

Je 5 g des so gewonnenen Morphenolmethyläthers werden zur Ueberführung in Morphenol im Oelbad 1—1½ Stdn. mit 50 ccm Eisessig und 25 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 auf 130—135° (Oelbadtemperatur) am Rückflusskühler erhitzt.

Bei höherer Temperatur entstehen schwarze, verharzte Producte. Dann wird die Masse in mit etwas Bisulfit versetztes Wasser gegossen, Abscheidung weisser voluminöser Fällung, abfiltrirt, ausgewaschen, gelöst in wenig Natronhydrat, filtrirt, Filtrat angesäuert und mit Aether ausgezogen. Aetherrückstand: wenig gefärbtes, in Nadeln krystallisirtes Morphenol. Ausbeute ungefähr 90 pCt. vom angewandten Methyläther.

Strassburg i. E. Privatlaboratorium.

**46. Richard Willstätter und Fritz Iglauer:
Ueber Oxymethylentropinon.**

(XIII. 1) Mittheilung über »Ketone der Tropicgruppe«.)

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

(Eingegangen am 20. Januar.)

In einer interessanten Abhandlung¹⁾: »Ueber den Einfluss des Carbonyls auf benachbarte Gruppen«, erörtert D. Vorländer die Frage der Carbonylwirkung und kommt zu dem Resultat, »dass es noch vollständig ungewiss ist, ob der reactionserleichternde Einfluss des Carbonyls auf benachbarte Gruppen der negativen, sauermachenden Natur desselben zuzuschreiben ist, oder anderen, noch unbekanntem Eigenschaften«. Vorländer erwartet Beiträge zur Lösung dieser Frage von einer Prüfung des Verhaltens der Aminoketone, in denen die reactionsfähigen Gruppen einerseits durch den basischen Aminorest, von der andern Seite durch das saure Carbonyl beeinflusst werden.

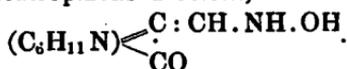
Nach dieser Richtung ist das Verhalten eines Amidoketons vor ein paar Jahren eingehend studirt worden²⁾, nämlich des Tropinons, welches mit salpetriger Säure eine Diisonitroverbindung giebt und unter der Wirkung von Natriumäthylat mit zwei Molekülen Aldehyden (z. B. Dibenzalderivat) und successive mit einem und mit zwei

¹⁾ Die früheren Mittheilungen: Diese Berichte 29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; 30, 731, 2679; 31, 1202, 1587, 1672, 2655.

²⁾ Abhandlungen d. Naturforschenden Gesellschaft zu Halle 21, 1899.

³⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 731 u. 2679.

wahren Formyltropinons oder, was wahrscheinlicher ist, das Hydroxylamid des Oxymethyltropinons darstellt, von der Formel:



Es sollte dieses in Form seines schönen Chlorhydrats isolirte sehr leicht veränderliche Hydroxylaminderivat zur Gewinnung von Cyanotropinon und Tropinoncarbonsäure dienen, für deren Darstellung wir aber einen zweckmässigeren Weg gefunden und vorgezogen haben.

Oxymethyltropinon, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Die Condensation von Tropinon mit Ameisensäureester lässt sich sowohl mit Hilfe metallischen Natriums wie auch von alkoholfreiem Natriumäthylat leicht, schon in der Kälte, bewirken und zwar verdient die letztere Methode, die bei der Gewinnung des Oxymethylencamphers nach Bishop, Claisen und Sinclair nicht zum Ziele führt¹⁾, hier bei Weitem den Vorzug; wir wandten Aethylformiat und mit etwas gesteigerter Ausbeute Amylformiat an. Bei der Isolirung des Amidoketonderivates begegnet man erheblichen Schwierigkeiten, die auf der ungemainen Zersetzlichkeit, der Leichtlöslichkeit und dem gleichzeitig basischen wie sauren Charakter der Oxymethylenverbindung beruhen; es empfiehlt sich, selbst die Details des folgenden Verfahrens zu berücksichtigen, das auch bei den Oxymethylenverbindungen anderer Amidoketone anwendbar sein dürfte.

Man fügt unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit und unter Kühlung zur Lösung von 10 g Tropinon und etwa 10 g (berechnet sind nur 8.4 g) Amylformiat in 40 ccm Aether 5 g alkoholfreies Natriumäthylat in einer Portion. Bei eifrigem Schütteln tritt tritt schon nach wenigen Minuten eine sehr lebhaft Reaction ein, welche die ganze Masse zu einem gelblich gefärbten, ziemlich festen Kuchen von Natriumsalz erstarren lässt. Dasselbe, allmählich einen dünneren Brei bildend, wird nach 12–16 Stdn. an der Pumpe rasch und scharf abgesaugt und mit getrocknetem Aether gewaschen. Dann nimmt man die hygroskopische Salzmasse mit absolutem Alkohol auf, versetzt die Lösung unter Kühlung mit wasserfreier, alkoholischer Salzsäure bis zur sauren Reaction und filtrirt vom abgeschiedenen Chlornatrium ab. Nun wird mit Hilfe von frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd die Salzsäure entfernt und, möglichst bald nach Beseitigung des Chlorsilbers, das in Lösung gegangene Silber, das sich unter Spiegelbildung abzuschneiden droht, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die weingeistige Lösung des Oxymethyltropinons haben wir schliesslich unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und den hinterbleibenden Syrup über Schwefelsäure aufbewahrt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 328.

Binnen Kurzem erstarrt derselbe zu einer krystallinischen Masse, die mit etwas absolutem Alkohol angerührt und scharf abgepresst werden muss. Man erhält so 4—6 g der Oxymethylenverbindung, schwach gelblich gefärbt, in annähernd reinem Zustand und kann die Substanz am besten durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollkommen reinigen. Unverändert zurückgewonnen werden dabei 4 g Tropinon.

In Wasser löst sich das Oxymethylentropinon spielend leicht; in Alkohol ist es als Rohproduct leicht löslich, namentlich in der Wärme sehr leicht, dagegen lösen sich die compacten reinen Krystalle viel schwerer. In Holzgeist ist die Substanz sehr leicht löslich, in Aether unlöslich, in Chloroform, Aceton, Ligroin, Benzol und Essigester in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas reichlicher löslich. Sie krystallisirt in farblosen, harten, zu Rosetten vereinigten, dreikantigen Lamellen und schmilzt, wenn völlig rein, bei 128—128.5°, kurz vorher erweichend, unter Zersetzung. Beim Aufbewahren an der Luft färben sich die Lösungen des Körpers bald sehr dunkel und auch die krystallisirte Oxymethylenverbindung verharzt bei längerem Liegen, selbst im verschlossenen Gefäss.

Der Analyse zu Folge, enthält die Verbindung 1 Mol. Wasser, das über Schwefelsäure im Vacuum nicht abgegeben wird und bei der Zersetzlichkeit der Substanz auch nicht durch Trocknen in der Wärme ausgetrieben werden kann.

0.2172 g Sbst.: 0.4636 g CO₂, 0.1610 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.1414 g H₂O. — 0.1351 g Sbst.: 0.2907 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 10.3 ccm N (721 mm, 12°). — 0.2245 g Sbst.: 14.7 ccm N (707 mm, 8°). — 0.1462 g Sbst.: 10.0 ccm N (710.5 mm, 9°).



Ber. C 58.37, H 8.11, N 7.57.

Gef. » 58.21, 58.29, 58.68, » 8.23, 8.19, 8.47, » 7.43, 7.36, 7.68.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann erbeibt 0.1886 (bezw. 0.1828) g Sbst. in 12.61 (bezw. 13.23) g Naphtalin eine Depression von 0.565° (bezw. 0.530°).

Ber. M 185. Gef. M 185 (bezw. 182).

Das Oxymethylentropinon giebt mit Eisenchlorid in wässriger und alkoholischer Lösung eine intensive, rothviolette Färbung, deren Auftreten durch Schwefelsäure gestört wird. Es reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. In wässriger Lösung reagirt die Verbindung auf Lakmus und Curcuma neutral; sie bildet leicht zersetzliche Salze mit Säuren, andererseits Alkalimetallsalze, verbindet sich aber nicht mit gefällttem Kupferhydroxyd¹⁾; dagegen nimmt die Lösung des Oxymethylentropinons Silberoxyd auf und scheidet dasselbe allmählich

¹⁾ Unter den gleichen Bedingungen bildet auch Ecgonin kein Kupfersalz.

unter Spiegelbildung in der Kälte, rasch beim Erhitzen, aus. Mit Goldchlorid entsteht eine gelbe, flockige Fällung, welche sehr leicht Metall abscheidet und nicht umkrystallisirt werden kann. Platinchlorid liefert braune Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, die sich beim Umkrystallisiren in das platinchlorwasserstoffsäure Salz des Tropinons verwandeln. Ebenso leicht spaltet das Oxymethylen-tropinon Ameisensäure ab beim Digeriren mit Alkalilauge, beim Erwärmen mit Sodalösung oder mit Mineralsäuren, sowie mit alkoholischer Salzsäure, die sich folglich hier nicht zur Bereitung des Esters anwenden lässt. Aus dem gleichen Grunde erhielten wir auch bei der Einwirkung von Benzaldehyd und sehr verdünnter Natronlauge in der Kälte durch Eliminirung des Oxymethylenrestes das wohlcharakterisirte Dibenzaltropinon. Das bei der Darstellung des Oxymethylen-tropinons entstehende Natriumsalz liefert mit Benzoylchlorid in der Kälte eine Benzoylverbindung.

Mit Fällungsmitteln liefert die Oxymethylenverbindung folgende Niederschläge: mit Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure reichliche gelbe Ausscheidungen, mit Jodkaliumlösung braunen Niederschlag, mit Tannin flockige Fällung.

Das Pikrat des Oxymethylen-tropinons ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, heiss leicht löslich, namentlich in letzterem Solvens, woraus es in Flocken, die aus Büscheln mikroskopischer flacher Spiesse bestehen, krystallisirt; aus Wasser scheidet es sich in unscharf begrenzten Blättchen ab. Schmp. 177° (unter Zersetzung).

0.2006 g Sbst.: 0.3363 g CO_2 , 0.0745 g H_2O . — 0.2158 g Sbst.: 0.3608 g CO_2 , 0.0820 g H_2O . — 0.1716 g Sbst.: 22.0 ccm N (720 mm, 13°).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_9$. Ber. C 45.45, H 4.04, N 14.14.
Gef. » 45.72, 45.59, » 4.13, 4.22, » 14.40.

Anilid des Oxymethylentropinons, ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$): $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Das Oxymethylentropinon reagirt glatt mit Anilin unter Wasser-austritt beim Erwärmen in essigsaurer Lösung. Man fügt zu 1 g Oxymethylenverbindung 0.55 g Anilin, in Eisessig gelöst, und erwärmt einige Minuten im Wasserbad. Dann lässt sich das Reactionsproduct der mit Wasser verdünnten, alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether entziehen und als rasch krystallisirendes, fast farbloses Oel isoliren. Das Anilid ist in Methyl- und Aethyl-Alkohol in der Kälte ziemlich leicht, warm sehr leicht löslich, in Chloroform auch in der Kälte leicht, dagegen selbst warm sehr schwer löslich in Benzol, Ligroin und Aether, sobald es einmal in krystallinischen Zustand umgewandelt ist. Aus Alkohol krystallisirt es hübsch in Büscheln farbloser, feiner Nadeln vom Schmp. 158° .

0.1558 g Sbst.: 0.4235 g CO₂, 0.1076 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 0.5465 g CO₂, 0.1368 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 20.2 ccm N (720 mm, 21°). — 0.2396 g Sbst.: 24.4 ccm N (766 mm, 20.5°).

C₁₅H₁₈N₂O. Ber. C 74.38, H 7.44, N 11.57.
Gef. » 74.49, 74.13, » 7.59, 7.67, » 11.93, 11.73.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann bewirkten 0.1638 g Sbst. in 12.07 g Phenol und 0.1725 g Sbst. in 11.89 g Naphtalin Erniedrigung von 0.440° bezw. 0.410°.

Ber. M 242. Gef. M 216 (in Phenol), 248 (in Naphtalin).

Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxymethylentropinon.

Bei der Behandlung des Oxymethylenketons mit freiem Hydroxylamin entsteht unter Wasseraustritt eine sehr veränderliche Verbindung von der Zusammensetzung C₉H₁₄N₂O₂, welche sich am besten in Form des schönen und beständigen Chlorhydrats isoliren lässt und vermuthlich das Hydroxylamid des Oxymethylentropinons darstellt, (C₈H₁₁NO : CH . NH . OH).

Wir digerirten die Oxymethylenverbindung mit der aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriummethylat bereiteten methylalkoholischen Lösung der molekularen Menge Hydroxylamin, fügten die berechnete Quantität alkoholischer Salzsäure hinzu und concentrirten dann die Flüssigkeit unter vermindertem Druck. Das sich ausscheidende Salz krystallisirte aus Alkohol, in welchem es in der Hitze leicht, schwer in der Kälte löslich ist, in farblosen, glänzenden Blättchen und meist viereckigen Täfelchen, die bei 239° unter Zersetzung schmelzen; in Wasser ist es spielend leicht löslich. Das Hydroxylaminderivat giebt mit Eisenchlorid beim Erhitzen dunkelgrüne Färbung; es reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung.

0.0951 g Sbst.: 0.1716 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 12.1 ccm N (718 mm, 18°). — 0.1194 g Sbst.: 0.0771 g AgCl.

C₉H₁₅N₂O₂Cl. Ber. C 49.43, H 6.87, N 12.81, Cl 16.25.
Gef. » 49.21, » 7.15, » 13.19, » 15.92.

Condensation von Tropinon mit Essigester.

Wenn man Natrium oder besser alkoholfreies Natriumäthylat auf ein Gemisch von Tropinon mit überschüssigem Essigsäureäthylester einwirken lässt, so erhält man in guter Ausbeute Acetyltropinon als ein leichtflüssiges, alkalisch reagirendes Oel, das mit den üblichen Lösungsmitteln mischbar ist und unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Es giebt mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung und ist in Säuren wie auch in Alkalien unter Salzbildung löslich. Analysirt wurde das Acetyltropinon in Form seines fast unlöslichen Platindoppelsalzes, welches einen ziegelrothen, krystallinischen Niederschlag darstellt.

0.2389 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.0599 g Pt.

(C₁₀H₁₅NO₂ . HCl)₂ . PtCl₄. Ber. Pt 25.26. Gef. Pt 25.07.

Tropinonsemicarbazon.

Anhangsweise sei hier noch das Semicarbazon des Tropinons beschrieben, das wir gelegentlich zur Identificirung des Ketons dargestellt haben; es unterscheidet sich von anderen Semicarbazonen durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser.

Die wässrige Lösung von 1 g Tropinon wird mit salzsaurem Semicarbazid (0.8 g) und Soda (0.38 g) versetzt, dann nach kurzem Stehen mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Chloroform öfters ausgeschüttelt. Beim Eindunsten der Chloroformlösung hinterbleibt das krystallinische Semicarbazon, das sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Holzgeist leicht in der Wärme, ziemlich schwer in der Kälte, in Chloroform ziemlich schwer, in Aether sehr schwer löst. Es krystallisirt aus alkoholischer Lösung in länglichen, sechsseitigen Täfelchen, welche unscharf bei 212—213° schmelzen.

0.1537 g Sbst.: 0.3082 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 30.7 ccm N (722 mm, 14°).

C₉H₁₆N₄O. Ber. C 55.10, H 8.16, N 28.47.

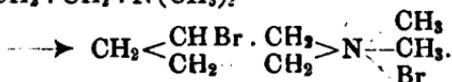
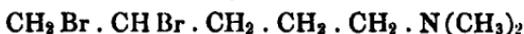
Gef. » 54.69, » 8.34, » 28.34.

47. Richard Willstätter: Ueber die Reaction des Dimethylpiperidins mit Halogenen.

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

(Eingegangen am 20. Januar.)

Mit dem Verhalten von Dimethylpiperidin gegen Halogene haben sich schon vor einer Reihe von Jahren A. Ladenburg und G. Merling beschäftigt; Ladenburg¹⁾ beschrieb das Jodür der Base und Merling²⁾ untersuchte die Einwirkung von Brom, wobei er in untergeordneter Menge das bromwasserstoffsäure Salz eines Dibromids, als Hauptproduct aber das Ammoniumbromid einer bromhaltigen Base auffand. Für diese merkwürdige Reaction gab W. Roser³⁾ eine im Princip richtige Erklärung, welche Merling experimentell bestätigte: Dimethylpiperidin addirt zwei Atome Brom und das Dibromid lagert sich nach Roser's Annahme um in Monobromdimethylpiperidinammoniumbromid, entsprechend den Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 14, 1344; Ann. d. Chem. 247, 58.

²⁾ Diese Berichte 17, 2139; 19, 2628.

³⁾ Diese Berichte 19, 1601.