

eine Abscheidung der stickstoffhaltigen Verbindung; versucht man die Säure mit Ammoniak zu neutralisiren, so beobachtet man Abscheidung noch ehe alle Säure gesättigt ist.

Zur Darstellung grösserer Mengen vertheilt man die Säure in Wasser, kühlt gut ab und setzt in kleinen Quantitäten verdünntes Ammoniak zu bis dasselbe vorwaltet, dann wird mit Essigsäure angesäuert, abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der berechneten, ein Theil der Säure zersetzt sich unter Abspaltung von Chloroform.

Die Verbindung $C_5Cl_3(CH_3)NHO$ krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche bei 187.5^0 schmelzen; in warmem Alkohol, in Eisessig und Benzol ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung.

Analyse: Ber. für $C_6Cl_3H_4NO$ Proc.: C 33.90, H 1.89, Cl 50.07, N 6.61; gef. Proc.: C 34.19, H 2.02, Cl 50.09, N 6.69.

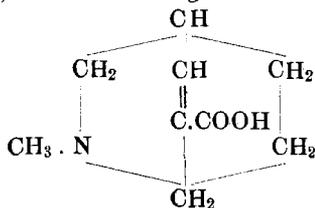
Basische Eigenschaften besitzt das Ammoniakderivat nicht, wohl aber schwach saure, es giebt ein in schönen glänzenden Blättchen krystallisirendes Natriumsalz, welches durch viel Wasser zersetzt wird.

65. Alfred Einhorn und Yoshisumi Tahara: Ueber die Constitution des Anhydroecgonins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

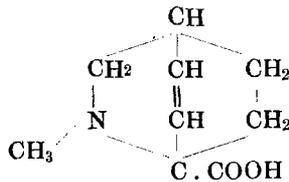
Vor einiger Zeit hat Merling¹⁾ in einer bedeutsamen Arbeit die Constitution des Tropicins aufgeklärt und auch zugleich für das Anhydroecgonin, von dem der Eine von uns schon früher den Nachweis erbracht hatte, dass es eine Carbonsäure des Tropicins ist, eine neue Formel aufgestellt, nämlich die folgende:



Demnach wird das Anhydroecgonin von Merling aufgefasst als ein Tropicin, in welchem eines der beiden Brückenkohlenstoffatome mit der Carboxylgruppe verbunden ist. Als wir unsere Versuche, welche

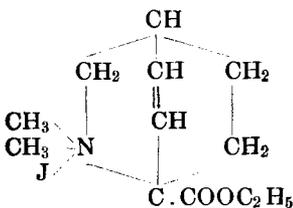
¹⁾ Diese Berichte 24, 3108.

bezweckten, über die Stellung der Carboxylgruppe im Anhydroecgonin Aufklärung zu erhalten, in Angriff nahmen, schien auch uns die Merling'sche Formel ausserordentlich wahrscheinlich. Wir haben jedoch bald Thatsachen aufgefunden, aus welchen unzweideutig hervorgeht, dass Merling's Formel doch nicht ganz richtig ist, und dass die Carboxylgruppe im Anhydroecgonin nicht mit einem Brückenkohlenstoffatom, sondern mit dem, dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatom verbunden ist, welches zugleich dem Piperidinkern und dem hydroaromatischen Kern angehört. Deshalb muss die Merling'sche Anhydroecgoninformel durch die folgende ersetzt werden, welche eine Combination von Methylpipercolinsäure und Tetrahydrobenzoësäure darstellt:

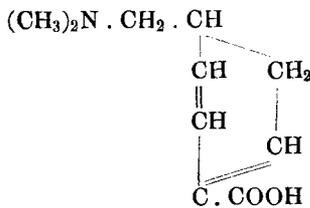


Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen diente uns das Jodmethylat des Anhydroecgoninesters¹⁾, welches der Eine von uns schon früher aufgefunden und dessen eingehendere Untersuchung er sich vorbehalten hatte. Lässt man auf das Jodmethylat Silberoxyd einwirken, so erhält man beim Eindunsten der wässrigen Lösung statt der freien Ammoniumbase des Esters eine wasserärmere Verbindung einer Säure, nämlich die *p*-Dimethyldihydrobenzylaminocarbonsäure. Kocht man dieselbe mit Alkalilauge, so spaltet sich Dimethylamin ab und es entsteht *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure. Diese Substanz liefert mit Bromwasserstoffsäure *p*-Toluylsäuredihydrobromid, welches beim Behandeln mit Alkalien in *p*-Toluylsäure übergeht, die durch Oxydation in Terephtalsäure verwandelt werden kann.

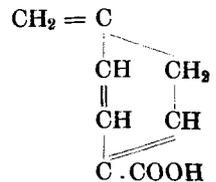
Der Abbau des Anhydroecgonins zu Terephtalsäure lässt sich unter Zugrundelegung unserer neuen Anhydroecgoninformel durch folgende Symbole zum Ausdruck bringen:



Jodmethylat des Anhydroecgoninesters.

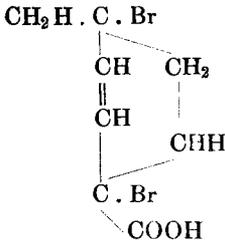
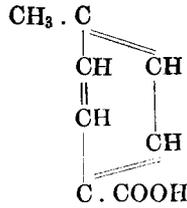
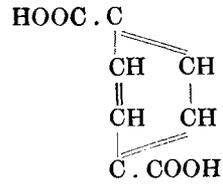


p-Dimethyldihydrobenzylaminocarbonsäure.



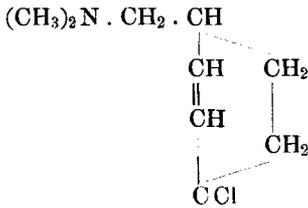
p-Methylenmonohydrobenzoësäure.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3042.

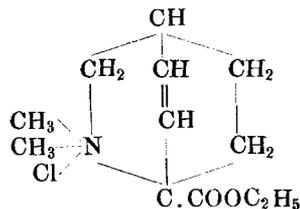
*p*-Toluylsäuredihydrobromid.*p*-Toluylsäure.

Terephtalsäure.

Mit derselben Leichtigkeit mit der sich der Piperidinkern des Jodmethylats des Anhydroecgoninesters öffnen lässt, gelingt es auch, das entstandene Spaltungsproduct, die *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure wieder in ein Alkylhaloid des Anhydroecgoninesters überzuführen, es wird also das Product der Aufspaltung leicht wieder zur Piperidinverbindung geschlossen. Esterificirt man nämlich die *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure, indem man Salzsäure in ihre alkoholische Lösung einleitet, so bildet sich das Chlormethylat des Anhydroecgoninesters bereits. Dieser Vorgang lässt sich nur verstehen, wenn man annimmt, dass sich in ähnlicher Weise, wie Merling¹⁾ es beim α -Methyltropidin beobachtet hat, beim Esterificiren zugleich ein Molekül Salzsäure an den *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäureester addirt und dass sich das Chlorwasserstoffadditionsproduct, welches wir bisher freilich noch nicht isolirt haben, intramolecular in das Chlormethylat des Anhydroecgoninesters umlagert.



Hypothet. HCl-Additionsproduct des *p*-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäureesters.



Chlormethylat des Anhydroecgonin-äthylesters.

Jodmethylate der Anhydroecgoninester.

Der Eine von uns hat schon früher durch Kochen des Cocain-jodmethylats mit Wasser das Jodmethylat des Anhydroecgoninmethyl-esters²⁾ dargestellt. Man kann diese Verbindung auch erhalten, wenn man den Anhydroecgoninmethyl-ester in ätherischer Lösung mit Jodmethyl versetzt.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3119.

²⁾ Diese Berichte 21, 3040.

Wenn grössere Mengen Anhydroecgonin zur Verfügung stehen, empfiehlt es sich, diese Methode in Anwendung zu bringen und haben wir dieselbe benutzt, um das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters, welches uns hauptsächlich als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung diente, darzustellen. Zu dem Zweck wurde die ätherische Lösung des Anhydroecgoninäthylesters unter Wasserkühlung mit der äquimolecularen Menge in Aether gelösten Jodmethyls vermischt. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse, man filtrirt das Jodmethylat ab und krystallisirt es aus absolutem Alkohol um. Es bildet dann weisse, undeutlich ausgebildete Blättchen, die in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Aether unlöslich sind und bei 177° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}NO_2J$ Proc.: J 37.68; gef. Proc.: J 37.52.

Schüttelt man das Jodmethylat mit Chlorsilber, so hinterbleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung das Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters als hygroskopische Krystallmasse, die ein schwefelgelbes Goldsalz liefert, welches sich aus heissem Wasser in undeutlichen feinen Kryställchen abscheidet und bei 167° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}N_2OCl \cdot AuCl_3$ Proc.: Au 35.77; gef. Proc.: Au 35.79.

Das Platinsalz bildet undeutliche, rothgelbe, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 218° .

Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters.

Wenn man das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters in wässriger Lösung mit aller Vorsicht in der Kälte mit feuchtem Silberoxyd zusammenbringt, und die vom Silber befreite Lösung in der Kälte ansäuert und mit Goldchlorid versetzt, so entsteht nicht, wie man hätte erwarten dürfen, das Goldsalz des Anhydroecgoninäthylesterchlormethylats, $C_{12}H_{20}NO_2Cl \cdot AuCl_3$, vom Schmelzpunkt 167° , sondern man erhält ein Salz, welches viel höher, nämlich bei 217° schmilzt und nach der empirischen Formel $C_{10}H_{16}NO_2Cl \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}CO_2Cl \cdot AuCl_3$ Proc.: Au 37.69; gef. Proc.: Au 37.65.

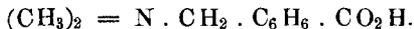
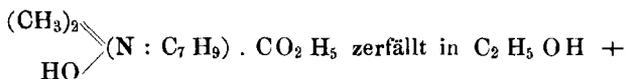
Wir haben uns grössere Mengen der aus dem Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters mit Silberoxyd entstehenden Verbindung dargestellt und dieselbe durch Eindunsten der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad zu isoliren gesucht. Hierbei wurde eine syrupöse Masse erhalten, die beim Erkalten bald krystallinisch erstarrte und sich aus absolutem Alkohol in farblosen, prächtigen Tafeln von anscheinend rhombischem Habitus abscheidet, die bei 169° unter Gasentwicklung und Bräunung schmelzen. Die Substanz ist in heissem Alkohol leicht löslich, hingegen in Aether unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}NO_2$ Proc.: C 66.3, H 8.28; für $C_{10}H_{17}NO_3$ Proc.: C 60.3, H 8.54; gef. Proc.: C 66.82, H 8.66, C 66.62, H 8.70.

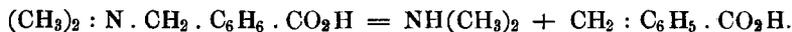
Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base entsteht als gelber Niederschlag das schon oben erwähnte Goldsalz vom Schmelzpunkt $\approx 170^\circ$, welches aus heissem Wasser in durchscheinenden, gestreiften, bernsteingelben, prismatischen Nadeln krystallisirt. Hierdurch ist der Nachweis erbracht, dass die Base schon in der Kälte bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Anhydroecgoninesters entsteht, und nicht etwa erst beim Eindampfen der wässrigen Lösung gebildet wird.¹⁾

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}NO_2Cl \cdot AuCl_3$ Proc.: C 23.08, H 3.08, Au 37.69; gef. Proc.: C 23.33, H 3.39, Au 38.05.

Die empirische Zusammensetzung der Verbindung deutet darauf hin, dass sie unter Abspaltung der Aethylgruppe und Wasser aus dem offenbar garnicht beständigen Anhydroecgoninäthylestermetbylammoniumoxydhydrat hervorgegangen ist. In der That ist die Verbindung nichts anderes, als die *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbon-säure, die folgendermaassen entstanden ist:



Mit dieser Annahme steht auch das chemische Verhalten der Substanz in bestem Einklange. Kocht man die *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbon-säure mit Natroulauge, so zerfällt sie in Dimethylamin und *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure.



Lässt man Jodmethyl auf die *p*-Dimethyldihydrobenzylamincarbon-säure einwirken, so addirt sie als tertiäre Base ein Molekül Jodalkyl. Zur Darstellung des Additionsproductes kocht man die Componenten in methylalkoholischer Lösung einige Stunden, nach dem Erkalten

¹⁾ Aus der Base lässt sich mit Jodwasserstoffsäure ein Salz darstellen, welches aus Spirit in prismatischen Nadeln krystallisirt, die bei langsamem Erhitzen bei $207-208^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Sowohl dieses Salz, als die freie Dimethyldihydrobenzylamincarbon-säure hat der Eine von uns schon früher unter Händen gehabt, und die freie Verbindung, von der zur Analyse genügende Mengen damals nicht vorhanden waren, nur flüchtig, das Salz hingegen ausführlicher als Jodmethylat des Anhydroecgonins beschrieben, eine Substanz, welche die gleiche empirische Zusammensetzung wie das jodwasserstoffsaure Salz der Dimethyldihydrobenzylamincarbon-säure besitzt. Der Irrthum, die Verbindung als Anhydroecgoninjodmethylat anzusprechen, lag nahe, war sie doch aus dem Jodmethylat des Cocainus dargestellt worden (vergl. diese Berichte 21, 3042).

übergeführt, das aus Alkohol in orangerothern Prismen krystallisirt und bei 205° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $(\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$ Proc.: Pt 38.08; gef. Proc.: Pt 38.55.

In dem alkalischen Destillationsrückstand findet sich nun die *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure vor.

Wenn es sich nicht darum handelt, durch Destillation mit Wasser das Dimethylamin zu isoliren, sondern wenn man mehr Gewicht auf die Gewinnung einer möglichst reinen Säure legt, dann kocht man zweckmässig z. B. 30 g Anhydroecgoninesterjodmethylat mit überschüssiger verdünnter Natronlauge nur $\frac{3}{4}$ Stunden lang unter Rückfluss, säuert die erkaltete Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt nun mit Petroleumäther, wobei geringe Mengen harziger Verunreinigungen zurückbleiben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhält man dann 10 g *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure in Form eines hellbraunen Oeles, welches sofort krystallinisch erstarrt und zur Weiterverbreitung genügend rein ist. Nur zur Analyse wurde die etwas gefärbte Säure noch einer besonderen Reinigung unterzogen, indem man sie in Barytwasser auflöste und nun Kohlensäure einleitete. Der ausfallende kohlen saure Baryt entfernt die Färbung und man erhält ein farbloses Filtrat, aus welchem sich mit Salzsäure die neue Säure zunächst milchig abscheidet um jedoch allmählich zu farblosen Krystallnadeln zu erstarren, die sich nun durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther, wobei man zweckmässig für starke Abkühlung der Flüssigkeit Sorge trägt, völlig rein erhalten lassen. Die demassen gereinigte Säure bildet farblose, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt $33 - 34^{\circ}$. In kaltem Wasser ist sie schwer, ziemlich leicht jedoch in kochendem Wasser löslich. Von Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther wird sie leicht aufgenommen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ Proc.: C 70.59, H 5.88; gef. Proc.: C 70.48, 70.69, H 6.09, 6.16.

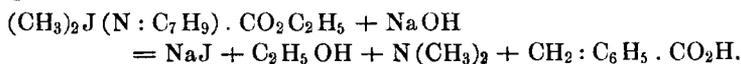
Die Säure löst sich in kohlen sauren Alkalien unter Entbindung von Kohlensäure auf. Giebt man zur Lösung ihres Barytsalzes salpetersaures Silber, so scheidet sich ein Silbersalz in prachtvollen, seideglänzenden Blättchen ab, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$ Proc.: C 39.51, H 2.88, Ag 44.44; gef. Proc.: C 39.33, 38.98, H 3.37, 3.16, Ag 44.56.

Das Kupfersalz, welches auf Zusatz von Kupfervitriol zur Lösung des Barytsalzes als amorpher grüner Niederschlag ausfällt, ist in Wasser ebenfalls schwer löslich, während das Kalksalz ebenso wie das Barytsalz darin leicht löslich ist.

Die Säure ist im Stande, Brom und Bromwasserstoffsäure zu addiren.

Die Spaltung des Anhydroecgoninesterjodmethylats geht mit Natronlauge demnach weiter als wie mit Silberoxyd, indem die wahrscheinlich als Zwischenproduct auftretende *p*-Dimethyldihydrobenzylaminocarbonsäure sofort weiter zerfällt. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen.



Methylenmonohydrobenzoësäuredibromid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$.

Die Methylenmonohydrobenzoësäure liefert mit Leichtigkeit ein Dibromid. Zur Darstellung desselben wurde die mit Eiswasser gekühlte Lösung der Säure in Petroleumäther mit der berechneten Menge in wenig Chloroform gelösten Broms tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Die Bromlösung wird dabei sofort entfärbt, die Flüssigkeit trübt sich milchig und allmählich scheidet sich das Bromid krystallinisch aus.

Die Krystalle werden mit Petroleumäther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Sie präsentiren sich dann in Form feiner Nadelchen und schmelzen unter Bräunung und Zersetzung bei 135° . Das Methylenhydrobenzoësäuredibromid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in Petroleumäther schwer, in heissem Alkohol und besonders in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Erwärmt man die Säure mit Soda, so entwickelt sich ein eigenthümlicher aromatischer Geruch.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ Proc.: Br 54.05; gef. Proc.: Br 53.37.

p-Toluylsäuredihydrobromid.

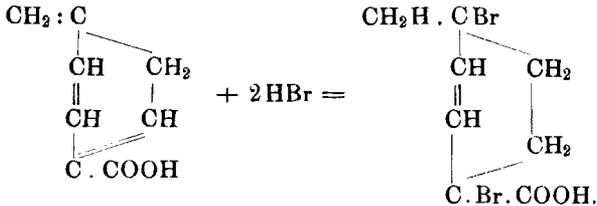
Wenn man *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig 3 Stunden im Druckrohr auf 100° erwärmt, und die Flüssigkeit eindunstet, so hinterbleibt eine syrupöse Masse, die krystallinisch erstarrt. Sie wurde unter Anwendung von porösen Platten isolirt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie sich in farblosen Kryställchen abscheidet, die unter Gasentbindung bei 153° schmelzen. Sie sind in Aether und kochendem Alkohol leicht, hingegen in kaltem Alkohol und Wasser schwer löslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ Proc.: C 32.21, H 3.36, Br 53.69; gef. Proc.: 32.37, 3.5, 53.11.

Demnach ist die neue Verbindung aus der Methylenmonohydrobenzoësäure durch Addition von 2 Molekülen Bromwasserstoff entstanden, sie ist als *p*-Toluylsäuredihydrobromid anzusprechen.

Dass sich ein Molekül Bromwasserstoff an die Methylengruppe der *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure begeben hat, haben wir experimentell, wie weiter unten gezeigt werden soll, nachweisen können, ob jedoch das zweite Molekül Bromwasserstoff die Δ^1 oder die Δ^5 Doppel-

bindung gelöst hat, ist noch eine offene Frage. Da aber das *p*-Toluylsäuredihydrobromid mit Soda weder ein Lacton noch einen Kohlenwasserstoff bildet, möchten wir einstweilen von den verschiedenen möglichen Formeln der folgenden den Vorzug geben.



p-Toluylsäure.

Kocht man das *p*-Toluylsäuredihydrobromid unter Rückfluss 3 Stunden mit verdünnter Natronlauge, und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich als weisser Niederschlag die mit der Methylenmonohydrobenzoësäure isomere *p*-Toluylsäure aus. Dieselbe wurde mit Aether extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sie bildet dann Nadeln, die bei 176° schmelzen. Beilstein und und Yssel¹⁾ geben den Schmelzpunkt der *p*-Toluylsäure zu 176 bis 177° an, während Fischli²⁾ ihn bei 180° fand.

Analyse: Ber. für C₈H₈O₂ Proc.: C 70.59, H 5.88; gef. Proc.: C 70.93, H 5.97.

Um die erhaltene *p*-Toluylsäure noch besser zu charakterisiren, haben wir sie durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung esterificirt und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den *p*-Toluylsäuremethylester in farblosen, prismatischen Tafeln vom Schmelzpunkt 32 — 33° erhalten, die den charakteristischen aromatischen Geruch dieses Esters zeigen. Fischli giebt den Schmelzpunkt 32° an.

Die *p*-Toluylsäure entsteht demnach durch Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff aus dem *p*-Toluylsäuredihydrobromid. Es wird durch diese Reaction bewiesen, dass sich bei der Bildung des *p*-Toluylsäuredihydrobromids ein Molekül Bromwasserstoff in der Weise an die Methylendoppelbindung der Methylenmonohydrobenzoësäure angelagert hat, dass eine Methylgruppe entstanden ist.



Terephtalsäure.

Schliesslich haben wir die aus dem *p*-Toluylsäuredihydrobromid dargestellte *p*-Toluylsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali noch in Terephtalsäure übergeführt. Die in Form eines weissen

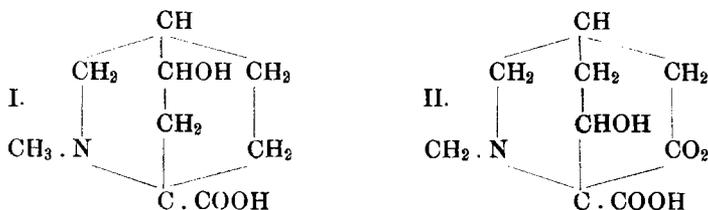
¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 302.

²⁾ Diese Berichte 12, 615.

Pulvers erhaltene Säure sublimirte beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen, sie wurde mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol in den Dimethylester verwandelt, der den von Schwanert angegebenen Schmelzpunkt von 140° hatte.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_4$ Proc.: C 57.83, H 3.62; gef. Proc.: C 57.56, H 3.88.

Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass der durch diese Untersuchungen gewonnene Einblick in die Constitution des Anhydroecgonins für das Ecgonin nur noch die Wahl lässt zwischen den beiden folgenden Symbolen, I und II, von welchen wir dem letzteren, II, jedoch deshalb den Vorzug geben, weil das Ecgonin bisher nicht in ein γ -Lacton hat übergeführt werden können. Die definitive Entscheidung dieser Frage, die einer experimentellen Prüfung, mit der wir zur Zeit beschäftigt sind, zugänglich ist, behalten wir uns vor.



Dass man mit Hilfe der neuen Formeln die Entstehung der verschiedenen Substanzen, die man aus dem Anhydroecgonin und dem Ecgonin bisher gewonnen hat, in sehr ungezwungener Weise zu erklären vermag, wird der Eine von uns in bald folgenden Arbeiten zeigen.

66. Julius Tafel: Ueber die Oxydation des Strychnins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 15. Februar.)

Meine Untersuchungen¹⁾ über das chemische Verhalten des Strychnins und seiner nächsten Abkömmlinge, das Methylstrychnins und Dimethylstrychnins, der Strychninsäure und Isostrychninsäure, endlich des Desoxystrychnins, haben als hauptsächlichstes Resultat ergeben, dass in jenem Alkaloide der Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2$ das eine Stickstoffatom als Glied eines hydrirten Chinolin- (oder Indol-) Ringes enthalten ist und seinen basischen Charakter durch die Verbindung mit einer Carboxylgruppe eingebüsst hat, ferner, dass diese Carboxyl-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2731. Ann. d. Chem. 264, 33 und 268, 229.