

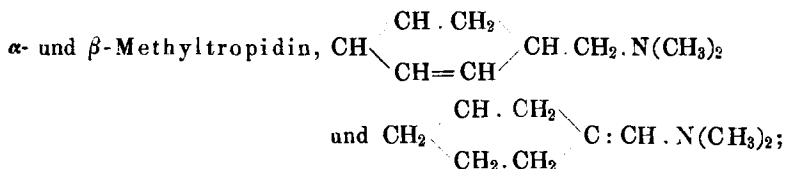
459. J. F. Eykman: Refractometrisches.

(Eingegangen am 5. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

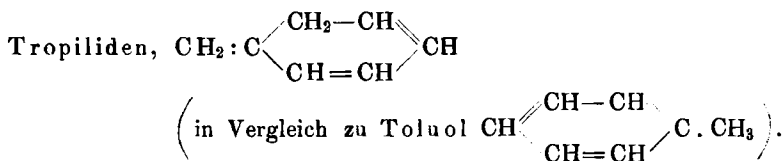
Im Anschluss an frühere refractometrische Bestimmungen habe ich von einer ziemlich grossen Anzahl Körper eine optische Prüfung vorgenommen, deren Ergebnisse ich mir erlaube, des umfangreichen Zahlenmaterials wegen, fragmentarisch zur Mittheilung zu bringen.

I. Merling'sche Präparate.

In seinen sehr interessanten Mittheilungen über »das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff« (Ann. d. Chem. 264, 310) und über »Tropin« (diese Berichte XXIV, 3108) sind von Merling einige Isomeren beschrieben worden, welche nach den vom genannten Forscher gegebenen Constitutionsformeln sich durch die verschiedene Stellung einer Doppelbindung unterscheiden:



zwei Diallyle, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ (Sdp. 60°)
und $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ (? Sdp. 80);



Mit Rücksicht auf die früher von mir gefundenen grossen Differenzen in den optischen Constanten bei mehreren aromatischen Propenylderivaten (Anethol, Isafrol, Iseugenol, Isapiol u. s. w) und deren Isomeren (Methylchavicol, Safrol, Eugenol, Apiol u. s. w.)¹⁾, schien es mir erwünscht, auch obengenannte Körperpaare in dieser Hinsicht zu prüfen. Auch die Tropinderivate boten für die optische

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 885; XXII, 3172 u. 2736. Rec. d. trav. chim. d. Pays.-Bas. 1885, IV, I.

Prüfung besonderes Interesse wegen der doppelten Ringbindung, welche nach den neueren Formeln (Liebermann, Merling) darin enthalten ist.

Auf meine Bitte hatte Hr. Dr. Merling die Freundlichkeit, mir nicht nur obengenannte, sondern auch verschiedene andere Körper, welche in seinen oben citirten Arbeiten zur Untersuchung kamen (Piperidin-, Pyrrolidin-, Pipecolinderivate, Allylcarbinamine u. s. w.), für die optische Prüfung zu überlassen, und sei es mir gestattet, dafür auch an dieser Stelle meinen lebhaften Dank auszusprechen. —

Die Präparate kamen, weil die kleinen Mengen (1—3 g) eine specielle Reinheitscontrolle bezw. Reinigung wohl kaum gestatteten, ohne Weiteres zur Verwendung; nur in ein paar Fällen, wo in Folge des Aufbewahrens das Präparat eine gelb- bis bräunliche Färbung angenommen hatte, wurde eine Destillation in luftverdünntem Raume vorgenommen. Das Piperidin wurde jedoch aus einem Kahlbaumschen Präparate durch fractionirte Destillation über Aetzkali völlig rein gewonnen, Ecgonin, Tropin und Pseudotropin (Merck) in schön krystallisirtem Zustande verwendet.

Die Resultate finden sich in nachstehender Tabelle:

Col. I enthält die Dichten, Temperatur und Mol.-Volum.

Col. II, III und V enthält die Brechungsindices für H_α , H_β und A, nebst den daraus nach der n- und n^2 -Formel berechneten Molecularrefractionen.

Col. IV enthält die Dispersion $H_\beta - H_\alpha$ und die Moleculardispersionen ($H_\beta - H_\alpha$) MV.

Col. VI enthält die mittels der üblichen Constanten für die A- und A^2 -Formel berechneten Molecularrefractionen. Dabei sind für N die gewöhnlichen Werthe, 5.35 resp. 2.87, benutzt, falls derselbe an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden war. Bei Piperidin, Dimethylpyrrolidin und Butalylmethylcarbinamin, deren Stickstoff theilweise durch Wasserstoff gesättigt ist, wurden um ca. 10 pCt. niedrigere Werthe (5 resp. 2.68) in Rechnung gebracht. Diese letzteren Substanzen ergaben nämlich für die Atomrefraction des Stickstoffs 4.93 — 5.04 (A-Formel), während alle übrigen Körper der Formel $C_6H_{13}N$, $C_7H_{15}N$ und $C_8H_{17}N$ (mit an drei Kohlenstoffatome gebundenem Stickstoff) die Werthe 5.27 — 5.62 ergaben. Uebrigens sei angeführt, dass die zu ziehenden Schlüsse hierdurch keineswegs berührt werden, und dass dabei im Folgenden nur die einfacheren Grössen, (A — 1)M, der Kürze wegen Berücksichtigung finden werden.

Dichte $t^{\circ}/4^{\circ}$	N_{β}	N_{α}	$N_{\beta} - N_{\alpha}$	N_A	Mol.- Refraction berechnet mittels Constante
Temperatur	$(\beta-1)MV$	$(\alpha-1)MV$	$(\beta-\alpha)MV$	$(A-1)MV$	
Mol.-Volum.	$\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}MV$	$\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}MV$	$(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2} - \frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2})MV$	$\frac{A^2-1}{A^2+2}MV$	

C₅H₁₁N (M. G. = 85.)Piperidin, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{NH}$.

0.8603	1.45912	1.45025	0.00887	1.43945	
20.6°	45.36	44.49	0.87	43.42	43.49
98.80	27.02	26.57	0.45	26.01	26.05

C₆H₁₃N (M. G. = 99.)1. Methylpiperidin, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_3$.

0.8230	1.44845	1.43928	0.00917	1.42812	
12.2°	53.94	52.84	1.10	51.50	51.28
120.29	32.23	31.66	0.57	30.96	30.71

2. Methyl- α -Methylpyrrolidin, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_3$.

0.8074	1.43745	1.42862	0.00883	1.41787	
10.2°	53.64	52.55	1.09	51.24	51.28
122.61	32.15	31.59	0.56	30.89	30.71

3. α_1 (2.5) Dimethylpyrrolidin (Tafel), $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{NH}$.

0.8185	1.43990	1.43155	0.00835	1.42139	
12.3°	53.21	52.20	1.01	50.97	50.93
120.95	31.87	31.34	0.53	30.70	30.52

4. Butallylmethylcarbinamin, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$.

0.7852	1.44135	1.43184	0.00951	1.42027	
12.6°	55.65	54.45	1.20	52.99	52.93
126.08	33.32	32.69	0.63	31.92	32.11

C₇H₁₅N (M. G. = 113.)1. Methyl- α -pipercolin, $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_3$.

a) Aus Pentallylcarbindimethylamin.

0.8288	1.45110	1.44198	0.00912	1.43068	
11.3°	61.50	60.26	1.24	58.74	58.72
136.33	36.72	36.07	0.65	35.28	35.18

b) Aus Ladenburg's Pipercolin.

0.8345	1.45331	1.44411	0.00920	1.43290	
7.4°	61.38	60.14	1.24	58.62	58.72
135.41	36.62	35.98	0.64	35.18	35.18

2. Methyl- α_1 -Dimethylpyrrolidin, $\left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_3$.

0.8149	1.44218	1.43345	0.00873	1.42282	
9.2°	61.32	60.11	1.21	58.63	58.72
138.67	36.70	36.07	0.63	35.30	35.18

3. Dimethylpiperidin, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

0.7634	1.43118	1.42167	0.00951	1.41010	
14.9°	63.83	62.42	1.41	60.71	60.72
148.03	38.33	37.59	0.74	36.68	36.77

Dichte $t^{0/40}$	N_{β}	N_{α}	$N_{\beta} - N_{\alpha}$	N_A	Mol.- Refraction
Temperatur	$(\beta-1)MV$	$(\alpha-1)MV$	$(\beta-\alpha)MV$	$(A-1)MV$	berechnet
Mol.-Volum.	$\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}MV$	$\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}MV$	$(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2} - \frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2})MV$	$\frac{A^2-1}{A^2+2}MV$	mittels Constante

C₈H₁₇N (M. G. = 127.)1. Pentallylcarbindimethylamin, CH₂:CH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂N(CH₂)₂.

0.7730	1.43758	1.42797	0.00959	1.41627	
12.1°	71.90	70.32	1.58	68.40	68.16
164.30	43.09	42.27	0.82	41.26	41.24

2. Butallylmethylcarbindimethylamin,
CH₂:CH.CH₂.CH₂.CH(CH₂)N(CH₂)₂.

0.7834	1.44027	1.43093	0.00934	1.41956	
11.8°	71.37	69.86	1.51	68.01	68.16
162.11	42.75	41.95	0.80	40.99	41.24

C₉H₁₅N (M. G. = 137.)1. α -Methyltropidin, CH₂< $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$ >CH.CH₂N(CH₂)₂.

0.9046	1.51726	1.50210	0.01516	1.48365	
19°	78.31	76.04	2.27	73.23	72.44
151.4	45.82	44.69	1.13	43.29	43.22

2. β -Methyltropidin, CH₂< $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$ >C:CH.N(CH₂)₂.

0.9291	1.55225	1.53501	0.01724	1.51403	
15.2°/4°	81.43	78.89	2.54	75.79	72.44
147.45	47.13	45.90	1.23	44.39	43.22

C₈H₁₀ (M. G. = 82.)

a) Diallyl. Sdp. 60–61°.

0.7080	1.42423	1.41330	0.01093	1.40000	
11°	49.13	47.87	1.26	46.33	46.06
115.82	29.57	28.90	0.67	28.08	27.96

b) Sdp. 80–83°.

0.7413	1.46878	1.45245	0.01633	1.43257	
11°	51.85	50.05	1.80	47.85	46.06
110.61	30.79	29.87	0.92	28.72	27.96

C₇H₈ (M. G. = 92.)Tropiliden, CH₂:C< $\begin{matrix} \text{CH}-\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$ >CH.

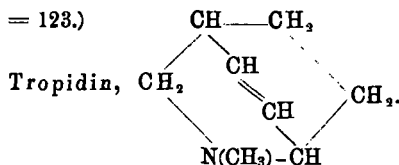
0.8876	1.54124	1.52135	0.01989	1.49714	
18.5°	56.07	54.01	2.06	51.50	50.34
103.6	32.57	31.57	1.00	30.32	29.94

C₇H₁₀⊙ (M. G. = 110.)Tropilen, COH.CH< $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$ >CH₂.

0.9829	1.50307	1.49001	0.01306	1.47411	
19°	56.29	54.83	1.46	53.05	52.21
111.9	33.08	32.36	0.72	31.45	31.50

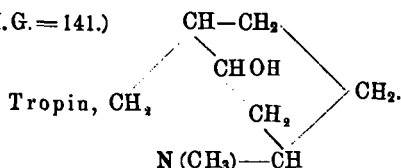
Dichte $t^{\circ}, 4^{\circ}$	N_{β}	N_{α}	$N_{\beta} - N_{\alpha}$	N_A	Mol.-
Temperatur	$(\beta-1)MV$	$(\alpha-1)MV$	$(\beta-\alpha)MV$	$(A-1)MV$	Refraction
Mol.-Volum.	$\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2}MV$	$\frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}MV$	$\left(\frac{\beta^2-1}{\beta^2+2} - \frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+2}\right)MV$	$\frac{A^2-1}{A^2+2}MV$	berechnet
					mittels
					Constante

C₈H₁₃N (M. G. = 123.)



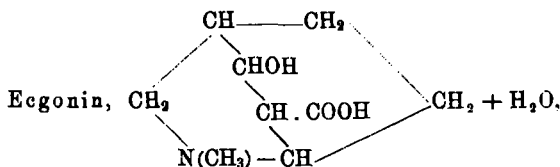
0.9467	1.49930	1.48342	0.01088	1.47518	
19°	64.86	63.45	1.41	61.73	63.00
129.9	38.18	37.45	0.71	36.59	37.16

C₈H₁₅NO (M. G. = 141.)



1.0392	1.49559	1.48686	0.00873	1.47623	
76°	67.24	66.06	1.18	64.62	66.29
135.63	39.01	39.61	0.60	38.29	39.17

C₉H₁₅NO₃ · H₂O (M. G. = 203.)



45.466 procentige wässrige Lösung.

1.1388	1.42270	1.41514	0.00756	1.40594	
Woraus berechnet für Ecgonin					
1.3696	1.56240	1.55188	0.01052	1.53907	
12.3°	83.36	81.80	1.56	79.90	82.44
148.22	48.10	47.35	0.75	46.44	49.05

Pseudotropin (= Oscin Hesse),

a) berechnet auf C₈H₁₅NO (Ladenburg) M. G. = 141.

1.0890	1.46973	1.46162	0.00811	1.45174	
133.9°	60.82	59.77	1.05	58.49	66.29
129.48	36.11	35.65	0.46	34.91	39.17

b) berechnet auf C₈H₁₃NO₂ (Schmidt, Hesse) M. G. = 155.

1.0890	1.46973	1.46162	0.00811	1.45174	
133.9°	66.86	65.70	1.16	64.30	67.0
142.33	39.69	39.19	0.50	38.38	39.42

Dichte $t^0/4^0$	N_β	N_α	$N_\beta - N_\alpha$	N_A	Mol.- Refraction
Temperatur	$(\beta - 1) MV$	$(\alpha - 1) MV$	$(\beta - \alpha) MV$	$(A - 1) MV$	berechnet
Mol.-Volum.	$\frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} MV$	$\frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2} MV$	$\left(\frac{\beta^2 - 1}{\beta^2 + 2} - \frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^2 + 2}\right) MV$	$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 2} MV$	mittels Constante

C₆H₁₀O₂ (M. G. = 114.)

Acetonylacetone.

0.9696	1.43426	1.42604	0.00822	1.41603	
20.8°	51.06	50.09	0.97	48.91	48.64
117.57	30.64	30.13	0.51	29.51	29.36
0.9150	1.40929	1.40152	0.00767	1.39206	
80.4°	50.99	50.03	0.96	48.85	48.64
124.59	30.82	30.31	0.51	29.67	29.36

Betrachten wir zunächst die unter C₅H₁₁N, C₆H₁₃N, C₇H₁₅N und C₈H₁₇N angeführten Homologen, so ergibt der Vergleich zwischen den gefundenen (V) und berechneten (VI) Molecularrefractionen eine sehr befriedigende, in den meisten Fällen sogar vorzügliche Uebereinstimmung, die nicht nur als günstiges Zeugniß für die genügende Reinheit der Präparate gelten darf, sondern auch, in ausnahmsloser Uebereinstimmung mit den von Merling gegebenen Constitutionsformeln, führt zu

einer Ringbindung bei Piperidin, Methylpiperidin, Methyl- α -methylpiperidin, $\alpha\alpha_1$ -Dimethylpyrrolidin, Methyl- α -pipercolin und Methyl- $\alpha\alpha_1$ -dimethylpyrrolidin, und einer Doppelbindung bei Butallylcarbinamin, Dimethylpiperidin, Butallylmethylcarbindimethylamin und Pentallylcarbindimethylamin.

Nur die letzteren Körper ergaben nämlich ein optisches Increment, welches mit dem theoretischen für eine Doppelbindung nahezu identisch war.

Der Brühl'sche Satz, wonach Körper, insofern sie Ringbindungen besitzen, sich optisch als gesättigt verhalten, hat somit auch Giltigkeit, wenn eine einfache Ringschliessung mittelst eines Stickstoffatoms erfolgt, und ermöglicht die optische Prüfung bei Körpern, wie die oben erwähnten, leicht zwischen einer Ring- und Doppelbindung zu unterscheiden. Sie ergibt z. B. in unzweideutiger Weise, dass das Dimethylpiperidin Hoffmann's nicht einen Piperidinring, sondern eine offene Kohlenstoffkette mit Doppelbindung enthält (Butallylcarbindimethylamin), wie dies von Ladenburg vermuthet und von Merling auf chemischem Wege festgestellt wurde.

Ganz parallel mit den Molecularrefractionen gehen die Moleculardispersionen (IV). Auch diese sind höher bei den Isomeren mit Doppelbindung als bei denjenigen mit Ringbindung, und in beiden Reihen

am höchsten, wo der Stickstoff mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen zusammenhängt.

Da nun ferner auch die Molecularvolumina sich bei den Isomeren mit Doppelbindung grösser erweisen als bei denen mit Ringbindung, ganz wie bei den Polymethylenen und Polymethylencarbonsäuren im Vergleich zu den entsprechenden Olefinen und deren Carbonsäuren, so besteht in diesen Fällen, wo Isomerie auf Ring- und Doppelbindung beruht (Sättigungsisomerie), Correlation zwischen Molecularvolum, Molecularrefraction und Moleculardispersion. Es liegt daher ein scharfer Unterschied vor mit den früher untersuchten Allyl- und Propenylbenzolderivaten, wo nicht die Molecularvolumina, sondern ihre reciprocen Werthe, die Dichten, mit Refraction und Dispersion (auch Siedepunkt, Schmelzpunkt u. s. w.) parallel gingen. Letzteres ist nun auch der Fall mit den jetzt untersuchten Präparaten, den beiden Diallylen und Methyltropidinen, sowie Tropiliden in Vergleich zu Toluol¹⁾, deren Isomerie nach den Merling'schen Untersuchungen ebenfalls auf einer verschiedenen Stellung der Doppelbindung beruht. Gefunden wurde:

	d	A	(A-1) MV.	H β -H α	(H β -H α) MV.	
Diallyl (Sdp. 60—61°)	0.7080	$11\frac{1}{4}^0$	1.40000	46.33	0.011	1.26
Diallyl (Sdp. 80—83°)	0.7413	$11\frac{1}{4}^0$	1.43257	47.85	0.016	1.80
Toluol ²⁾	0.8656	$20\frac{3}{4}^0$	1.47101	50.06	0.016	1.69
Tropiliden	0.8876	$18.5\frac{1}{4}^0$	1.49714	51.50	0.020	2.06
α -Methyltropidin . . .	0.9046	$19\frac{1}{4}^0$	1.48365	73.23	0.015	2.27
β -Methyltropidin . . .	0.9291	$15.2\frac{1}{4}^0$	1.51403	75.79	0.017	2.54

Ist das bei circa 60° siedende Diallyl CH₂:CH.CH₂.CH₂.CH:CH₂, so enthält der isomere bei 83° siedende Kohlenwasserstoff die beiden Doppelbindungen wohl benachbart, also CH₂:CH.CH:CH.CH₂.CH₃ oder wegen der sehr grossen Differenzen in den Constanten wahrscheinlicher CH₃.CH:CH.CH:CH.CH₃.³⁾ Das optische Verhalten schliesst jedenfalls einen Kohlenwasserstoff mit dreifacher Bindung (Hexoylene) aus. Merling bewies dies übrigens schon mit Bezug auf das Hecht'sche Hexoylen (Mannihexylen), welches den gleichen Siedepunkt und gleiche Dichte besitzt, indem sein Diallyl (Sdp. 83°) bei der Oxydation nur Kohlensäure und Essigsäure, das Hexoylen dagegen ausserdem normale Buttersäure lieferte.

¹⁾ Ueber andere derartige Fälle, sowie einige Stereoisomere, hoffe ich in der nächsten Mittheilung zu berichten.

²⁾ Nach Brühl. Tabelle von Landolt und Börnstein.

³⁾ Diese Vermuthung hat inzwischen eine Bestätigung erfahren durch die Arbeit von G. Griner, Ann. phys. et chim. 6, 26, 305, wonach das Dipropenyl bei 82—88° siedet und eine Dichte von 0.7390 bei 0° besitzt, während Allylpropenyl bei circa 65—70° siedet.

Wiewohl von Merling schon Versuche zur directen Umwandlung des Diallyls (Sdp. circa 60°) in das höher siedende Isomere angestellt worden sind, wobei es jedoch auf keine Weise gelang, diese Umwandlung zu realisiren, habe ich in Analogie mit den früher beschriebenen Umwandlungen durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auch das Diallyl während eines Tages im Autoclaven auf circa 110° mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali erhitzt. Das Resultat war jedoch ebenfalls negativ; Dichte und Refraction waren vollkommen unverändert geblieben. Ein ähnliches negatives Resultat hatte ich auch früher mit dem Phenylbutylen, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, erhalten. Mehrtägiges Erhitzen mit alkoholischem Kali liess auch diesen Kohlenwasserstoff völlig intact. Es scheint somit, dass eine Verschiebung der Doppelbindung nach einer negativen Gruppe (zu $COOH$, $CH : CH$) nur dann möglich ist, wenn nur ein einziges CH_2 sich zwischen dieser Gruppe und dem doppelgebundenen Kohlenstoffpaar befindet.

Aus den bedeutend höheren optischen Constanten des Tropilidens im Vergleich zu Toluol ist zu schliessen, dass die extracyclische

Doppelbindung $CH \begin{array}{l} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH=CH \end{array} C : CH_2$ einen viel grösseren optischen Effect ausübt, als wenn diese Doppelbindung im Benzolring vorkommt (Toluol), und demzufolge sind auch wohl die Constanten bei β -Methyltropidin, $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH=CH \end{array} C : CHN(CH_3)_2$, höher

als beim α -Methyltropidin, $CH \begin{array}{l} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH=CH \end{array} CH \cdot CH_2N(CH_3)_2$, weil

laut der Merling'schen Formeln eben nur im β -Methyltropidin eine solche extracyclische Doppelbindung anwesend ist.

Bezüglich des Aldehyds, des Ladenburg'schen Tropilens, $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH=CH \end{array} CH \cdot COH$, besteht ebenfalls völlige Uebereinstimmung zwischen den gefundenen optischen Constanten und der Merling'schen Formel. Sie ergeben nur eine einzige Doppelbindung, ohne jedoch über die Stellung derselben etwas Sicheres aussagen zu können.

Was die drei Körper Tropidin, Tropin und Ecgonin anbelangt, so sind bei allen die gefundenen Molecularrefractionen wesentlich niedriger als die berechneten. Würde man daraus die Atomrefraction des Stickstoffs (die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs als constant vorausgesetzt) berechnen, so erhält man anstatt 5.35 (A-Formel)

$$\text{in Tropidin } N = 4.08$$

$$\text{Tropin } N = 3.68$$

$$\text{Ecgonin } N = 2.81$$

Diese Zahlen sind zwar nicht ganz vergleichbar, weil die Bestimmungen beim Tropidin bei gewöhnlicher Temperatur, beim Tropin

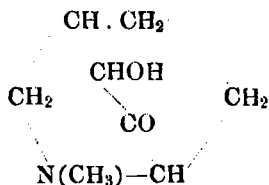
bei 76° und bei Ecgonin in wässriger Lösung stattfanden, allein sie sind gemeinschaftlich niedriger als der theoretische Werth und nähern sich mehr der Atomrefraction des Stickstoffs in den Nitrilen (ca. 4). Da nun die genannten drei Körper nach den neueren Merling'schen Formeln ein ebenfalls gemeinschaftliches Constitutionsverhältniss aufweisen, nämlich eine doppelte Ringbindung, so liegt jede Veranlassung vor, hierauf die niedrige Atomrefraction des Stickstoffs zurückzuführen.

In der Meinung, dass das Pseudotropin die Ladenburg'sche Formel $C_8H_{13}NO$ besass und mit Tropin isomer war, habe ich daher auch diesen Körper, aus der Merck'schen Fabrik stammend und aus *Hyoscyamus niger* dargestellt, optisch untersucht, erhielt jedoch Zahlen, die, wie aus der Tabelle ersichtlich, gar nicht auf diese Formel passten. Die gefundene Abweichung wurde jedoch bald aufgeklärt, als aus den neueren Untersuchungen über das Merck'sche Hyoscin und dessen Spaltungsbasis¹⁾ hervorging, dass diese die Formeln $C_{17}H_{21}NO_4$ resp. $C_8H_{13}NO_3$ besitzen. Auf diese neue Formel $C_8H_{13}NO_2$ berechnet ergibt sich dann nicht bloss eine bessere Uebereinstimmung mit der Theorie, sondern zugleich ein naher Zusammenhang der Constitution des Pseudotropins (= Oscin²⁾ Hesse) mit der des Tropins und Ecgonins. Berechnet man näm-

¹⁾ Merck, Jahresberichte 1892. Hesse, Ann. Chem. 271, 100. Schmidt, Chem. Centralblatt 1891, 2, 704.

²⁾ Aus der *Scopolia Japonica* wurde zuerst von Langgaard (1878) ein mydriatisch wirkendes Alkaloid abgeschieden, welches Scopolein benannt wurde. Einige Jahre später konnte ich ausser diesem Scopolein auch einen Schillerstoff (Scopoletin) und dessen Glucosid (Scopolin) in reinem Zustande abscheiden. Das ganze Verhalten des Scopoleins schien mir darauf hinzuweisen, dass es aus einem Gemenge von Hyoscyamin und Hyoscin bestand. Elementaranalysen lieferten jedoch Zahlen, welche auf die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ (70.58 pCt. C und 7.95 pCt. H) wenig gut passten. Das Alkaloid in toto gab nämlich C = 66 pCt und H = 7.3 pCt., während eine mehr gereinigte kleinere Portion 67.9 pCt C und 7.84 pCt. H lieferte. (Phytochem. Notizen 10. Tokio Daigaku, Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas 1884). Die Untersuchung wurde dann später von E. Schmidt und seinen Schülern wiederholt und auf andere Scopoliaarten ausgedehnt. Je nach der Provenienz des Rohmaterials wurden Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin in wechselnden Mengen abgeschieden und für die Zusammensetzung dieser Alkaloide Zahlen gefunden, welche mit der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ ganz stimmten. — Sowohl bezüglich der Zusammensetzung als des Vorkommens des Atropins waren meine Angaben daher mit diesen Ergebnissen nicht im Einklang. Seitdem sind jedoch Thatsachen bekannt geworden, erstens die leichte Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin durch Erhitzen (Schmidt) und durch verdünnte Alkalien (Will) und zweitens die Zusammensetzung des Hyoscins aus *Hyoscyamus Scopolia* u. s. w. (Hesse, Schmidt) nach der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ (C = 67.3, H = 6.93 pCt.),

lich wie vorher die Atomrefraction des Stickstoffs, so erhält man wieder eine sehr niedere Zahl (2.65 statt 5.35), die, obgleich wieder nicht ganz vergleichbar mit den für Tropin und Ecgonin ermittelten Werthen, weil sie aus Bestimmungen bei sehr hoher Temperatur (134°) abgeleitet wurde, dennoch mit diesen Zahlen im besten Einklang steht. Die optische Prüfung würde somit auch für Pseudotropin (Oscin) zu der Annahme einer stickstoffhaltigen doppelten Ringbindung führen und schliesst jedenfalls, gleich wie beim Tropin und Ecgonin, die Anwesenheit einer Kohlenstoffdoppelbindung aus. Es muss demnach auch eins der Sauerstoffatome (das andere ist als alkoholisches Hydroxyl vertreten¹⁾) mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein, sodass z. B. die Formel



der richtige Ausdruck für das optische Verhalten des Pseudotropins (Oscin) $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ sein würde.

Betreffs des Acetylacetons, welches hier Erwähnung findet, weil es sich unter den mir von Hrn. Dr. Merling zur Verfügung gestellten Präparaten fand, sei schliesslich hervorgehoben, dass die gefundenen Daten völlig auf die Keton- und nicht auf die Oxyallyl-

anstatt wie bisher angenommen nach $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ ($\text{C} = 70.58$, $\text{H} = 7.95$ pCt.), welche die Richtigkeit meiner damaligen Angaben völlig bekräftigen, denn erstens wird dadurch fraglich, worauf auch Schmidt schon hingewiesen hat, ob Atropin überhaupt in der frischen Scopolia wurzel, wie sie von mir untersucht wurde, vorkommt und zweitens sind meine Analysen völlig im Einklang mit der Vermuthung, dass das Langgaard'sche Scopolin wesentlich aus Hyoseyamin ($\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$) und Hyoscin ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$) bestand.

Für die Scopolinbase, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (Merck'sches Hyoscinpräparat) und dessen Spaltungsbasis, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (Merck'sches Pseudotropin) schlägt Schmidt die Namen Scopolamin resp. Scopolin vor. Hesse dagegen behält den Namen Hyoscin bei und ersetzt Pseudotropin durch Oscin, da die neue Formel die Isomerie mit Tropin zum Wegfall bringt und im Benzoylpseudotropin der Coca ein Pseudotropin mit der Ladenburg'schen Formel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ vorliegt. Es sei mir erlaubt, bezüglich des Namens Scopolin hier daran zu erinnern, dass derselbe schon dem von mir aufgefundenen Glucoside (vergl. oben) angehört. Der Name Scopin für die Schmidt'sche Spaltungsbasis wäre daher wohl geeigneter gewesen. Das wahre Pseudotropin, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$, sowie die Lipp'sche mit Tropin isomere und eine Doppelbindung enthaltende Base (diese Berichte XXV, 2197) hoffe ich ebenfalls optisch zu prüfen.

¹⁾ Hesse, loc. cit.

constitution stimmen, also im Einklang stehen mit dem Brühl'schen Befunde beim Acetessigäther.¹⁾

In einer kürzlich erschienenen interessanten Abhandlung Nef's²⁾ wird jedoch diesem refractometrischen Ergebniss wenig Bedeutung beigelegt und die Ansicht vertreten, diese Körper seien ungesättigte Alkohole z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ (Acetonylacetone).

Mit absoluter Sicherheit lässt sich wohl hier nichts entscheiden. Entweder sind dieselben wahre Ketone, die jedoch chemischen Agentien gegenüber sich als sehr labil verhalten und leicht in die Oxyallylform übergehen können (sogar durch Wasser unter Jonenspaltung) oder sie sind wirklich ungesättigte Alkohole, deren $:\text{C} \cdot \text{OH}$ -Gruppe dann aber ein ganz abweichender, und auffallender Weise dem der $:\text{C} : \text{O}$ Gruppe nahezu gleicher, refractometrischer Werth zukäme. Berechnet man nämlich aus den Zahlen für Acetonylacetone und für die Oxyallylconstitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, den Werth der beiden Doppelbindungen, so findet man 1.43 (A Formel) und 1.61 (A² Formel) anstatt 4 resp. 3.18, während man nach Analogie mit anderen, die Gruppe $:\text{COH}$ enthaltenden Körpern (Phenole) eher grössere als kleinere Werthe als die theoretischen erwarten dürfte. Für das optische Increment einer Doppelbindung sind häufig grössere als die theoretischen Werthe gefunden worden, wenn das doppeltgebundene Kohlenstoffpaar an Gruppen wie COH , COOH , OH , $\text{CH} : \text{CH}$ gebunden ist, nie aber, so weit mir bekannt, erheblich niedrigere Werthe, so dass diese fraglichen Ketone eine wesentliche Ausnahmestelle einnehmen würden³⁾.

Bemerkt sei noch, dass beim Erhitzen des Acetonylacetons auf circa 80° C. sich optisch nichts von einer Labilität zu erkennen gab (vergl. Brühl, diese Berichte XXV, 370).

September 1892, Amsterdam.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 366.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 3, 331.

³⁾ Nach älteren Bestimmungen am flüssigen Aethylen würde dieser Körper den einzig bekannten Fall bilden, wo eine Doppelbindung kein optisches Increment besässe. Im Aug.-Hefte des Philosophical Magazine and Journ. of Science 207, 1892 finden sich aber neuere Bestimmungen von Liveing und Dewar, wonach angenommen werden darf, dass diese, wie Brühl schon betonte, sehr problematische Ausnahme wohl nicht existirt (Zeitschr. für phys. Chem. VII, 19). Es wurde gefunden $\frac{\mu - 1}{d} = 0.627$ und $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d} = 0.384$, woraus sich Molecularrefractionen berechnen lassen, die in normaler Weise zu einem optischen Increment der Doppelbindung führen.