

200. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. April.)

1. Oxydation des Tropilens.

Tropilen wird durch Salpetersäure, selbst durch concentrirte Säure, in der Kälte nicht angegriffen. Beim Erwärmen entsteht aber plötzlich eine sehr heftige Reaction, die auch durch starke Kühlung nicht immer zu mässigen ist und häufig ein verharztes Produkt liefert. Zur Isolirung der bei dieser Reaction entstehenden Produkte wurde in folgender Weise verfahren: Tropilen wurde in Portionen von 0,5 g mit 3—3,5 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,38 versetzt, und die Mischung über freiem Feuer ganz gelinde erwärmt. Sobald die Reaction begann, wurde durch kaltes Wasser stark gekühlt, dann wieder erwärmt und gekühlt u. s. f., bis die Reaction beendet war, d. h., bis selbst beim Erwärmen keine rothen Dämpfe mehr entweichen.

Die Produkte von etwa 25 solchen Operationen wurden vereinigt und unter häufigem Zusatz von Wasser verdampft, bis alle Salpetersäure verschwunden war.

Da durch vorläufige Versuche die Anwesenheit von Oxalsäure neben einer anderen kohlenstoffreicheren Säure festgestellt war, so wurde der Verdampfungsrückstand nach Auflösung in Wasser mit reinem kohlen-saurem Kalk erwärmt bis zum Verschwinden der sauren Reaction, und dann von Calciumcarbonat und Calciumoxalat filtrirt. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom entstandenen Gyps filtrirt und die saure Lösung sehr häufig mit grösseren Mengen von Aether ausgeschüttelt. Diese Lösung hinterliess nach Destillation des Aethers eine krystallinische, aber noch schwach gelblich gefärbte Säure, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Durch das Umkrystallisiren erniedrigte sich der Schmelzpunkt, der anfangs zwischen 150° und 160° gefunden wurde. Er ward bei einem Präparat schliesslich bei 147°—148°, bei einem Präparat einer zweiten Darstellung bei 143° gefunden. Beide Präparate gaben aber bei der Analyse dieselben Zahlen.

	I.	II.
C	49.32	49.18 pCt.
H	6.8	6.64 »

Diese Zahlen stimmen auf die Formel der Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$, welche verlangt:

C	49.29 pCt.
H	6.84 »

Die Formel $C_6H_{10}O_4$ wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt. Man erhält dasselbe aus dem Ammoniak- oder Calciumsalz der Säure durch Fällung mit Silbernitrat als weissen in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Derselbe ergab nach dem Trocknen:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_8Ag_2O_4$
Ag	59.58	59.91 pCt.

Was nun die Constitution dieser Adipinsäure betrifft, so steht die Säure in ihren Eigenschaften der normalen Adipinsäure von Arppe¹⁾ und von Wislicenus²⁾ am nächsten. Doch werde ich mich über Identität resp. Verschiedenheit erst aussprechen nach beendeter Messung des Ammoniaksalzes, da dieses für die normale Adipinsäure charakteristisch ist. Bis dahin behalte ich mir auch die aus diesen Thatsachen für die Constitution des Tropilens sich ergebenden Folgerungen vor.

Einwirkung von Brom auf Tropidin.

Die interessanten Resultate, welche A. W. Hofmann³⁾ und Schotten⁴⁾ bei der Einwirkung von Brom auf Piperidin erlangt haben, veranlassten mich, auch die Wirkung des Broms auf Tropidin zu studiren.

Trocknes bromwasserstoffsäures Tropidin wurde in Mengen von etwa 2 g mit 7—8 g Brom in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 170—180° erhitzt. Das Brom war dann vollständig verschwunden. Beim Oeffnen der Röhren entwichen Ströme von Bromwasserstoff, der Rückstand bildete eine zähe, dunkle Masse. Zur Reinigung wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei zunächst ein Oel übergieng und später ein farbloser, krystallinischer Körper. Sie wurden getrennt aufgefangen.

Das Oel war schwerer als Wasser, darin unlöslich und hatte einen angenehmen, ätherischen Geruch. Es wurde nach dem Trocknen der Destillation unterworfen, wobei eine kleine Menge zwischen 130° und 135° übergieng, während dann das Thermometer rasch stieg und im Kolben ein alsbald krystallinisch erstarrender Rückstand blieb, der offenbar identisch ist mit dem direkt gewonnenen krystallinischen Produkt.

Das bei 130—135° siedende Oel erinnerte durch Siedepunkt und Geruch an Aethylenbromür, und ich habe diese Vermuthung durch eine Analyse zu bestätigen gesucht.

¹⁾ Jahresbericht 1864, 377.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 220.

³⁾ Diese Berichte XII, 984.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 421.

Es wurden dabei folgende Resultate erlangt:

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4Br_2$
C	13.20	12.76 pCt.
H	2.19	2.12 »
Br	—	85.10 »

Es kann daher nicht bezweifelt werden, dass hier wirklich Aethylenbromür vorlag.

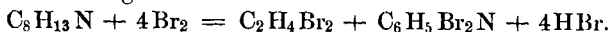
Der oben erwähnte krystallinische Körper erinnerte in seinen Eigenschaften frappant an das von Hofmann entdeckte Dibrompyridin. Er hat auch denselben oder wenigstens fast denselben Schmelzpunkt, nämlich 108° . Wie jenes löst er sich in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser in farblosen Nadeln wieder ausgefällt. Die salzsaure Lösung giebt durch Zusatz von Platinchlorid entweder sofort oder nach dem Verdunsten ein in schönen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz. Der krystallinische Körper sublimirt ausserordentlich leicht in farblosen Nadeln, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr leicht löslich aber in Aether.

Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, die auf ein Dibrommethylpyridin stimmen.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_5Br_2N$
C	28.96	28.68 pCt.
H	2.30	2.00 »
N	5.32	5.5 »

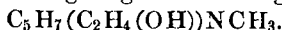
Es kann nicht bezweifelt werden, dass hier ein dem Dibrompyridin nahestehender Körper gewonnen wurde, dabei darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass die Methylgruppe voraussichtlich an Stickstoff gebunden ist, wie es wenigstens nach meinen früheren Versuchen¹⁾ beim Tropolidin angenommen werden muss.

Die hier beschriebene Zerlegung des Tropolidins lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Das Tropolidin ist daher ein Wasserstoffadditionsprodukt und gleichzeitig Aethylenderivat des vom oben beschriebenen Dibrommethylpyridin sich ableitenden Methylpyridin. Dies findet einen einfachen Ausdruck in folgender Formel: $C_5H_6(C_2H_4)NCH_3$.

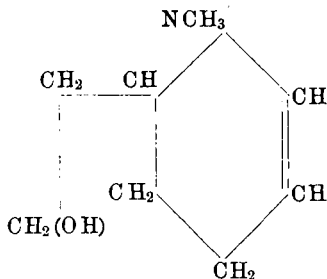
Für das Tropin selbst gelangt man zu folgender Formel:



Sollte es sich bestätigen, was allerdings noch nicht bewiesen ist, dass bei der Oxydation des Tropolens normale Adipinsäure gebildet

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2131. Ich bin damit beschäftigt die Verbindung $C_6H_5Br_2N$ aus Methylpiperidin darzustellen.

wird, so darf man schon jetzt für das Tropin die untenstehende Strukturformel als wahrscheinlich bezeichnen:



201. H. Landolt: Ueber die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 29. April.)

Im Jahre 1880 sind zwei Abhandlungen über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte erschienen; die eine von dem holländischen Physiker Hrn. H. A. Lorentz¹⁾, die andere von Hrn. L. Lorenz²⁾ in Kopenhagen. Auf theoretischem Wege und zwar von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, kommen beide Autoren zu dem übereinstimmenden Resultate, dass jene Relation sich durch die Formel:

$$I. \quad \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \text{const.}$$

ausdrücken lassen muss, worin n den Brechungsindex und d die Dichte der Substanz bezeichnet. Hr. L. Lorenz, welcher die betreffenden Arbeiten bereits in den Jahren 1869 und 1875 in dänischer Sprache publicirte, hat die Formel durch eine Reihe von Beobachtungen bestätigt, und ebenso ist durch spätere Versuche von Hrn. K. Prytz³⁾ die Gültigkeit derselben dargethan worden.

Die bisherigen Untersuchungen über die genannte Beziehung hatten bekanntlich ergeben, dass die aus der Emissionstheorie des Lichtes abgeleitete Formel $\frac{n^2 - 1}{d} = \text{const.}$ mit den Beobachtungen durchaus nicht im Einklange steht, dass dagegen der empirische Ausdruck:

¹⁾ H. A. Lorentz, Wied. Ann. der Phys. u. Chem. 9, 641 (1880).

²⁾ L. Lorenz, ebendasselbst 11, 70 (1880).

³⁾ K. Prytz, ebendasselbst 11, 104 (1880).