾ Diese Berichte 24, 2336, 2587; 25, 927.

pinakons zu betrachten, welches E. Beckmann¹⁾) bei der Gewinnung von Borneol aufgefunden und eingehend untersucht hat. Die Entstehung dieses Tropinpinakons lässt sich unter Berücksichtigung der neuerdings vorgeschlagenen²⁾) Constitutionsformel des Tropins durch folgende Formelgleichung ausdrücken:



Die Isolirung des Pinakons kann auf einfache Weise ausgeführt werden, da es sich von den Tropinbasen durch seine Schwierlöslichkeit in Wasser unterscheidet. Die Reduction von Tropinon wurde mit Natriumamalgam in saurer Lösung bewirkt und die mit Alkali übersättigte Lösung mit Aether extrahirt; nachdem das ψ -Tropin möglichst vollständig aus der ätherischen Lösung auskrystallisiert und abgesaugt war, wurde der Aether abdestillirt. Versetzte man dann das in geringer Menge zurückbleibende, nicht krystallisirende Basengemisch mit etwa dem halben Volumen Wasser, so löste es sich nach und nach darin auf, und es schied sich zu gleicher Zeit das Pinakon in feinen Nadelchen aus. Die Ausbeute betrug zu Folge einer Mittheilung der Chemischen Fabrik E. Merck in der Regel 0.6 pCt. (auf Tropin als Ausgangsmaterial berechnet).

Zur völligen Reinigung empfiehlt es sich, das Pinakon aus alkoholischer Lösung mit Wasser auszufällen und es aus Alkohol oder Ligroin umzukrystallisiren. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser ausserordentlich schwer löslich und scheidet sich daraus in flimmernden mikroskopischen Krystallblättchen von quadratischem Umriss ab. In Alkohol ist der Körper in der Siedehitze leicht, ziemlich leicht auch in der Kälte löslich; er krystallisiert daraus in glasglänzenden, vierseitigen, mitunter würfelähnlichen Täfelchen und gerade abgestumpften, langen Prismen. In Aether ist das Pinakon ziemlich leicht, in Benzol leicht, in Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroin in der Kälte ziemlich schwer, bei Siedetemperatur leicht löslich. Es schmilzt scharf bei 188°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 68.57, H 10.00, N 10.00.
Gef. » 68.40, 68.28, » 9.99, 9.95, » 10.27.

¹⁾ Diese Berichte 22, 912; 27, 2348. Ann. d. Chem. 292, 1.

²⁾ Diese Berichte 31, 1534.

Die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, dass sich an der Bildung des neuen Reductionsproductes zwei Moleküle Tropinon betheiligt haben und bestätigte somit meine Auffassung von der Constitution der Verbindung.

Ber. M 280.

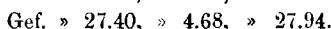
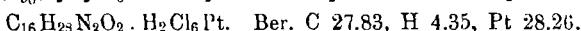
Gef. M (in gefrierendem Benzol) 262 und 274.

Das Tropinpinakon ist sublimirbar und lässt sich unzersetzt destilliren; die Dämpfe der überhitzten Substanz röthen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. — In schwefelsaurer Lösung ist die Verbindung gegen Kaliumpermanganat beständig im Sinne der von Baeyer'schen Reaction. — Aus Silbernitratlösung scheidet sie das Oxyd aus, welches beim Erwärmen nicht reducirt wird.

Bei wiederholten Benzoylirungsversuchen¹⁾, welche ich mit dem Pinakon nach den Methoden ausführte, die sich bei der Ueberführung von ψ -Tropin in Tropacocain bewährt haben, vermochte ich keine Benzoylverbindung zu isoliren. Das Tropinpinakon verhält sich in dieser Hinsicht analog dem Campherpinakon (und dem Amylenhydrat), das nach den Versuchen von Beckmann²⁾ eine auffallende Indifferenz gegen Reagentien zeigt, welche sonst mit alkoholischem Hydroxyl leicht reagiren (z. B. Essigsäureanhydrid).

Das Pinakon ist eine starke zweisäurige Base und bildet wohlcharakterisirte Salze. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich; es giebt mit Quecksilberchlorid sofort einen krystallinisch-flockigen Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, in heissem Wasser schwer, in Salzsäure viel leichter löslich; aus der warmen Lösung krystallisiert derselbe in glänzenden, dünnen Nadeln und Stäbchen.

Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer, auch in heissem schwer löslich und krystallisiert aus viel siedendem Wasser in feinen, glänzenden Prismen, bei langsamer Ausscheidung in vierseitigen Täfelchen. Das Salz enthält zwei Moleküle Krallwasser und schmilzt bei 275° unter Zersetzung.



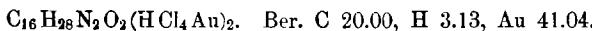
Das goldchlorwasserstoffsaure Tropinpinakon wurde aus Wasser umkrystallisiert, worin es in der Wärme leicht, bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich ist, und in Form von feder-

¹⁾ Diese Versuche mussten mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführt werden.

²⁾ Ann. d. Chem. 292, 5.

³⁾ Mehrere hier mitgetheilte Analysen von Salzen des Pinakons sind im Laboratorium der Chemischen Fabrik E. Merck ausgeführt worden.

fahnenartig gruppirten Nadeln erhalten. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 228—229°.



Gef. » 20.06, » 3.47, » 40.84, 41.07.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser ebenso wie in Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Es fällt in flimmernden, oblongen Krystallblättchen aus, die sich erst über 300° zersetzen.



269. Edgar Wedekind: Zur Kenntniss des Dimethyl- β -Naphthols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das sogenannte Dimethylnaphthol ist durch die Arbeiten der italienischen Forscher Cannizzaro, Carnelutti, Andreucci u. A. in die Chemie des Naphtalins eingeführt worden, und zwar durch Abbau des Santonins und seiner Umwandlungsproducte; es diente als wichtiges Beweismittel für die Constitutionsformeln dieser merkwürdigen Klasse von Körpern.

Durch eine gefällige Sendung der Santoninfabriken »Iwanoff und Sawinkoff« in Tschimkent (Turkestan) in den Stand gesetzt, das Dimethylnaphthol zu gewinnen, hielt ich es für interessant, die Reactionsgrenzen dieses bisher wenig studirten Körpers, der in einem Benzolkern eine Hydroxylgruppe und zwei »Methyle« enthält, kennen zu lernen.

Zuvor seien die zur Isolirung des Dimethylnaphthols führenden Wege kurz charakterisiert: die ältere, unbequemere Methode besteht darin, dass das Santonin mittels Jodwasserstoff und rothem Phosphor zu santoniger Säure¹⁾ reducirt wird und diese durch Erhitzen mit Baryhydrat oberhalb 360° unter Abspaltung von Wasserstoff und Propionsäure in Dimethylnaphthol verwandelt wird. Die zweite Methode, die den Vorzug hat, ohne das lästige Reductionsverfahren mit Jodwasserstoff und Phosphor auszukommen, erscheint zwar complicirter, führt aber sicher und mit fast quantitativen Ausbeuten zum Ziel.

Dieselbe ist von Cannizzaro²⁾ und Carnelutti angegeben und beruht auf der Umlagerung des Santonins in Desmotroposantonin,

¹⁾ Diese Berichte 12, 1574.

²⁾ Gazz. chim. Ital. 23, II, 481; vergl. auch diese Berichte 26, 1373 ff.