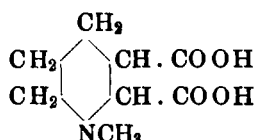


**456. Richard Willstätter: Ueber eine neue Bildungsweise der Tropinsäure.**

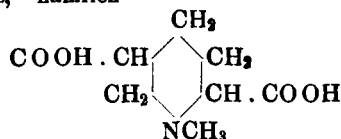
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Durch Oxydation von Tropin mit Chromsäure hat G. Merling<sup>1)</sup> eine wohlcharakterisirte, interessante Verbindung von der Zusammensetzung  $C_8H_{13}NO_4$ , die Tropinsäure, erhalten, welcher er bereits in seiner ersten grossen Abhandlung »Ueber Tropin« die Constitution einer Methylpiperidindicarbonsäure



zuschrieb. Später machte C. Liebermann<sup>2)</sup> die wichtige Beobachtung, dass die nämliche Tropinsäure, indessen in optisch activer Form, das Hauptproduct der Oxydation von Egonin mittels Chromsäure darstellt, und wurde durch ein gründliches Studium der Säure zu derselben Ansicht über ihre Constitution geführt. Eine etwas abgeänderte Formel für die Tropinsäure, nämlich



ergab sich in Merling's folgenreicher Arbeit<sup>3)</sup> »Ueber Tropin« vom Jahre 1891 aus den neu aufgestellten Constitutionsformeln für Tropin und Tropidin, in welchen Merling die Combination eines hydrirten Benzol- und eines Piperidinringes annahm.

Im Gegensatz zu diesen wohlbegründeten Anschauungen über die Natur der Tropinsäure steht A. Ladenburg's Auffassung<sup>4)</sup>, welche mit dessen auch noch in neuerer Zeit aufrecht gehaltenen Ansichten<sup>5)</sup> über die Constitution des Tropins steht und fällt. Ladenburg nimmt an, dass analog wie bei der Oxydation von Piperidin mit Kaliumpermanganat zu Amidovaleriansäure, von Pipecolin und Coniin zu Methyl- bzw. Propylamidovaleriansäure (nach Schotten, Baum und Bunzel) eine Sprengung des Piperidinringes bei der Oxydation von Tropin mittels Chromsäure stattfindet und dass ein  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ein Carboxyl liefere, während ein zweites aus dem Carbinol der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 329 (S. 348). <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2518 u. 24, 606.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3108.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 1632!

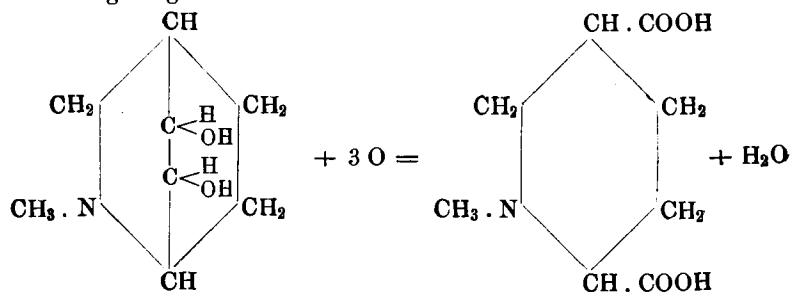
<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 1060.

Seitenkette entstehe; demzufolge wäre die Tropinsäure kein Piperidin-derivat, sondern eine ungesättigte Säure mit offener Kette.

Diese Auffassung lässt die völlig verschiedenartige Wirkung der Oxydationsmittels Kaliumpermanganat und Chromsäure unberücksichtigt; dass bei Tropin und Ecgonin in dem secundären Hydroxyl und nicht in einem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Angriffspunkt für die Chromsäure zu suchen ist, zeigt das Verhalten von Tropidin und Anhydroecgonin. Ich habe mich davon überzeugt, dass diese beiden ungesättigten Verbindungen grosse Beständigkeit gegen Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zeigen und es ist mir nicht gelungen, Tropinsäure aus ihnen darzustellen.

Um zwischen den von Merling und von Ladenburg gegebenen Erklärungen der Oxydation von Tropin zu Tropinsäure eine experimentelle Entscheidung zu treffen, habe ich mich des von A. Einhorn und L. Fischer<sup>1)</sup> durch vorsichtige Oxydation von Tropidin mittels Kaliumpermanganat dargestellten Dihydroxytropidins bedient<sup>2)</sup>. Gemäss ihrer Entstehung und unabhängig von irgend welcher Formulierung muss diese Verbindung an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen je ein Hydroxyl enthalten; gelingt es nun, das Dihydroxytropidin  $C_8H_{13}NO_2$  zu einer zwei Carboxyle enthaltenden Säure von gleicher Kohlenstoffatomzahl, nämlich zu Tropinsäure  $C_8H_{13}NO_4$  zu oxydiren, welche ausser in den Carboxylen keinen Sauerstoff enthält, so ist damit bewiesen, dass zwei benachbarte Kohlenstoffatome des Dihydroxytropidins, also auch des Tropidins und Tropins, zur Bildung der beiden Carboxyle der Tropinsäure Verwendung finden und dass bei der Oxydation nicht zwei von einander weiter entfernte Stellen des Tropinsäuremoleküles angegriffen werden.

In diesem Sinne — also zu Gunsten der Merling'schen Auffassung — hat der Versuch entschieden. Dihydroxytropidin liefert bei der Behandlung mit Chromsäure Tropinsäure, welche identisch ist mit der aus Tropin entstehenden; diese Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2008.

<sup>2)</sup> Mit freundlicher Einwilligung des Hrn. Professor Dr. Einhorn.

Das benöthigte Dihydroxytropidin habe ich auf dem von Einhorn und Fischer vorgeschriebenen Wege gewonnen; doch habe ich nur die Hälfte der von diesen Forschern angegebenen Quantität Permanganat (nämlich die theoretisch berechnete Menge) zur Oxydation der Tropidins angewandt und während des Zutropfens der Permanganatlösung einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Tropidinlösung streichen lassen. (Ausbeute 1.5 g Dioxyverbindung aus 5 g Tropidin) 1 g Dihydroxytropidin vom Schmp.  $105^{\circ}$  wurde mit einer Lösung von 1.4 g Chromsäure und 2.1 g Schwefelsäure in 50 g Wasser etwa 20 Minuten lang gekocht; das Reactionsproduct wurde nach der von Merling gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> isolirt und zur Reinigung aus wenig Wasser umkrystallisirt. Das bei wiederholten Versuchen erhaltene Oxydationsproduct (Ausbeute 0.3 g aus 1 g Dihydroxytropidin) ist eine in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer lösliche, in Aether und Benzol unlösliche Säure<sup>2)</sup>, welche unter Zersetzung unscharf bei  $248^{\circ}$  schmilzt. Ihr in Wasser leicht lösliches, aus wässriger Lösung auf Zusatz von Alkohol sich ausscheidende Silbersalz zeigt die für tropinsaures Silber charakteristische Zersetzlichkeit. — Die so gewonnene Tropinsäure weist mit einem aus Tropin zum Vergleiche dargestellten Präparate völlige Uebereinstimmung auf, welche ferner durch die Analyse der Säure sowie ihres Goldsalzes bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}NO_4$ .

Procente: C 51.34, H 6.95, N 7.49.

Gef. » » 51.01, » 7.32, » 7.76.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 37.33.

Gef. » » 37.17.

Auch gegen Kaliumpermanganat zeigt die auf dem neuen Wege erhaltene Tropinsäure das nämliche Verhalten wie die nach den bekannten Methoden dargestellte; es findet sich zwar in der Literatur die Bemerkung, dass die Tropinsäure gegen Permanganat schon in der Kälte unbeständig ist, doch bedarf diese Angabe einer Ergänzung. Während die Lösung der Tropinsäure in Wasser oder Soda gegen übermangansaures Kali völlig unbeständig ist, bleibt die Lösung von etwa 1 cg der reinen Säure in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von einem Tropfen Permanganatlösung über 10 Minuten lang roth gefärbt. Schon dieses Verhalten, das dem von Tropin und Ecgonin (nach Ladenburg ungesättigte Verbindungen!) gegen Permanganat

<sup>1)</sup> Als vorthailhaft erwies sich, nach Beseitigung des Chromoxyds und Eindampfen zur Trockne bei der Extraction des tropinsauren Ammoniaks mit absolutem Alkohol etwas alkoholisches Ammoniak hinzuzufügen.

<sup>2)</sup> Daneben entstand in geringer Menge ein in Alkohol lösliches, syrupöses Product saurer Natur, welches ich nicht untersucht habe.

in verdünnter schwefelsaurer Lösung gleicht, dürfte wohl darauf hinweisen, dass die Tropinsäure entgegen der Annahme Ladenburg's keine Doppelbindung enthält; die ungesättigten Verbindungen Tropidin und Anhydroecgonin entfärben hingegen in verdünnter schwefelsaurer Lösung momentan bedeutende Mengen Permanganat.

Ueberhaupt vermag die Kaliumpermanganatreaction, welche von Baeyer <sup>1)</sup> zur Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Kohlenstoffverbindungen empfohlen und mit ausgezeichnetem Erfolg zunächst bei den Untersuchungen über hydroaromatische Carbonsäuren angewandt hat, gute Dienste auch bei stickstoffhaltigen Verbindungen zu leisten, welche in verdünnter schwefelsaurer Lösung zu prüfen sind <sup>2)</sup>.

#### 457. A. Stavenhagen und E. Engels: Ueber Molybdänbronzen.

(Eingegangen am 13. August.)

Durch elektrolytische Zersetzung von saurem molybdänsaurem Natrium ist es uns gelungen, entsprechend der Wolframbronze, eine Natriummolybdänbronze darzustellen.

Als saures Natriummolybdat diente die durch Zusammenschmelzen von 10 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  und 3.2 g  $\text{MoO}_3$  erhaltene Verbindung, welche eine dem sauren Natriumwolframat  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  analoge Zusammensetzung  $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} = 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3$  zeigte.

Das saure Natriummolybdat wurde mit dem Gebläse in einem Platintiegel geschmolzen und der Einwirkung des elektrischen Stromes in feurig-flüssigem Zustande unterworfen. Als Stromquelle dienten drei hinter einander geschaltete Accumulatoren; die am Platintiegel gemessene Stromstärke betrug 8.5 Ampère bei 4.9 Volt, mithin  $w = 0.6$  Ohm.

Die Bronze scheidet sich schnell in hübschen Krystallen, die mit siedendem Wasser und verdünnter Salzsäure gereinigt wurden, an der Kathode ab. Unter Wasser erscheint die Bronze als indigblaue metallglänzende Nadeln, die beim Trocknen etwas vom Metallglanz einbüßten und eine dunkelblaue Farbe annahmen. Die mikroskopische Unter-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 146.

<sup>2)</sup> Auch z. B. Piperidin, Nicotin, Hexahydrionicotin, Octohydrionicotin,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipyridyl,  $\alpha$ - $\beta$ -Dipyridyl,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipiperidyl,  $\alpha$ - $\beta$ -Dipiperidyl (reine Proben der letzteren sechs Präparate verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Fritz Blau) u. a. sind unter diesen Bedingungen im Sinne der v. Baeyer'schen Reaction permanganatbeständig.