

Titration: 0.1220 g Säure neutralisirten 2.4 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Alkalilösung (berechn. 2.3 ccm.)

Die Firma E. Merck in Darmstadt hat mich bei dieser Untersuchung mit werthvollem Ausgangsmaterial unterstützt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank ausspreche.

Mit der Fortsetzung der Untersuchung des Hydroecgonidins bin ich beschäftigt.

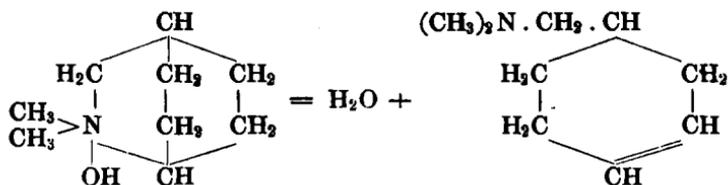
### 128. Richard Willstätter: Erschöpfende Methylierung von Hydrotropidin.

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

(Eingegangen am 27. März.)

Die erschöpfende Methylierung nach A. W. Hofmann's Methode verläuft beim Hydrotropidin, dem von A. Ladenburg<sup>1)</sup> dargestellten Reductionsproduct des Tropicidins, durchaus normal und analog dem Abbau von *N*-Methylpiperidin zum Kohlenwasserstoff Piperylen, zeigt aber mehrfache Unterschiede von der erschöpfenden Methylierung des Tropicidins, welche Ladenburg<sup>2)</sup> und besonders G. Merling<sup>3)</sup> eingehend untersucht haben.

Das Jodmethylat des Hydrotropidins wird durch Behandeln mit Silberoxyd in Hydrotropidinmethyllummoniumoxyhydrat übergeführt, das beim Destilliren seiner concentrirten wässrigen Lösung in Wasser und die neue ungesättigte Base Methylhydrotropidin ( $C_9H_{17}N$ ) zerfällt, im Sinne folgender Gleichung:

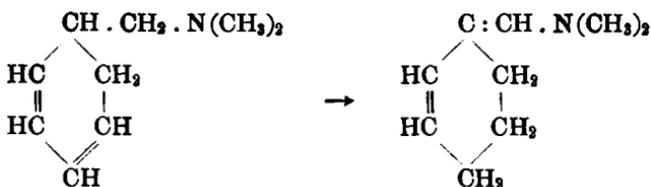


Das Methylhydrotropidin, ein Tetrahydrobenzyltrimethylamin, correspondirt gemäss seiner Bildung mit dem  $\alpha$ -Methyltropidin von Merling; während aber letzteres beim Erwärmen zum Siedepunkt in eine isomere Base,  $\beta$ -Methyltropidin,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1408.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 217, 74, 135.

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



umgewandelt wird, erleidet das Methylhydrotropidin selbst bei stundenlangem Erhitzen zur Siedetemperatur keine Veränderung. Dass es aber dennoch in seiner Constitution dem  $\alpha$ -, nicht dem  $\beta$ -Methyltropidin entspricht, beweist seine Beständigkeit beim Erwärmen mit Säuren sowie mit Alkalien; während unter diesen Bedingungen das  $\beta$ -Methyltropidin in Dimethylamin und Tropilen (Tetrahydrobenzaldehyd) zerfällt, lässt sich beim Methylhydrotropidin eine analoge Spaltung, welche zum Hexahydrobenzaldehyd führen müsste, nicht bewirken. Hieraus ist zu folgern, dass die Doppelbindung im Methylhydrotropidin sich nicht in der Seitenkette, sondern im Hydrobenzol-kern, und zwar vermuthlich in der  $\Delta^3$ -Stellung, befindet.

Auch bei der erschöpfenden Methylierung von *N*-Methylgranatenin, dem Kernhomologen des Tropidins, gelingt es nach den Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber<sup>1)</sup> nicht, die zwei dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyltropidin entsprechenden Basen zu gewinnen; aber im Gegensatz zum Abbau von Hydrotropidin erhält man hier nur die  $\beta$ -Verbindung, welche die Aldehydspaltung (Bildung von Granatal  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ ) zeigt und nicht zum Kohlenwasserstoff abgebaut werden kann.

Das Methylhydrotropidin verbindet sich mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid, welches durch Silberoxyd in Methylhydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat übergeführt wird. Beim Destilliren seiner wässrigen Lösung zerfällt dieses in vorwiegender Menge in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}$ , in untergeordneter, aber immerhin ganz beträchtlicher Quantität unter Rückbildung von Methylhydrotropidin und Abspaltung von Methylalkohol, gemäss folgenden Gleichungen:

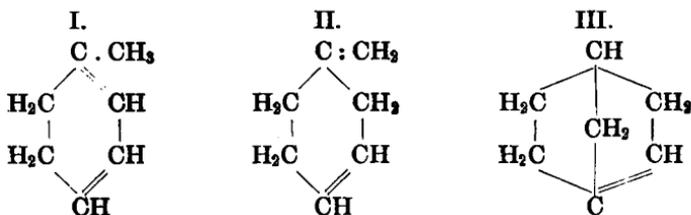
- I. Hauptreaction:  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH} = \text{C}_7\text{H}_{10} + \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ .  
 II. Nebenreaction:  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH} = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ .

Der neue Kohlenwasserstoff, ein Analogon des Piperylens, enthält zwei Wasserstoffatome mehr, als das bei erschöpfender Methylierung von Tropidin und Tropin entstehende Tropiliden<sup>2)</sup> und möge daher als »Hydrotropiliden« bezeichnet werden; er ist isomer mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2738.

<sup>2)</sup> Ladenburg, Ann. d. Chem. 217, 133; Merling, diese Berichte 24, 3121.

dem Kohlenwasserstoff  $C_7H_{10}$  (Sdp.  $115^0$ ) von Saytzeff<sup>1)</sup>, einem aus dem Chlorür des Diallylcarbinols bereiteten Triolefin. Für die Constitution des Hydrotropilidens, welches durch sein hohes specifisches Gewicht und seinen hohen Siedepunkt charakterisirt wird, kommen, da es keine Acetylenbindung besitzt und gemäss seiner Bildung den Kohlenstoffsechsering enthält, im Wesentlichen drei Annahmen in Betracht, welche in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



Das Hydrotropiliden könnte also ein Dihydrotoluol (Formel I), oder ein Methylentetrahydrobenzol (nach II) sein — zwei Annahmen, welche die physikalischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs wenig wahrscheinlich machen —, oder, was ich für plausibler halte, es kann ein dicyclisches Gebilde vorliegen, ein Tetrahydrobenzol, in welchem zwei in *p*-Stellung stehende Kohlenstoffatome durch eine Methylengruppe verbunden sind, ebenso wie dies eine Hypothese von A. Einhorn und R. Willstätter<sup>2)</sup> bei dem Tropiliden angenommen hat.

Die mir zur Verfügung stehende, sehr geringe Menge des so schwer zugänglichen Kohlenwasserstoffs hat die Lösung der Constitutionsfrage nicht gestattet; ich habe mich nur darüber orientiren können, dass das Hydrotropiliden Halogene und Halogenwasserstoffsäuren addirt, und zwar ein Molekül Bromwasserstoff unter Bildung eines ungesättigten Hydrobromids, welches allerdings ebenso wohl durch Sättigung einer Aethylenbindung, wie durch Sprengung einer cyclischen Bindung entstanden sein kann. Vielleicht wird sich für die Beurtheilung der Constitution ein Anhaltspunkt aus der optischen Untersuchung des Kohlenwasserstoffs ergeben, um welche ich mir erlaubt habe Hrn. Prof. J. F. Eykman in Amsterdam zu ersuchen.

#### Darstellung von Hydrotropidin.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche habe ich zum Theil nach dem Verfahren von Ladenburg<sup>3)</sup> durch Behandeln von Tropiniodür mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure, zum Theil nach den Angaben von Merling<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Zink und ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 185, 144.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 1408.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 280, 96.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3124.

dünnter Schwefelsäure auf bromwasserstoffsäures  $\alpha$ -Tropidinhydrobromid gewonnen. Nach diesen Methoden gelang es mir indessen bei zahlreichen Versuchen nie, völlig reines Hydrotropidin darzustellen; die Reductionsproducte waren vielmehr mit wechselnden, allerdings manehmal geringen Mengen von Tropidin verunreinigt, Proben derselben entfärbten in schwefelsaurer Lösung rasch Kaliumpermanganat<sup>1)</sup>.

Die Reinigung des Hydrotropidins gelang mir durch Behandeln der in Eisessig gelösten Base mit überschüssigem Brom, Trennung des Hydrotropidins vom entstandenen Tropidindibromid und zweimalige Wiederholung des nämlichen Verfahrens, wobei schliesslich nur noch Spuren von Tropidinbromid zu beseitigen waren. Das schliesslich in vollkommen reinem Zustand isolirte Hydrotropidin destillirte zwischen 167.5 und 168.5° (corr.); eine Probe der Base blieb in schwefelsaurer Lösung auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung stundenlang roth gefärbt; die Reinheit wurde überdies durch eine Controllanalyse bestätigt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}N$ .

Procente: C 76.80, H 12.00.

Gef.       "       " 76.92,   " 12.15.

#### Hydrotropidinjodmethylat, $C_8H_{15}N \cdot CH_3J$ .

Da Jodmethyl auf Hydrotropidin mit explosionsartiger Heftigkeit einwirkt, habe ich die Mischung der Base mit der 5-fachen Menge Methylalkohol unter Kühlung mit Jodmethyl versetzt. Das Jodmethylat scheidet sich rasch als feines Krystallmehl ab, seine Bildung verläuft in einigen Stunden quantitativ, wie die neutrale Reaction der Flüssigkeit erweist. Aus Wasser, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt, scheidet sich das Jodmethylat in blendend weissen, kochsalz-ähnlichen, hohlpyramidalen Krystallen aus, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten und dasselbe bei 105° vollständig verlieren.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}NJ \cdot 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  11.88.

Gef.       "       " 12.23, 12.04.

<sup>1)</sup> Die Kaliumpermanganatreaction (cfr. R. Willstätter, diese Berichte 28, 2277), deren Zuverlässigkeit bei Anwendung der schwefelsauren Lösungen von Basen ich in letzter Zeit auch bei der Ueberführung von Anhydroecgonin in Hydroecgonidin, ferner gelegentlich der Darstellung von Dihydroarecolin aus Arecolin erproben konnte, hat sich bei dieser Gelegenheit als einziges Mittel zum Nachweis einer beträchtlichen Verunreinigung unentbehrlich gezeigt. — Von den erwähnten Resultaten abweichende Erfahrungen mit der Kaliumpermanganatreaction hat hingegen kürzlich A. Lipp bei hydrirten Picolinen gemacht. (cfr. Ann. d. Chem. 294, 135; S. 150 Fussnote.)

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}NJ$ .

Procente: J 47.57.

Gef. » » 47.22, 47.41.

Das Hydrotropidinjodmethylat ist in heissem Holzgeist ziemlich schwer, in heissem Aethylalkohol schwer, in beiden Lösungsmitteln in der Kälte sehr schwer löslich; es krystallisirt daraus in Würfeln; in Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen auf  $300^{\circ}$  schmilzt das Jodmethylat nicht

Das Golddoppelsalz des Hydrotropidinchlormethylats krystallisirt aus ziemlich viel heissem Weingeist in centimeterlangen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten und nach dem Entwässern (bei  $105^{\circ}$ ) bei  $296^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  5.34.

Gef. » » 5.14.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{15}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 41.13.

Gef. » » 41.43.

Methylhydrotropidin (*β*-Tetrahydrodimethylbenzylamin),  
 $C_7H_{11}N(CH_3)_2$ .

Bei der Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf das Hydrotropidinjodmethylat entsteht die stark alkalisch reagirende Lösung von Hydrotropidinmethylammoniumhydroxyd, welche der Destillation unterworfen wurde. Anfangs ging beinahe reines Wasser über; sobald indessen die Lösung concentrirt geworden, destillirt mit den Wasserdämpfen das Methylhydrotropidin über als dünnes, farbloses, auf dem Wasser schwimmendes, darin schwer lösliches Oel von unangenehmem, an Coniin erinnernden Geruch. Im Destillationskolben bleibt kein Rückstand. Man sättigt das Destillat mit Aetzkali, hebt die Base ab, trocknet sie mit geschmolzenem Kali und reinigt sie durch Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Das Methylhydrotropidin siedet bei  $189^{\circ}$  (corr.) und geht bis zum letzten Tropfen unzersetzt und unverändert über, wobei das Thermometer bis auf  $194^{\circ}$  steigt. Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure entfärbt Permanganat momentan in bedeutender Menge.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N$ .

Procente: C 77.70, H 12.23, N 10.07.

Gef. » » 77.97, » 12.28, » 10.30.

Vom  $\alpha$ -Methyltropidin unterscheidet sich die Base dadurch, dass sie bei stundenlangem Kochen unter Rückfluss sich nicht in ein Iso-

meres verwandelt, sondern unverändert bleibt, vom  $\beta$ -Methyltropidin dadurch, dass sie bei längerem Kochen mit Salzsäure keine Spaltung erleidet.

Die Identität der nach diesen Versuchen wieder isolirten Base mit dem Methylhydrotropidin wurde durch Destillation und durch den genauen Vergleich der charakteristischen Salze nachgewiesen.

#### Salze des Methylhydrotropidins.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, hingegen mit Pikrinsäure einen schwefelgelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in heissem Wasser löslich ist. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in hellgelben, farnkrautähnlichen Blättern vom Schmp.  $115^{\circ}$  ab; in Alkohol ist es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Procente: N 15.22.

Gef. » » 15.37.

Das platinchlorwasserstoffsäure Methylhydrotropidin scheidet sich selbst aus verdünnten Lösungen des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchlorid rasch als eine krystallinische, aus matt-orangegelben Blättern und Spiessen bestehende Fällung ab. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, durchsichtige, orangerothe krystallwasserfreie Prismen, welche bei  $192-193^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{17}N)_2H_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 28.34.

Gef. » » 28.49, 28.44.

Goldchlorwasserstoffsäures Methylhydrotropidin. Die salzsaure Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Goldchlorid ein dichtes, glänzendes Krystallmehl aus, welches aus mikroskopischen Blättchen besteht. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich und konnte deshalb nicht umkrystallisirt werden; es schmilzt beim Erwärmen mit Wasser und scheidet rasch metallisches Gold ab. In heissem Alkohol ist das Goldsalz ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich; es schmilzt bei ca.  $90^{\circ}$  (unter Zers.)

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N \cdot HCl_4Au$ .

Procente: Au 41.13.

Gef. » » 41.15, 41.01.

#### Methylhydrotropidinjodmethylat, $C_7H_{11}N(CH_3)_3J$ .

Das Methylhydrotropidin vereinigt sich mit Jodmethyl mit grosser Heftigkeit; das Additionsproduct wurde in alkoholisch-ätherischer Lösung dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in heissem

Aethylalkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer, in heissem Methylalkohol sehr leicht, in kaltem leicht löslich, in Aether unlöslich. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, aus Holzgeist bei langsamem Verdunsten der Lösung in derben, durchsichtigen Tafeln. Schmp.  $240^{\circ}$  (unter Zersetzung). Aus wässriger Lösung wird das Jodmethylat durch Natronlauge als Oel ausgefällt, welches langsam krystallinisch erstarrt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}NJ$ .

Procente: J 45.19.

Gef. » » 45.11.

Das Gold doppelsalz des Methylhydrotropidinchloromethylats ist ein hellgelber, flockiger, leicht zersetzlicher Niederschlag, welcher bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus viel mässig warmem, verdünnten Alkohol in kurzen Prismen erhalten wird. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich; es zersetzt sich allmählich beim Erhitzen und schmilzt bei ca.  $135^{\circ}$  unter Gasentbindung.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}N \cdot CH_3Cl \cdot Cl_3Au$ .

Procente: Au 39.96.

Gef. » » 40.29.

#### Hydrotropiliden, $C_7H_{10}$ .

Durch Digeriren der wässrigen Lösung von Methylhydrotropidin-jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd erhält man die stark alkalisch reagirende Lösung von Methylhydrotropidinmethylammoniumoxydhydrat, welche beim Destilliren Trimethylamin abspaltet und den ungesättigten Kohlenwasserstoff  $C_7H_{10}$  liefert. Beim Ansäuern des Destillats blieb der Letztere ungelöst: nach dem Abheben desselben wurde in dem Destillat Methylalkohol nachgewiesen, und das Trimethylamin durch Ueberführung in das in Wasser leicht lösliche, in grossen Oktaedern sich ausscheidende, bei ca.  $240^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende platinchlorwasserstoffsäure Salz identificirt.

Analyse: Ber. für  $PtCl_6N_3C_8H_{20}$ .

Procente: Pt 36.93.

Gef. » » 37.06.

Aus dem Destillat liess sich auch durch Sättigen mit Aetzkali, Ausäthern und Destillation Methylhydrotropidin isoliren, welches aus dem Ammoniumoxydhydrat durch Abspaltung von Methylalkohol im Betrage von über 20 pCt. zurückgebildet worden war.

Das Hydrotropiliden destillirte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 715 mm Barometerstand bei  $118-119^{\circ}$  (corr. Siedep.  $120-121^{\circ}$ ) als farblose, stark lichtbrechende, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeit von intensivem, eigenthümlichen, lauchähnlichen, etwas an Petroleum erinnernden Geruch. Sein specifisches Gewicht

ist 0.8929 (bei 0°, bezogen auf Wasser von 0°), steht also etwa in der Mitte zwischen den Dichten von Toluol und Tropiliden (0.9129 bei 0°/4°).

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}$ .

Procente: C 89.36, H 10.64.

Gef. » » 89.03, 89.23, » 10.39, 10.86.

Die wässrige Suspension des Kohlenwasserstoffs entfärbt augenblicklich Kaliumpermanganat in grosser Menge, seine alkoholische Lösung giebt mit Schwefelsäure braungelbe Färbung, während der unverdünnte Kohlenwasserstoff durch die concentrirte Säure verharzt wird. — Mit ammoniakalischen Silber- und Kupfer-Lösungen giebt das Hydrotropiliden keine Fällung. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt den Kohlenwasserstoff lebhaft unter Harzbildung.

Das Hydrotropiliden addirt Halogene und Halogenwasserstoffsäuren. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Chloroform oder Eisessig entfärbt Brom momentan; aber selbst bei sorgfältiger Kühlung war Abspaltung von Bromwasserstoff nicht zu vermeiden, die Additionsversuche mit Brom ergaben daher kein brauchbares Resultat.

#### Hydrobromid des Hydrotropilidens.

Zur Anlagerung von Bromwasserstoff wurde das Hydrotropiliden in einem Stöpselfläschchen mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit, aus welcher sich ein schweres Oel abgeschieden hatte, auf Eis gegossen, das Hydrobromid mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Sodaauslösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, eingedampft und das hinterbleibende Oel durch Destillation im Vacuum (die Menge reichte für die Bestimmung des Siedepunkts nicht aus) gereinigt. Das Destillat war ein farbloses, süsslich riechendes, in alkoholischer Lösung gegen Permanganat unbeständiges, also anscheinend ungesättigtes Oel, welches in Chloroformlösung kein Brom addirte. Die Analyse zeigte, dass ein, wenn auch nicht ganz reines, Monohydrobromid des Hydrotropilidens vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{11}Br$ .

Procente: Br 45.71.

Gef. » » 46.21, 46.49.