

Cholesterin lieferte¹⁾; erst die Mutterlauge gab etwas Isocholesterin. Bei drei Sorten lieferte der in Weingeist leicht lösliche Theil des Fettes bei der Verseifung viel Cholesterin, bei der vierten fast nichts. Das Mengenverhältniss des bei der Verseifung erhaltenen alkoholischen Theils zu den Säuren zeigte starke Schwankungen. Auch wurden Schwankungen in der Elementarzusammensetzung des Fettes constatirt. Solche Verschiedenheiten, welche vielleicht nicht nur das Mengenverhältniss, sondern auch die Qualität der Wollfettbestandtheile betreffen²⁾, können um so weniger auffallen, als man in der Wollkunde verschiedene Arten nicht nur des Fettschweisses, sondern auch wohl des Wollfettes³⁾ unterscheidet; auch weiss man, dass der Fettgehalt der Schafwolle ausserordentlich grossen Schwankungen⁴⁾ unterliegt.

**204. Richard Willstätter und Wilhelm Müller:
Ueber Tropolamine.**

[IX. 5) Mittheilung über »Ketone der Tropicgruppe«.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor zwei Jahren ergab das Studium der Reduction⁵⁾ von Tropicinon das unerwartete Resultat, dass dieses Keton, das Oxydationsproduct des Tropicins, bei der Wasserstoffzufuhr unter verschiedenartigen Bedingungen an Stelle von Tropicin eine isomere Alkoholbase, ψ -Tropicin, liefert, welche alsdann aus Tropicin direct gewonnen wurde durch Erhitzen mit Natriumamylat. Dieses durch seinen beträchtlich höheren Siedepunkt und Schmelzpunkt, sowie durch die charakteristischen Merkmale seiner gut krystallisirenden Derivate vom Tropicin

¹⁾ Vor Kurzem verseifte ich einen kleinen, noch in meinen Händen befindlichen Rest dieser Wollfett-Sorte, dessen Gewicht nur 19.5 g betrug. Die Lösung der dabei erhaltenen Wollfett-Alkohole (Rohproduct) in Aether-Weingeist lieferte binnen 24 Stunden eine Krystallisation von Cholesterin, deren Gewicht fast 1.5 g betrug.

²⁾ Auch Darmstädter und Lifschütz (diese Berichte 29, 622) halten es für möglich, dass Wollfett verschiedener Provenienz eine ungleiche Zusammensetzung habe.

³⁾ Vergl. Rohde, das Wollhaar, S. 25.

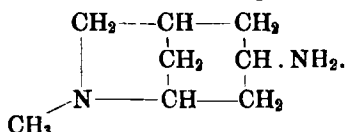
⁴⁾ Ich selbst konnte Schwankungen von 7–34 pCt. constatiren.

⁵⁾ Die ersten acht Mittheilungen: Diese Berichte 29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; 30, 731 und 2679.

⁶⁾ Diese Berichte 29, 936.

wohlunterschiedene Alkamin erwies sich als identisch mit der von C. Liebermann¹⁾ beschriebenen Spaltungsbase des Benzoyl- ψ -Tropineins (Tropacocain), welches F. Giesel in javanischen Cocablättern aufgefunden hatte. Mithin waren das Solaneenalkaloïd Atropin und jenes Nebenalkaloïd des Cocains als Säureester von zwei nicht nur isomeren, sondern structuridentischen Alkoholbasen aufzufassen. Als plausible Erklärung dieser Isomerie, welche bei den entsprechenden entmethylirten Basen, Tropigenin, einem Oxydationsproduct von Tropin, und ψ -Tropigenin²⁾, dem Reductionsproduct von Nortropinon und Oxydationsproduct von ψ -Tropin, sowie bei den *N*-Benzoylderivaten dieser Norverbindungen wiederkehrt, wurde die Annahme geometrischer Isomerie vorgeschlagen.

Um für die Deutung dieser Isomerieerscheinung eine umfassendere experimentelle Grundlage zu gewinnen, haben wir nun die Reduction von Tropinonoxim untersucht und dabei zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N \cdot NH_2$ aufgefunden, welche wir als Tropyamine bezeichnen und denen wir folgende Constitutionsformel³⁾ zuschreiben:



Die Beziehungen zwischen diesen beiden Diaminen liessen sich auf die nämliche Weise feststellen, wie früher diejenigen zwischen den zugehörigen Alkoholaminen Tropin und ψ -Tropin; auch konnten wir die Erfahrungen berücksichtigen, welche C. Harries⁴⁾ in seinen interessanten »stereochemischen Untersuchungen in der Piperidinreihe« in den letzten Jahren gesammelt hat. Den oben erwähnten Isomeriefällen ähnliche Erscheinungen beobachtete nämlich Harries, indem er zeigte, dass bei der Reduction von Vinyldiacetonamin ein Gemenge zweier Alkamine⁵⁾ entsteht, ein stabiles vom Schmp. 137—138° und

¹⁾ Diese Berichte 24, 2336 und 2587; 25, 927.

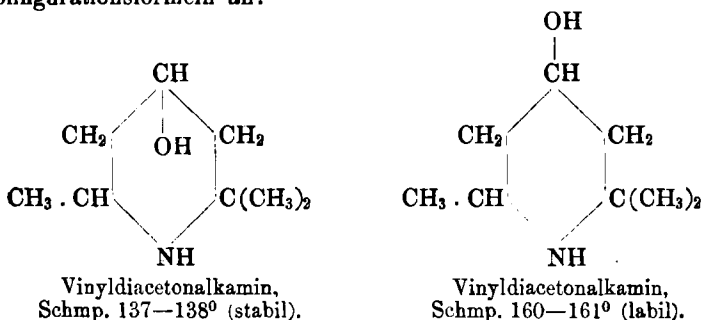
²⁾ Diese Berichte 29, 1636 und 2231.

³⁾ Analog der kürzlich vorgeschlagenen Formel des Tropins, cfr. diese Berichte 30, 2679.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 521 und Ann. d. Chem. 294, 336.

⁵⁾ Hr. Harries erwähnt in seiner Abhandlung, dass ich die Vermuthung ausgesprochen habe (diese Berichte 29, pg. 942, Fussnote 2), es müsse die Isomerie von Tropin und ψ -Tropin beim Triacetonalkamin wiederkehren. Da ist meine kurze Bemerkung wohl missverstanden worden. Ich habe auf die von Heintz Pseudotriacetonamin genannte Base »von zweifelhafter Zusammensetzung und Molekulargrösse« hingewiesen, ohne eine Ansicht zu äussern bezüglich ihrer Constitution und ev. Analogie zu ψ -Tropin. Harries wendet ein, das Triacetonalkamin besitze bei symmetrischem Molekül nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Ich möchte der Annahme den Vorzug geben, dass es vielmehr kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalte. (Willstätter.)

ein labiles vom Schmp. 160—161°, und dass Vinyldiacetonaminoxim bei der Reduction mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte ein α -*p*-Aminotrimethylpiperidin liefert, welches dem stabilen Alkamin entspricht, dagegen bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol ein mit dem labilen Alkamin correspondirendes β -*p*-Aminotrimethylpiperidin. Die sterische Verschiedenheit der beiden Vinyldiacetonalkamine (und analog diejenigen der Aminopiperidine) deutet Harries, nicht ohne anderen Erklärungen Raum zu geben, durch Configurationsformeln an:



Diese Formeln sollen nach der Ansicht von Harries nicht etwa eine *cis-trans*-Isomerie im Sinne der v. Baeyer'schen Theorie zum Ausdruck bringen, sondern sie sollen besagen, dass die räumliche Anordnung der Hydroxyl-, bezw. Amin- gegenüber der Imin-Gruppe bei diesen Isomeren eine verschiedenartige ist, worauf das Verhalten der Aminopiperidine gegen Schwefelkohlenstoff hinweist.

Einfacher liegen die Möglichkeiten von Raumisomerie, wo sich eine Imidogruppe nicht an der Ringbildung beteiligt, bei den Amido-derivaten homocyclischer Systeme, einiger Campher- und Terpen-Reihen, nämlich bei den Menthyl-, Carvyl- und Fenchyl-Aminen, welche gemäss Zusammensetzung und Bildung zu den Aminopiperidinen und Tropyl-aminen in Beziehung stehen. Auch hier sind Isomerieerscheinungen beobachtet worden¹⁾, und Wallach²⁾ hat die Vermuthung ausgesprochen, dass Cistransisomerie vorliege, z. B. bei dem durch Reduction von *l*-Menthonoxim entstehenden *l*-Menthylamin³⁾ und dem *d*-Methylamin, das er aus Menthon durch Einwirkung von Ammoniumformiat gewann⁴⁾.

¹⁾ Die ersten derartigen Beobachtungen rühren von H. Goldschmidt her (diese Berichte 26, 2084); cfr. H. Goldschmidt und A. Fischer, diese Berichte 30, 2069.

²⁾ Nachr. d. kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1897, 304.

³⁾ Ann. d. Chem. 276, 296.

⁴⁾ Bemühungen, die nämliche Reaction bei dem Tropinon anzuwenden, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Während somit die Isomerieen der Aminopiperidine und der Menthylamine von Harries und von Wallach nicht auf die nämliche Ursache zurückgeführt werden, steht dennoch sowohl zur Isomerie der Aminopiperidine wie auch zu derjenigen der Menthylamine in strenger Analogie die Isomerie von Tropin und ψ -Tropin, sowie die der Tropigenine und Tropyamine gemäss der im Folgenden darzulegenden Auffassung.

Tropinonoxim liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam in warmer, schwach essigsaurer, weingeistiger Lösung ein unzersetzt destillirbares, durch zahlreiche woblkrystallisirte Salze und Derivate charakterisirtes Tropyamin, dagegen bei der Reduction mit Natrium in siedender amyalkoholischer Lösung ein jenem zwar sehr ähnliches, aber insbesondere durch seine Verbindung mit Schwefelkohlenstoff und Phenylsenföf scharf von ihm zu unterscheidendes Isomeres¹⁾. Das auf letzterem Weg gewonnene Tropyamin ist das stabile (alkalisch-stabile) Isomere, da es auch beim andauernden Kochen mit Natriumamylat keine Veränderung erleidet. Hingegen lässt sich die bei der Reduction in saurer Lösung entstehende isomere Base durch mehrstündiges Erhitzen mit Natriumamylatlösung nach der behufs Ueberführung von Tropin in ψ -Tropin ausgearbeiteten Methode zum überwiegenden Theil umwandeln in ihr Isomeres. Sie ist also das labile Tropyamin (im Folgenden einfach als Tropyamin bezeichnet) und entspricht der Alkoholbase Tropin; das gegen Natriumamylat stabile Isomere, welches ψ -Tropyamin genannt werden soll, correspondirt demnach mit dem ψ -Tropin.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf die beiden Diamine verläuft nicht glatt und ergab nicht die erwarteten einfachen Resultate; wir lassen deshalb diese Reaction bei der Erörterung der Beziehungen zwischen Tropyaminen und Tropanolen unberücksichtigt und werden bei einer späteren Gelegenheit darüber berichten.

Es haben sich somit, sowohl was Bildung wie Verhalten betrifft, bemerkenswerthe Unterschiede ergeben zwischen den Tropyaminen und den von Harries gründlich untersuchten Reductionsproducten des Vinylacetonaminnoxims.

Die Methode zur Reduction dieses Piperidonoxims (mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte), welche in guter Ausbeute das α -*p*-Aminotrimethylpiperidin liefert, lässt sich durchaus nicht mit gleichem Erfolg beim Tropinonoxim anwenden, indem letzteres unter gleichen Umständen den Stickstoff der Oximidogruppe unter Rückbildung von Tropinon verliert. Und wenn wir auch bei der Reduction

¹⁾ In ähnlicher Weise gewinnen C. Harries und T. Haga (diese Berichte 31, 550), wie wir erst nach Vollendung dieser Mittheilung erfahren, zwei Reductionsproducte des Acetylacetonnoxims.

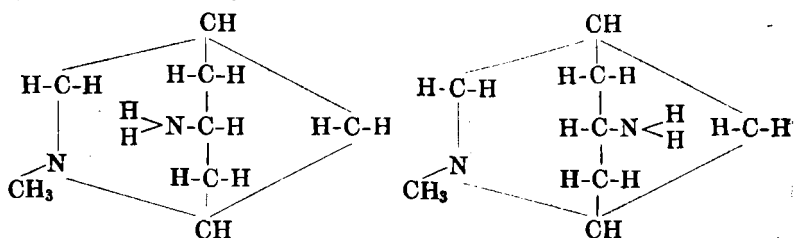
mit Natrium und Amylalkohol nicht weniger glatte Resultate als Harries bei der Gewinnung seiner β -Base erhielten, so sind es doch nicht die einander entsprechenden Amine, welche auf solche Weise entstehen: das β -Aminotrimethylpiperidin lässt sich mit salpetriger Säure überführen in das labile β -Vinylacetonalkamin; unser Reductionsproduct gehört der stabilen ψ -Reihe an; umgekehrt liefert das Vinylacetonaminoxim bei der Reduction in saurer Lösung ein stabiles, Tropinonoxim das labile Diamin. Während Tropylamin auf demselben Wege, wie Tropin, in sein Isomeres umgewandelt wird, bleiben beide Aminopiperidine beim Kochen mit Natriumamylat unverändert. Die Beziehungen der Diamine von Harries zu den Alkinen ergaben sich nur aus der übrigens auch hier nicht glatt verlaufenden Zersetzung mit salpetriger Säure. Endlich beruhen die im experimentellen Theil angeführten Unterschiede, welche die Aminopiperidine und Tropylamine im Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff aufweisen, darauf, dass die ersteren primär-secundäre, die letzteren primär-tertiäre Basen sind.

Während wir uns mit der Ergänzung der experimentellen Grundlagen für die Erklärung der Isomerie von Tropin und ψ -Tropin beschäftigten, hat A. Béhal ¹⁾, fussend auf der Merling'schen Formel, unsere (übrigens nicht citirten) Versuche mit Betrachtungen der Beziehung von Tropin zu ψ -Tropin commentirt, deren Speculationen nichts Neues boten, ausser der willkürlichen Annahme, dass die drei Ebenen, welche die Schwerpunkte des Stickstoffs und der Kohlenstoffatome von Tropin enthalten, sich unter 120° schneiden.

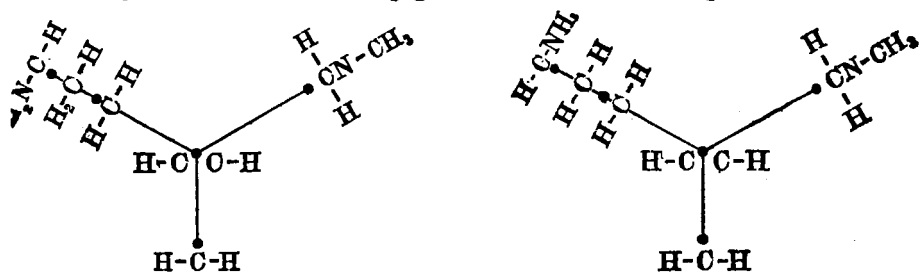
Tropan und Tropinon enthalten sowohl nach Merling's, wie nach der kürzlich vorgeschlagenen Constitutionsformel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und sind folglich nach der van t'Hoff'schen Lehre in mehreren isomeren Formen möglich. Aber es sind Tropan, Tropicidin und das mit seinen zahlreichen Abkömmlingen am eingehendsten betrachtete Tropinon nur in je einer Modification bekannt geworden. Wenn nun dieses sowie das entmethylirte Keton je zwei Alkohole, Tropinonoxim zwei Amidverbindungen liefert, so ist es klar, dass das neu entstehende, dritte, asymmetrische Kohlenstoffatom Ursache und Ort der beobachteten Isomerie ist. Es scheint uns nun als erwiesen, dass in diesen durch die ganze Gruppe verfolgten Fällen geometrische Isomerie und zwar Cistransisomerie vorliegt. Die an das dritte asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten H und OH bezw. H und NH_2 nehmen eine verschiedene Stellung ein in Bezug auf die beiden Theilgruppen: CH_2 und

¹⁾ Bull. soc. chim. 3. sér. tome XVII, 435 (1897).

$\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)$ des Pyrrolidinkerns, wie aus folgenden Configurationsformeln ¹⁾ der Tropyamine ersichtlich ist:



Eine klarere Darstellung des Unterschiedes in der räumlichen Anordnung dieser Isomeren gewinnen wir mit Hilfe der Kekulé'schen Atommodelle durch verticale Projection der Moleküle auf die Ebene des Papiers: während hierbei die zwei Methingruppen der Tropinbasen in einem Punkt zusammenfallen (Centrum der Figur), werden die zwischen denselben befindlichen drei Ringssegmente: CH_2 , $\text{CH}_2 \cdot \text{CHR} \cdot \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)$ als gerade Strecken dargestellt, welche von jenem Punkt in beliebig gezeichneten Winkeln ausgehen.



So sieht man, dass sich bei dem einen Tropyamin die Amidogruppe (ebenso wie das Hydroxyl eines Tropins) zwischen nur von Kohlenstoffatomen gebildeten Complexen befindet, bei dem andern zwischen einem solchen und dem $\text{N}(\text{CH}_3)$ -haltigen Segmente.

Wenn wir somit die Tropyamine und Tropanole abweichend von der bei den Aminopiperidinen entwickelten Anschauung von Harries als *cis-trans*-isomer betrachten im Sinne der v. Baeyer'schen Theorie und analog den Menthylaminen Wallach's, so schliesst unsere Auffassung doch die Besonderheit der auf das Verhalten seiner Diamine gegen Schwefelkohlenstoff gegründeten Annahme von Harries ein, derzufolge die Amidogruppe vom cyclischen Stickstoff entweder abgewandt oder ihm zugekehrt ist, wodurch Gelegenheit zur Ringbildung zwischen den Stickstoffatomen entsteht.

¹⁾ Diese Symbole entsprechen genau den Configurationsformeln für Tropin und ψ -Tropin, welche früher unter Zugrundelegung der Merling'schen Anschauung aufgestellt wurden (cfr. R. Willstätter, Habilitationsschrift, München 1896, pag. 53).

Experimenteller Theil.

Reduction von Tropinonoxim mit Natrium in amyalkoholischer Lösung.

Tropinonoxim liefert nach diesem Verfahren ψ -Tropylamin in völliger Reinheit und annähernd theoretischer Ausbeute. In die kochende Lösung von 20 g des Oxims in 240 ccm Amylalkohol werden 36 g Natrium allmählich in kleinen Stücken eingetragen; durch portionenweisen Zusatz der nämlichen Menge Amylalkohol wird die Auflösung des Metalls unterstützt und bis zu deren Beendigung die Flüssigkeit in lebhaftem Sieden erhalten. Alsdann fügt man zu der erkaltenden Lösung etwa $\frac{1}{2}$ L Wasser und säuert die Flüssigkeit unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure an; die amyalkoholische Schicht wird abgehoben und mehrmals mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Lösungen haben wir zur Vertreibung des Amylalkohols auf dem Wasserbad eingedampft, dann mit Aetznatron übersättigt und die Base mit Wasserdampf abdestillirt. Beim Eindunsten des mit Salzsäure aufgenommenen Destillats hinterblieb das gebildete ψ -Tropylamin in Form seines farblosen, krystallinischen, hygroscopischen Chlorhydrats.

 ψ -Tropylamin, $\text{NC}_8\text{H}_{14} \cdot \text{NH}_2$.

Die freie Base wurde aus dem rohen Chlorhydrat mit concentrirter Natronlauge in Freiheit gesetzt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit reichlichen Mengen Aether isolirt; wir dampften die mit geschmolzenem Aetzkali scharf getrocknete ätherische Lösung ein und destillirten das Diamin zu wiederholten Malen über Baryumoxyd im luftverdünnten Raum. Hierbei geht die Base vom ersten bis zum letzten Tropfen constant und unzersetzt siedend über als farbloses, wasserklares Oel und zwar unter 17.5 mm Druck bei 98—100°, unter 26 mm bei 107° (Quecksilber im Dampf).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. C 68.57, H 11.43, N 20.00.

Gef. » 68.72, » 11.69, • 19.84.

ψ -Tropylamin lässt sich auch unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destilliren; es siedet bei 213° (corr., beob. Sdp. 208° bei 718 mm; Therm. bis 110° im Dampf) und zeigt auch bei stundenlangem Aufbewahren in einer Kältemischung keine Neigung zur Krystallisation. Es besitzt einen nicht aufdringlichen, piperidinartigen Geruch, bildet mit Chlorwasserstoff Nebel und zieht an der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure an unter Bildung eines krystallinischen Carbamats; es mischt sich mit Aether, Alkohol und unter Wärmeentbindung mit Wasser; gegen Kaliumpermanganat ist es in verdünnter schwefelsaurer Lösung beständig im Sinne der v. Baeyer'schen Reaction. Die überhitzten Dämpfe der Base färben den mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn intensiv roth.

ψ -Tropylamin ist eine starke zweisäurige Base. Es fällt aus den Lösungen von Metallsalzen, z. B. Kupfersulfat oder Eisenchlorid, die Oxyhydrate aus; aus Silbernitratlösung scheidet es Oxyd ab, das im Ueberschuss der Base sich löst, ohne dass beim Kochen Reduction eintritt. Mit Bleinitrat entsteht ein flockiger, aus heissem Wasser krystallisirender Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure eine gelbliche Fällung.

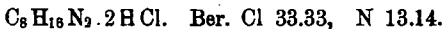
Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Jodjodkalium eine braune ölige Ausscheidung, die sich in einen krystallinischen Niederschlag umwandelt, mit Quecksilberchlorid einen in heissem Wasser und noch leichter in Salzsäure löslichen Niederschlag, welcher daraus in würfelförmlichen Krystallen sich abscheidet.

Die wässrige Lösung des Diamins nimmt Harnsäure leicht und in reichlicher Menge auf.

Bei mehrstündigem Kochen mit einer concentrirten Natriumamylatlösung bleibt ψ -Tropylamin unverändert; die wiedergewonnene Base wurde zur sicheren Identificirung in ihr Pikrat und in die mit Schwefelkohlenstoff sowie mit Phenylsenföl entstehenden charakteristischen Derivate übergeführt.

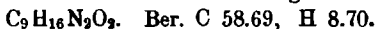
Salze von ψ -Tropylamin.

Das Chlorhydrat ist ebenso wie das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure Salz in Wasser spielend leicht, in Alkohol in der Wärme recht schwer, aber doch beträchtlich löslich, in der Kälte fast unlöslich; bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich sublimiren. Zum Zweck der Analyse aus Sprit umkrystallisirt, bildet es farblose, sehr hygroskopische Nadeln.



Gef. » 32.97, » 13.07, 13.03.

Das Carbat, $C_8H_{16}N_2 + CO_2$, entsteht allmählich beim Aufbewahren der Base unter Luftzutritt und sofort beim Einleiten von Kohlensäure in ihre ätherische Lösung. Es ist eine luftbeständige krystallinische Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam in durchsichtigen langen Nadeln sublimirt und die beim Erhitzen bei etwa 100° dissociirt. Chlorcalciumlösung fällt es erst beim Kochen.



Gef. » 58.64, » 9.12.

Das Pikrat scheidet sich selbst aus sehr stark verdünnten Lösungen des Diamins auf Zusatz von Pikrinsäure als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Er ist in siedendem Alkohol und in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leicht löslich und bildet bei rascher Abscheidung dendritisch verzweigte, unter dem Mikroskop lycopodium-ähnliche Aggregate, bei langsamer Krystallisation glänzende Spiesse. Schmelzpunkt und Zersetzung unscharf bei $236-238^\circ$.



Das goldchlorwasserstoffsäure ψ -Tropylamin stellt einen kanariengelben, flockigen Niederschlag dar, der sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem ziemlich schwer löst und aus letzterem in verschiedenartigen Krystallisationen sich ausscheidet, mitunter in flimmernden Blättchen oder in haarfeinen Nadeln, oder auch in derben prismatischen Formen. Den Analysen zu Folge lagen wohl Gemenge mehrerer Salze mit verschiedenem Krystallwassergehalt vor; es wurde aber auch eine Krystallisation erhalten, welche im lufttrocknen Zustande den für das Salz $C_8H_{16}N_2 + 2AuCl_4H$ berechneten Goldgehalt zeigte. Schmp. 223—224° (unter Zers.).

$C_8H_{16}N_2Cl_8Au_2$. Ber. Au 48.05. Gef. Au 48.06.

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Es krystallisirt in orange-gelben, stark glänzenden, krystallwasserhaltigen, rhomboëderähnlichen Blättchen. Bei 105° entwässert, ist das Salz sehr hygroskopisch; es schmilzt bei 257° unter Zersetzung.

$C_8H_{16}N_2.PtCl_6.H_2.2H_2O$. Ber. H_2O 6.14. Gef. 5.94, 5.82.

$C_8H_{16}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.45, Gef. Pt 35.44, 35.29.

ψ -Tropylamindithiocarbamat, $S:C\left\langle\begin{array}{c} NH \\ S \end{array}\right\rangle(C_8H_{15}N)$.

Da die Base Schwefelkohlenstoff unter heftiger Reaction addirt, stellt man das Thiocarbamat durch Vermischen der Componenten in ätherischer oder alkoholischer Lösung dar. Es bildet ein farbloses, krystallinisches Aggregat, das zur völligen Reinigung wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Man gewinnt den Körper in wohlausgebildeten durchsichtigen Prismen, welche oft charakteristische schwalbenschwanzförmige Zwillingbildungen zeigen, bei rascher Ausscheidung in lebhaft glänzenden, trapezförmigen Blättchen. Das Thiocarbaminat löst sich in ca. 50 Theilen siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und den gebräuchlichen organischen Solventien. Die wässrige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen flockigen weissen Niederschlag, der sich beim Aufkochen nicht verändert (Unterschied von den Thiocarbaminaten der Aminopiperidine nach Harries¹⁾). Es schmilzt, vorher zusammensinternd, bei 204—205° unter Zersetzung.

$C_8H_{16}N_2S_2$. Ber. C 50.00, H 7.41, N 12.96, S 29.63.

Gef. » 49.83, » 7.78, » 12.70, » 29.63.

ψ -Tropylphenylthioharnstoff, $S:C\left\langle\begin{array}{c} NH.C_6H_5 \\ NH.C_8H_{14}N \end{array}\right\rangle$.

Dieses charakteristische Derivat entsteht unter Erwärmung beim Zusammenbringen methylalkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und der Base und wird leicht in analysenreinem Zustande erhalten durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 359, 361 u. 370.

Umkrystallisiren aus Essigester, worin es sich in der Wärme leicht, schwer in der Kälte löst; in Wasser und in Aether löst sich die Verbindung sehr schwer, in Alkohol und in Aceton äusserst leicht, ebenfalls leicht in Mineralsäuren. Der Thioharnstoff krystallisirt in schönen seideglänzenden Prismen und Nadeln, welche scharf bei 172° schmelzen.

$C_{15}H_{21}N_3S$. Ber. C 65.45, H 8.00, S 11.63.
Gef. » 65.40, » 8.00, » 11.56.

Reduction des Tropinonoxims mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

Mit Hilfe dieser Methode haben wir eine dem ψ -Tropylamin sehr ähnliche Base von gleicher Zusammensetzung gewonnen, die sich aber namentlich bei dem Vergleich des Platindoppelsalzes, sowie der mit Schwefelkohlenstoff und mit Phenylsenföf entstehenden Additionsproducte als verschieden von jener ψ -Base erwies. Die letzteren für die Charakterisirung und die Identificirung¹⁾ unserer Diamine vorzugsweise geeigneten Verbindungen haben auch leicht erkennen lassen, dass in dem mittels des nun zu beschreibenden Verfahrens gewonnenen Reductionsproduct ein annähernd reines und einheitliches Tropylamin vorlag.

Die Lösung von 5 g Tropinonoxim in 20 ccm Alkohol haben wir mit Eisessig angesäuert, auf ca. 60° erwärmt und mit 200 g 3-proc. Natriumamalgam in kleinen Portionen allmählich in etwa 10 Stunden versetzt; durch wechselweisen Zusatz von Eisessig und von Alkohol (noch 100 ccm) wurde dafür Sorge getragen, dass die Flüssigkeit andauernd schwach sauer reagirte und dass die Einwirkung des Amalgams nicht zu träge verlief. Dieselbe musste im siedenden Wasserbade unter Hinzufügung von 20 ccm Wasser zu Ende geführt werden. Hierauf verdünnt man mit Wasser, beseitigt das Quecksilber und destillirt nach dem Verjagen des Alkohols das Tropylamin aus der mit grossem Ueberschuss von Aetznatron versetzten Lösung mit Hilfe von Wasserdampf ab.

Tropylamin, $C_8H_{16}N_2$.

Das neue Diamin wurde nach genau der nämlichen Methode wie die ψ -Base isolirt (Ausbeute ca. 43 pCt. der berechneten Menge) und gereinigt. Es liess uns, abgesehen von einer geringen Siedepunktsdifferenz, in seinen physikalischen Eigenschaften und seinen Fällungsreactionen keinen Unterschied von seinem Isomeren wahrnehmen. Das Tropylamin destillirt bei ca. 12 mm Druck zwischen 91—92°;

¹⁾ Bei öfters wiederholter Darstellung der beiden Isomeren wurden stets Proben in diese Derivate übergeführt.

es siedet unter 760 mm bei 211° (corr.) und erstarrt nicht bei andauernder Abkühlung auf -20° .

$C_8H_{16}N_2$. Ber. C 68.57, H 11.43, N 20.00.
Gef. » 68.84, » 11.59, » 20.10.

Salze von Tropyllamin.

Das Tropyllamin bildet sehr leicht lösliche Haloödsalze, auch ein leicht lösliches Urat.

Das Pikrat ist in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich, es krystallisirt in länglichen, zumeist vierseitigen und rhombenähnlichen, mitunter zu charakteristischen Vierlingen vereinigten Blättchen, die bei 235° schmelzen und sich zersetzen.

$C_{20}H_{22}N_8O_{14}$. Ber. N 18.73. Gef. N 19.05.

Das platinchlorwasserstoffsäure Tropyllamin unterscheidet sich vom Salz der ψ -Base durch seine bedeutend geringere Löslichkeit und sein Auftreten in krystallwasserfreiem Zustande, während es hinsichtlich seiner Krystallform mit dem Platindoppelsalz von Tropyllamin Aehnlichkeit zeigt. In wohlkrystallisirtem Zustand erhält man das Salz durch Vereinigung heisser verdünnter Lösungen von Tropyllamin und Platinchlorid: es bilden sich derbe, rothe, prismatische Krystalle, welche sich in Wasser bei Siedehitze schwer lösen und beim Erkalten in rhomboëderähnlichen Tafeln vom Schmp. 257° (Zers.) auskrystallisiren.

$C_8H_{16}N_2 \cdot PtCl_6$. Ber. Pt 35.45. Gef. Pt 35.49, 35.43.

Tropyllamindithiocarbamat, $CS_2 \cdot N_2H_{16}C_8$.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und zwar erheblich leichter (in 20 Theilen siedendem Wasser), als das entsprechende ψ -Tropyllaminderivat; von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird sie sehr schwer aufgenommen. Das Thiocarbamat scheidet sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in Form von beeren-, pilz- und hantel-förmigen Aggregaten ab, welche bei starker Vergrößerung aus Krystallblättchen und Stäbchen zusammengesetzt erscheinen; es schmilzt bei $194-195^{\circ}$ unter Zersetzung. †

$C_8H_{16}N_2S_2$. Ber. C 50.00, H 7.41, S 29.63.
Gef. » 50.06, » 7.39, » 29.71.

Tropyllphenylthioharnstoff, $CS(NH \cdot C_6H_5)(NH \cdot C_8H_{14}N)$.

Das aus der Lösung der Base in Essigester oder Wasser mit Phenylsenfölg ausgeschiedene Additionsproduct haben wir durch Umkrystallisiren aus Essigester völlig rein gewonnen; es ist darin leichter löslich, als die ψ -Tropyllaminverbindung, nämlich in der Wärme recht leicht, in der Kälte ziemlich leicht löslich, auch in Aceton sehr leicht, in Aether schwer löslich, in Wasser fast unlöslich.

Der einheitliche und reine Thioharnstoff krystallisirt in mehreren verschiedenartigen Formen: in sechseitigen Tafelchen und kurzen Prismen, welche lebhaftere Interferenzerscheinungen zeigen, sowie in längeren Spiessen und Nadeln. Diese Krystallformen zeigten genau den nämlichen Schmp. $142-143^{\circ}$ und wurden bei mehrmaligem Umkrystallisiren stets neben einander erhalten. Bei rascher Krystallisation unter dem Mikroskop beobachtet man an den Ecken abgerundete vierseitige Blättchen.

$C_{15}H_{21}N_3S$. Ber. C 65.45, H 8.00, S 11.63.

Gef. » 65.61, » 8.22, » 11.58.

Umlagerung von Tropyamin in ψ -Tropyamin.

Bei mehrstündigem Kochen mit einer concentrirten Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol erfährt das Tropyamin Umlagerung in die isomere Base; und zwar fanden wir bei wiederholten Versuchen, dass in dem Reactionsproduct mehr, als die Hälfte ψ -Tropyamin, daneben aber immer noch eine geringe Menge des unveränderten Diamins enthalten war. Die Trennung der beiden Diamine liess sich am besten durch fractionirte Krystallisation des Phenylsenföladitionsproductes bewerkstelligen, ausserdem, wengleich weniger scharf, mit Hilfe der Dithiocarbamate.

Man löst 6 g Natrium in 60 g Amylalkohol und trägt die Mischung von je 3 g Tropyamin und Amylalkohol in die Flüssigkeit ein, die man alsdann $2\frac{1}{4}$ Stunden lang am Rückflusskühler kocht; die Isolirung des Reactionsproductes erfolgt am einfachsten auf die nämliche Art, wie die oben angeführte Gewinnung des ψ -Tropyamins. Die beinahe quantitativ wiedergewonnene Base zeigte keine bemerkbaren Unterschiede vom Ausgangsmaterial, war auch gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung beständig, ergab aber bei der Betrachtung ihrer Derivate die Kriterien eines Gemenges. Das Pikrat zeigte die Formen der zwei beschriebenen Tropyaminpikrate, nämlich baumartig verzweigte Aggregate und vierseitige Blättchen. Den phenylirten Thioharnstoff haben wir durch wiederholtes Digeriren mit einer zur Lösung nicht hinreichen Menge Essigester und durch mehrmaliges Umkrystallisiren des in Lösung gegangenen und des zurückbleibenden Antheils zerlegen können in die schwerer lösliche, bei $171-172^{\circ}$ schmelzende, ihrer Quantität nach überwiegende Fraction des ψ -Tropyl-phenylthioharnstoffes, der in langen, seideglänzenden Prismen krystallisirte, und in die bei etwa $144-146^{\circ}$ unscharf schmelzende, nicht ganz reine Fraction des Tropyaminderivates, welches in kurzprismatischen Formen und in den charakteristischen Tafelchen auftrat.

Das Dithiocarbamat des Umlagerungsproductes haben wir bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in vier Fractionen zerlegt,

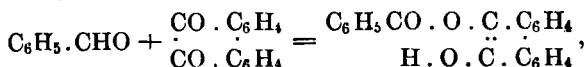
welche nur geringe Schmelzpunktdifferenzen zeigten; indessen konnten wir mit Hilfe des Mikroskopes hauptsächlich bei der am leichtesten löslichen Portion neben den vierseitigen gerundeten Blättchen der ψ -Tropylaminverbindung die beerenförmigen Aggregate des Tropylaminderivats beobachten, während sich die schwerer löslichen Fractionen hauptsächlich aus den eigenthümlichen trapezförmigen Täfelchen des ψ -Tropylamindithiocarbamats zusammensetzten.

205. Heinr. Klinger und Wilh. Kolvenbach:
Die Bildung von Acetohydrochinon aus Acetaldehyd und Benzochinon im Sonnenlicht.

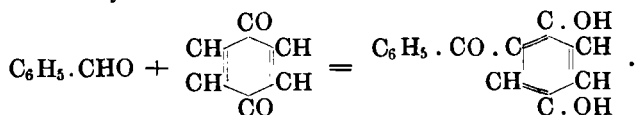
[Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Ueber die durch Sonnenlicht bewirkte Vereinigung von Aldehyden und Chinonen ist bereits früher berichtet worden¹⁾. Aus Phenanthrenchinon und Aldehyden bilden sich bei der Belichtung Ester des Phenanthrenhydrochinons, z. B.:



während bei Anwendung von Benzochinon Kernsynthesen stattfinden, also aus Benzaldehyd und Benzochinon nicht Hydrochinonbenzoat sondern Benzohydrochinon entsteht:



Für diesen Verlauf der Reaction haben wir im vorigen Sommer ein neues Beispiel kennen gelernt, welches ganz besonders beweisend ist, da es zu einem bereits bekannten, auf andere Weise dargestellten Körper führt.

Fein gepulvertes Benzochinon (5 g) wurde mit frisch destillirtem Acetaldehyd (30 ccm), im Rohre eingeschlossen, lange Zeit hindurch der directen Sonnenstrahlung ausgesetzt. Das Chinon löst sich schnell; die hellgelbe Lösung färbt sich bald dunkel; nach einigen sonnigen Tagen setzen sich Krusten von Benzochinhydrone ab, die schliesslich die Innenwand der Röhre ganz umkleiden und durch Schütteln nur schwer zu entfernen sind. Um dies zu erleichtern, ist es angebracht, ein Stück dicken Glasstabes in die Röhre mit einzuschliessen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 249, 237; Diese Berichte 24, 1340.