

Weitere Versuche werden hoffentlich die Natur dieser Verbindungen aufklären.

β -Naphthochinon-para- und Orthotoluidid.

Wie ich schon früher erwähnte, reagiren die Toluidine auf das β -Chinon genau so wie Anilin. Man erhält die entsprechenden Toluidinverbindungen und auch hier entstehen bei längerer Einwirkung Verbindungen mit 2 Toluidinresten.

Die *p*-Toluidinverbindung ist im Aeusseren nicht von der Anilinverbindung zu unterscheiden, schmilzt aber etwas höher und scheint etwas leichter löslich zu sein. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlösliche Niederschläge. Der Aethyläther gleicht dem Aether des Anilids, schmilzt aber höher, bei 132—133°.

Gegen Essigsäure verhält sich das Toluidid wie das Anilid; ebenso gegen salpetrige Säure. Bei Gegenwart von Alkohol entsteht die weisse Verbindung, welche hier schöne, glänzende Täfelchen bildet, die leicht in die rothe Verbindung übergehen. Letztere krystallisirt aus Essigsäure in langen rothen Nadeln, welche bei 240—245° unter Aufschäumen schmelzen. Gegen Natronlauge und gegen reducirende Mittel verhält sie sich wie die Anilinverbindung. Das blaue Reduktionsprodukt ist etwas leichter löslich und giebt eine Acetylverbindung, welche bei 190—191° schmilzt, und ein Oxydationsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 260—265° liegt.

Ganz analog ist das Verhalten des *o*-Toluids; die NO-Verbindung ist etwas leichter löslich und bildet nicht die schönen, langen Nadeln und das Reduktionsprodukt ist nicht schön blau, sondern schmutzig violett, verhält sich aber genau wie die entsprechende Para-Verbindung.

Diese Derivate werden jetzt von Herrn Brauns untersucht und werde ich demnächst darüber das Nähere mittheilen.

56. G. Merling: Ueber Tropin.

Zweite Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

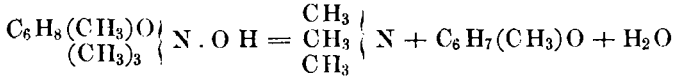
(Eingegangen am 15. Februar.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich Versuche beschrieben, welche angestellt waren, um durch Anwendung von A. W. Hofmann's Methode²⁾ Aufschluss über die Constitution des Tropins zu gewinnen. Ich er-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1829.

²⁾ Diese Berichte XIV, 494, 659, 705.

hielt durch Destillation des Dimethyltropinoxyhydrats Trimethylamin und wenig eines zur weiteren Untersuchung nicht ausreichenden indifferenten Oeles und glaubte eine einfache Spaltung nach der Gleichung



annehmen zu dürfen.

Eine Wiederholung dieses Versuches mit mehr Material lehrte, dass die Zersetzung viel complicirter ist. Trotzdem ich von 40 g Tropin ausgegangen war, lieferte die Destillation des Dimethyltropinoxyhydrats nur etwa 1 g des indifferenten Oeles. Gegen Ende der Destillation gingen beträchtliche Mengen brauner, harziger Substanzen über, während in der Retorte ziemlich viel poröse Kohle zurückblieb. Trimethylamin trat während der ganzen Dauer der Operation, namentlich zu Anfang, in reichlicher Menge auf. Aus den harzigen Destillationsprodukten konnte ich eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen öligen Base isoliren, die vermuthlich mit Methyltropin isomer ist. Ihr Platinsalz gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
18 C	216	30.03	30.95 pCt.
36 H	36	5.00	5.07 »
2 N	28.1	3.91	— »
2 O	32	4.45	— »
6 Cl	212.7	29.57	— »
Pt	194.5	27.04	27.92 »
(C ₉ H ₁₇ NO, HCl) ₂ , PtCl ₄	719.3	100.00 pCt.	

Die Base selbst unterscheidet sich durch ihre Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit in Wasser vom Methyltropin. Auch mit Ladenburg's β -Methyltropin¹⁾ kann sie nicht identisch sein, da dieses ein leicht lösliches Platinsalz bildet, während das meiner Base sehr schwer löslich ist.

Das indifferente Oel destillirte nach dem Entwässern zwischen 110° und 180°, unter Zurücklassung von brauner, zäher Substanz. Die Analyse verschiedener Fraktionen erwies, dass ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Körper vorlag.

Siedepunkt	110 bis 120°	120 bis 130°	130 bis 180°
C	86.17	87.88	79.00 pCt.
H	9.18	9.04	9.30 »
O	4.65	3.08	11.70 »
	100.00	100.00	100.00 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2131 und 2404.

Bringt man in allen 3 Fällen den Sauerstoff mit der zur Wasserbildung erforderlichen Menge Wasserstoff in Abrechnung, so ergeben sich für die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs Werthe, welche mit den für C_7H_8 berechneten nahezu übereinstimmen.

7C	84	91.30	90.85	90.99	90.80 pCt.
8H	8	8.70	9.15	9.01	9.20 »
C_7H_8	92	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

Die gleiche Zusammensetzung hat Ladenburg¹⁾ für den beim Erhitzen von Dimethyltropiniodid mit Kalilauge auftretenden Kohlenwasserstoff nachgewiesen.

Ich beabsichtige nicht, das Studium der durch Einwirkung von Jodmethyl auf Tropin erhaltenen Körper in obiger Richtung weiter auszudehnen, da Ladenburg²⁾ inzwischen denselben Gegenstand mit besserem Erfolg in Angriff genommen hat.

Ueber die mir bei dieser Gelegenheit von Ladenburg gemachten Vorwürfe darf ich wohl im Hinblick auf das von meinem früheren Lehrer, Hrn. Prof. Kraut, hierüber Gesagte (diese Berichte XIV, 2674) hinweggehen. Selbstverständlich halte ich mich für berechtigt, die Untersuchung des Tropins nach anderen Richtungen fortzusetzen. So habe ich in letzter Zeit hauptsächlich das Verhalten des Tropins gegen verschiedene Oxydationsmittel studirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Bei Oxydation von Tropin mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung entsteht unter Abspaltung von 1 Atom Kohlenstoff als Kohlensäure eine Base, welche sich durch die Fähigkeit, bei Einwirkung von salpetriger Säure eine Nitroverbindung³⁾ zu bilden und beim Behandeln mit Jodmethyl Tropin zu regeneriren, als secundäre Base charakterisirt. Ich will dieselbe Tropigenin nennen.

Bei Darstellung dieser Base muss ein Ueberschuss des Oxydationsmittels vermieden werden, da überschüssiges übermangansaaures Kali Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak erzeugt.

Das Platinsalz des Tropigenins scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten seiner wässrigen Lösung neben Schwefelsäure in grossen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2129.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2126.

³⁾ Die Nitroverbindung wurde durch Zerlegung des salzsauren Salzes der neuen Base mit der berechneten Menge salpetrigsauren Silberoxyds und Verdampfen des Filtrats als farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystallmasse gewonnen. Aus der weingeistigen Lösung wird sie durch Aether als farbloses, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver gefällt, welches auf angesäuerte Jodkaliumstärkelösung nicht reagirt, dagegen die Liebermannsche Reaktion der Nitrosokörper zeigt und sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzt.

Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Sie sind in der Regel wasserfrei und bilden dann dunkelorange-farbene, in Wasser sehr leicht, in Weingeist nicht lösliche Tafeln; bisweilen schossen auch wasserhaltige, orangegelbe Krystalle an, welche an der Luft oder neben Schwefelsäure verwitterten. Nachstehende Analysen beziehen sich auf, bei 100 bis 110° getrocknete Salze verschiedener Darstellung.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			1.	2.	3.	
14 C	68	25.33	25.71	25.63	—	»
28 H	28	4.22	4.51	4.42	—	»
2 N	28.1	4.24	—	—	—	»
2 O	32	4.82	—	—	—	»
6 Cl	212.7	32.07	—	—	—	»
Pt	194.5	29.32	29.23	29.23	29.40	»

(C₇H₁₃NO, HCl₂, PtCl₄ 663.3 100.00 pCt.

1) einmal, 2) wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, 3) durch Weingeist gefällt. — Das gewässerte Salz verlor neben Schwefelsäure 2.73 pCt. H₂O (Rechn. für 1 Mol. H₂O : 2.64) und hielt dann 29.45 pCt. Pt.

Sowohl das salzsaure, wie das jodwasserstoffsäure Salz des Tropigenins erwiesen sich als krystallisirbar. Letzteres ergab 49.21 pCt. J; Rechn. für C₇H₁₃NO, HJ : 49.80.

Freie Base. Aus den mit Kali oder Natronlauge übersättigten Lösungen ihrer Salze lässt sich die Base weder durch Destillation, noch durch Ausschütteln mit Chloroform oder Aether gewinnen. Wird dagegen die salzsaure Lösung mit der berechneten Menge Silberoxyd¹⁾ digerirt und vom Chlorsilber abfiltrirt, so resultirt eine farblose, sehr stark alkalisch reagirende Lösung der freien Base, welche ein wenig Chlorsilber gelöst enthält und durch Destillation im luftverdünnten Raume, unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes, von sämmtlichem Wasser befreit wurde. Die Base blieb als feste, durch metallisches Silber geschwärzte Masse in der Retorte zurück. Sie sublimirte schon bei längerem Erhitzen auf 100° im Vacuum langsam in farblosen, harten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 161°, also um hundert Grad höher als der des Tropins liegt. Dass bei der Sublimation keine Zersetzung stattfindet, wurde durch Umwandlung des Sublimats und des rückbleibenden Antheils in Goldsalz und Analyse des letzteren erwiesen. (Siehe unten.)

Tropigenin ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwieriger löslich; an der Luft zieht es mit Begierde Kohlensäure an.

¹⁾ Ueberschuss an Silberoxyd ist zu vermeiden, da dieses von der freien Base in erheblicher Menge gelöst wird.

Kohlensäure, in die ätherweingeistige Lösung geleitet, erzeugt sofort einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aetherweingeist Zahlen gab, die annähernd mit den für $2(C_7H_{13}NO)$, CO_2 berechneten übereinstimmen. Gef. 59.40 pCt. C; 9.39 pCt. H. Rechn. 60.40 pCt. C; 8.72 pCt. H.

Tropigeningoldchlorid krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in schönen, goldgelben Blättchen oder Körnern, welche in kaltem Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich sind. Die Analyse der neben Schwefelsäure getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen:

		Berechnet	Gefunden			
			1.	2.	3.	
7C	84	18.01	18.35	—	—	pCt.
14H	14	3.00	3.23	—	—	»
N	14	3.00	—	—	—	»
O	16	3.43	—	—	—	»
4Cl	141.8	30.40	—	—	—	»
Au	196.7	42.16	42.31	42.08	42.04	»

$(C_7H_{13}NO, HCl)$, $AuCl_3$ 466.5 100.00.

1) einmal aus Wasser umkrystallisirt, 2) Goldsalz der sublimirten Base, 3) Goldsalz aus dem bei partieller Sublimation rückbleibenden Theil der Base, beide durch Umkrystallisiren gereinigt.

Verhalten des Tropigenius gegen Jodmethyl. Während Jodmethyl sich mit Tropin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Wärmeentwicklung vereinigt, ist es auf die neue Base selbst in der Hitze scheinbar ohne Einwirkung. Kocht man dagegen, nach Zusatz von absolutem Alkohol, einige Zeit, so scheiden sich farblose, glänzende Würfel aus, welche Eigenschaften und Zusammensetzung des Methyltropiniodids besitzen.

Berechnet für		Gefunden
$C_8H_{15}NO, CH_2J_2$		
J	44.87	44.67 pCt.

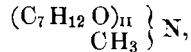
Aether erzeugte in der weingeistigen Mutterlauge einen weissen, pulvrigen Niederschlag, welcher sich in absolutem Alkohol bis auf einen Rest des Methyltropiniodids löste und vermuthlich identisch ist mit jodwasserstoffsäurem Tropigenin. Zur Analyse reichte derselbe nicht aus.

Aus dem ätherischen Filtrat krystallisirte beim Stehen in der Kälte eine reichliche Menge jodwasserstoffsäures Tropin in schönen, farblosen Blättchen. Die Jodbestimmung ergab:

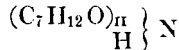
Berechnet für		Gefunden
$C_8H_{15}NO, HJ$		
J	47.21	47.64 pCt.

Zur weiteren Identificirung wurde die Verbindung mittelst Chlorsilbers in salzsaures Salz und dieses in Platindoppelsalz übergeführt, welches die charakteristischen Formen des Tropinplatinchlorids zeigte. Eine Platinbestimmung mit 0.1534 g Substanz ergab 27.44 pCt. Platin; Rechn. 28.12.

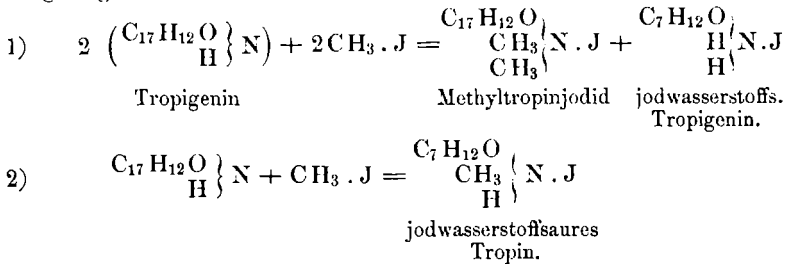
Ertheilt man mit Ladenburg¹⁾ dem Tropin die Formel



so kommt der durch Oxydation erhaltenen Base die Formel



zu, welche dem Verhalten gegen Jodmethyl in einfacher Weise Rechnung trägt.



Von beiden Processen herrscht der letztere bei Weitem vor.

So interessant die mitgetheilten Beobachtungen an und für sich sind, vor Allem die Loslösung eines in directer Verbindung mit Stickstoff stehenden Kohlenstoffatoms durch Oxydation, so haben sie unsere Kenntniss von der chemischen Constitution des Tropins doch nur wenig gefördert; sie enthalten die Bestätigung der früher schon auf anderem Wege gemachten Erfahrung, dass im Tropin ein Atom Kohlenstoff als Methyl, im Sinne der oben angeführten Formel enthalten ist.

Der Frage nach der Constitution des Tropins bin ich wesentlich näher getreten durch Beobachtungen, welche bei Oxydation dieser Base mit Chromsäure gemacht wurden. Obgleich die Untersuchung noch nicht weit gediehen, bin ich doch schon im Stande, folgendes darüber mitzutheilen: Tropin liefert bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit Chromsäure, ohne Abspaltung von Kohlensäure, eine wohlcharakterisirte zweibasische Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4 = (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}) \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$, welche bei 220—240° 1 Mol.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2131.

Kohlensäure abspaltet und sich sowohl mit Basen, als auch mit Säuren zu verbinden vermag. Die salzsaure Verbindung vereinigt sich mit Platinchlorid und Goldchlorid zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

Von Salzen wurden dargestellt das Baryumsalz, Bleisalz, Kupfersalz, Zinksalz und Silbersalz. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und zum Theil unkrystallisirbar. Das Silbersalz ist äusserst leicht zersetzlich; gelindes Erwärmen seiner wässrigen Lösung bewirkt sofort die Bildung eines Silberspiegels. Durch Weingeist wird es aus wässriger Lösung als weisser, flockiger, allmählig körnig werdender Niederschlag gefällt.

Die trockene Destillation der Säure mit Kalk liefert eine ölige, in Wasser lösliche Base (vielleicht identisch oder isomer mit Methylpiperidin?), welche ein krystallisirbares, leicht lösliches Platinsalz bildet. Daneben entstehen kleine Mengen von Ammoniak.

Von dem Studium dieser Base, mit dem ich soeben beschäftigt bin, erwarte ich weitere Aufschlüsse über die Constitution des Tropins.

57. W. Roser: Zur Kenntniss der Terebinsäure.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

In Verfolg eines von Professor Fittig gegebenen Gedankengangs liess ich auf Terebinsäureäther Natrium einwirken, um aus einer Natriumverbindung, deren Entstehung man nach den von Brecht¹⁾ mit Isocaprolacton, dem Spaltungsprodukt der Terebinsäure, gemachten Beobachtungen erwarten konnte, durch Behandlung mit Alkylhalogenen zu Homologen der Terebinsäure zu gelangen; der Reaktionsverlauf ist jedoch ein anderer²⁾.

Natrium reagirt mit Terebinsäureäther, $C_9H_{14}O_4$, (Siedep. 273 bis 276) unter Wasserstoffentwicklung; das aus wasserfreiem Aether in

¹⁾ J. Brecht, Ann. Chem. 208, 58.

²⁾ Die Terebinsäure wurde nach den Angaben von B. Mielck (Ann. 180, 45) dargestellt unter Benutzung der von Brecht angegebenen Verbesserung, welche in der Entfernung der Oxalsäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure besteht. Aus den Mutterlaugen der Terebinsäure gelang es mir zwei Säuren darzustellen. Die eine $n(C_3O_2H_4)$ ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, schmilzt bei 96° , krystallisirt in weichen dünnen Blättern und giebt gut charakterisirte Salze, die zweite $n(C_5O_2H_6)$ krystallisirt sehr schön in grossen Tafeln aus Wasser, in welchem sie schwer löslich ist; sie schmilzt bei 206° .