durch Erhitzen mit Barytwasser verseift und das nicht ohne Verlust isolirte rohe Suberol mit Beckmann'scher Chromsäuremischung oxydirt. So erhielt ich (0,15 g) permanganatbeständiges Keton von reinem pfefferminzartigem Geruch.

Einen Theil des Präparates führte ich mit Benzaldehyd und Natriumalkoholatlösung nach der Vorschrift von O. Wallach³²⁾ in *Dibenzalsuberon* über; es krystallisirte aus Methylalkohol in schwach gelblichen Prismen, die bei 106—107,5° schmolzen, während ein reines Controlpräparat den Schmelzpunkt 107—108° besass.

Der Rest des Ketons wurde in das *Semicarbazon* umgewandelt, das bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist den Schmelzpunkt nicht änderte; derselbe war bei 163—164°, übereinstimmend mit den Literaturangaben³³⁾ über Suberonsemicarbazon.

III. Synthese des Tropans und Tropicidins;

von *Richard Willstätter*.

Allgemeiner Theil.

Ältere synthetische Versuche. Schon vor einer Reihe von Jahren haben A. Ladenburg sowie A. Lipp Versuche zur Synthese des Tropins und G. Merling den Versuch einer partiellen Synthese des Tropicidins ausgeführt.

A. Ladenburg, dessen langjährigen hervorragenden Untersuchungen wir bekanntlich die partielle Synthese von Atropin aus Tropasäure und Tropin sowie die erste eingehende Erforschung des Tropins verdanken, hat zuerst im Jahre 1881 über Versuche zur Synthese des Tropins berichtet; er erkannte aber bald, dass die Synthese noch nicht genügend durch die

---

³²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1600.

³³⁾ O. Wallach, diese Annalen **289**, 346 und R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2508.

analytische Untersuchung vorbereitet war und nahm erst nach einer längeren Unterbrechung, welche durch die Fortsetzung seiner Bearbeitung des Tropins verursacht war, die synthetischen Versuche wieder auf.

Ladenburg¹⁾ erblickte in der Formel eines α -Oxäthyl-N-methyltetrahydropyridins:

die endgiltige Interpretation der Constitution des Tropins und gründete darauf die Bemühungen zur Synthese, deren Ergebnisse er in den Jahren 1889—1893 in seinen Abhandlungen²⁾ über die „Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen“ veröffentlichte.

Durch Condensation des α -Picolins mit Formaldehyd erhielt Ladenburg das α -Picolylalkin, welches durch Reduction und Methylierung N-Methylpipecolylalkin ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$), das sogenannte Hydrotropin, lieferte:

Durch Oxydation mit Ferricyankalium bezw. mit Wasserstoffsuperoxyd führte Ladenburg das Hydrotropin in Substanzen über, welche die Zusammensetzung des Tropins zu besitzen schienen und als „Paratropin“ und „ α -Tropin“ bezeichnet

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1647; **24**, 1632; **26**, 1064; diese Annalen **279**, 351.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2583; **24**, 1619; **26**, 1060.

wurden. Diese Verbindungen stehen indessen in keiner Beziehung zu den Atropabasen.

Ein Isomeres des Tropins, das abgesehen von dem zweifelhaften Orte der doppelten Bindung der Ladenburg'schen Constitutionsformel des Tropins entsprechen sollte, stellte A. Lipp³⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf ω -Brombutylmethylketon und Condensation des entstandenen Δ^2 -Tetrahydropicolins mit Formaldehyd synthetisch dar. Lipp gab diesem Alkamin von der Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$ nachstehende Constitutionsformel I, während Ladenburg⁴⁾ einen anderen Verlauf der Lipp'schen Reaction und die folgende Structurformel II des ungesättigten Alkamins annimmt:

Auch das Alkamin von Lipp ist von dem Tropin gänzlich verschieden.

Ueber eine partielle Synthese des Tropidins, nämlich die Bildung aus der Hydrochlorbase von α -Methyltropidin, hat G. Merling⁵⁾ in seiner grundlegenden Abhandlung „Ueber Tropin“ berichtet; im Folgenden ist diese Reaction eingehend zu erörtern.

Umwandlung von Tropidin in Tropin. Mit dem Aufbau des Tropidins und Tropans ist das Endziel der synthetischen Versuche in der Tropingruppe noch nicht erreicht. Es erübrigt, das Tropidin in Tropin und dieses in Ecgonin überzu-

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2190 und 2197; **31**, 589; diese Annalen **289**, 173; **294**, 135.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 286; diese Annalen **301**, 117.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3108.

führen, um die wichtigsten Alkaloide der Gruppe, Atropin und Cocain, auf völlig synthetischem Wege zu gewinnen.

Von diesen beiden Aufgaben scheint die erstere, die Umwandlung der ungesättigten Base in das Tropin, nach den Angaben der Literatur bereits gelöst zu sein; in Wirklichkeit ist dies durchaus *nicht*⁶⁾ der Fall und die Verwirklichung dieser Reaction ist bis jetzt auch zahlreichen, Jahre lang fortgesetzten Versuchen, über die ich später berichten werde, versagt geblieben.

A. Ladenburg⁷⁾ theilte in zwei kurzen vorläufigen Mittheilungen vor 11 Jahren mit, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Tropidin in der Kälte sowie bei der Entbromung des mit Bromwasserstoff in der Wärme erhaltenen Productes mit Silberoxyd Tropin entstehe, ohne indessen über die Eigenschaften des gebildeten Tropins Angaben zu machen und ohne eine für die Siedepunktsbestimmung ausreichende Menge des Alkamins zu erhalten. Eine in Aussicht gestellte genauere Veröffentlichung dieser Versuche ist nicht erfolgt und die knappen Angaben bieten keinen Anhalt dafür, dass in der That Tropidin in Tropin umgewandelt worden ist.

Auf einem anderen Wege, nämlich durch Kochen von Tropidin mit Aetzkalkalien, soll es nach einem Patent⁸⁾ der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning ebenfalls gelingen, Tropin zu gewinnen.

Bei häufigen Wiederholungen der beiden unzulänglich beschriebenen Verfahren gelang es mir trotz vielfachen Variirens der Bedingungen nicht, Tropin aus Tropidin zu erhalten.

Methode der Tropidinsynthese. Im Wesentlichen besteht die Methode der hier mitgetheilten Synthese darin, dass der Weg des am gelindesten verlaufenden Abbaues der Tropinbasen, welcher zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit

---

⁶⁾ Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1171, Fussnote 4.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1780 und 2225.

⁸⁾ D. R. P. 69090.

einem Ring von sieben Kohlenstoffatomen führt, in umgekehrter Folge beschritten wird. Das Ergebniss dieses Verfahrens begünstigte der Umstand, das viele Phasen der Synthese mit den relativ leicht zugänglichen Abbauprodukten des Tropins ausprobiert werden konnten: so zunächst die Uebergänge von den ungesättigten monocyclischen Aminen zu den eigentlichen bicyclischen Tropinbasen und weiterhin die Bildung von Methyltropan aus Methyltropidin, sowie dieser beiden Basen mit Kohlenstoffsiebenring aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Hydrotropiliden und Tropiliden. Erst nachdem diese Versuche den Weg gebahnt, lieferte Korksäure als Ausgangsmaterial das Suberon, mit welchem sämtliche Umwandlungen bis zum reinen Tropidin durchgeführt worden sind.

Die Synthese verläuft in folgenden drei Etappen:

- 1) Cyklohepten wird in Cykloheptadien und Cykloheptatrien übergeführt (vergl. Abhandlung I).
- 2) Cykloheptatrien liefert α -Methyltropidin, das zu Δ^4 -Methyltropan reducirt wird (vergl. Abhandlung II).
- 3) Halogen- und Halogenwasserstoffadditionsproducte der monocyclischen Tropinbasen wandeln sich in bicyclische Tropanmethyllummoniumsalze um.

Diese dritte Phase, die Bildungen des Tropansystems, behandelt die vorliegende Mittheilung in den folgenden Abschnitten:

- A. Synthese des Tropans.
- B. Partielle Synthese des Tropidins nach Merling.
- C. Synthese des Tropidins.
- D. Synthese des Isotropidins.

Da den experimentellen Angaben in den einzelnen Kapiteln die theoretischen Erörterungen vorangeschickt werden sollen, möchte ich hier nur in einigen einleitenden Worten das Gemeinsame der zu besprechenden Reaction darlegen.

Nur in einem einzigen Falle habe ich direct aus einem stickstofffreien, halogenirten Kohlenwasserstoff und Methylamin eine bicyclische Base, die sich vom Tropan ableitet, erhalten:

nämlich aus dem 1,4-Dibromid des Cykloheptadiens das Isotropidin, welches sich vom Tropidin nur durch den Ort der Doppelbindung unterscheidet:

In allen übrigen Fällen wurden ungesättigte Basen mit Kohlenstoffsiebenring mit Hülfe ihrer Halogen- und Halogenwasserstoffadditionsproducte in bicyklische Tropanderivate übergeführt nach einer Methode, um deren Ausbildung sich G. Merling⁹⁾ durch seine bedeutende Arbeit „Ueber das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff“ die grössten Verdienste erworben hat.

Schon A. W. Hofmann¹⁰⁾ studirte die Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylpiperidin, hielt aber das Reactionsproduct irrthümlich für Methylpiperidin; eine einleuchtende und im Princip richtige Erklärung für den Ringschluss der ungesättigten Base theilte W. Roser¹¹⁾ mit. Merling fand dann als Zwischenproduct der Reaction das Hydrochlordimethylpiperidin auf und zeigte, dass die Hydrochlorbase sich nicht in ein Derivat des Methylpiperidins, sondern in das Chlormethylat des N-Methyl- α -methylpyrrolidins verwandelt:

Neuerdings¹²⁾ hat man gefunden, dass auch die Halogenadditionsproducte des Dimethylpiperidins, bei welchen ebenso wohl die Möglichkeit der Bildung des Piperidin- wie des Pyrrolidinringes gegeben ist, sich zu Pyrrolidinderivaten isomerisiren.

⁹⁾ Diese Annalen **264**, 310.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 659.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1601.

¹²⁾ R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 365.

Auf dem nämlichen Princip wie diese Ringschliessungen beruhen die etwa gleichzeitig mit Merling's Arbeiten ausgeführten schönen Synthesen von S. Gabriel¹³⁾, nämlich die von Pyrrolidin aus δ -Chlorbutylamin und des Piperidins aus ε -Chloramylamin.

In der Tropicgruppe hat bereits im Jahre 1891 G. Merling¹⁴⁾ die erste Anwendung der Reaction versucht zur Umwandlung von α -Methyltropidin in Tropidin. In seiner bahnbrechenden Arbeit theilte er mit, dass Hydrochlor- α -methyltropidin sich in Tropidinchloromethylat umwandle, entsprechend folgenden Formeln:

Hinsichtlich dieser Reaction vermag ich indessen leider mit den Angaben von Merling bei aller dankbaren Anerkennung der grossen principiellen Bedeutung seiner Beobachtung auf Grund eingehender Versuche nicht übereinzustimmen, sondern ich finde, dass diese partielle Synthese nur eine Nebenreaction ist und ferner, dass in dem Producte derselben kein reines Tropidin, sondern zum überwiegenden Theile die stellungs-isomere Base, Isotropidin, vorliegt.

Der Process der Umlagerung von halogenhaltigen Basen verdient einige Worte der Erläuterung.

Ebenso wie Halogenalkyl auf eine primäre Base einwirkt und zunächst das halogenwasserstoffsäure Salz einer secundären Base liefert, und ebenso wie Halogenalkyl und tertiäres Amin

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3231; **25**, 415.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3109.

sich zum Ammoniumsalz vereinigen, so kann auch innerhalb des Moleküls einer halogenhaltigen Base der halogenirte Kohlenwasserstoffrest auf die basische Gruppe alkylirend einwirken. Dabei tritt an den Stickstoff Halogen sowie das ursprünglich mit letzterem verbundene Kohlenstoffatom und es entstehen cyclische Basen (in deren Molekül Stickstoff an der Ringbildung betheiligt ist) und zwar aus den primären Halogenaminen Salze von Iminen, aus den tertiären Halogenaminen Ammoniumhaloide. Für diese Reaction möchte ich die Bezeichnung „intramolekulare Alkylierung“ vorschlagen.

Die intramolekulare Alkylierung kann zu bicyklischen Basen führen, wenn die Additionsproducte gewisser ungesättigter monocyclischer Amine als Ausgangsmaterial dienen.

Die Basen, welche einen Ring von sieben Kohlenstoffatomen enthalten, liefern nämlich dann Derivate des Tropans, wenn sich in ihren Halogen- oder Halogenwasserstoffadditionsproducten ein Halogenatom zur Aminogruppe in einer der beiden δ -Stellungen:

befindet, also an C⁴ oder C⁵ gebunden ist.

Die aufgeführten Additionsproducte der ungesättigten Basen bestehen, was in den früher beschriebenen Fällen der Beobachtung entgangen zu sein scheint, im Allgemeinen aus Gemengen von cis-transisomeren Modificationen. Ein Theil der Halogenamine, und zwar offenbar die cis-Verbindungen, in welchen Halogen und Stickstoff einander näher stehen, erfährt sehr leicht die intramolekulare Alkylierung, ein anderer Theil (cis-trans) viel schwieriger, erst bei höherer Temperatur. Diese Umwandlungstemperatur liegt für letzteren Antheil oft höher als die Temperatur, bei der bereits das empfindliche Molekül der halogenirten Base tiefgehende Zersetzung erleidet.

A. Synthese des Tropans.

Von den Bildungen der Tropanderivate aus halogenhaltigen Aminen mit Kohlenstoffsiebenring sind diejenigen am sichersten und klarsten zu verfolgen, welche von einfach ungesättigten Basen ihren Ausgang nehmen, von den sogenannten Methyltropanen; weit verwickelter liegen die Verhältnisse, wie gezeigt werden soll, bei den Additionsproducten des doppelt ungesättigten α -Methyltropidins.

Um zu einheitlichen Derivaten des Tropans, zum Tropan selbst und zum Tropidin, zu gelangen, habe ich deshalb ausschliesslich mit den Cykloheptenaminen mit *einer* Doppelbindung gearbeitet. Da giebt es nun zwei verschiedene Wege:

Der einfachere Fall, mit welchem sich dieses Kapitel beschäftigt, ist die Einführung von *einem* Halogenatom mittelst der Addition von Halogenwasserstoff; monohalogenirtes Aminocykloheptan wandelt sich nach den bisherigen Beobachtungen ausschliesslich in ein Tropansalz um, wenn überhaupt eine molekulare Umlagerung stattfindet.

Die zweite Möglichkeit ist die Addition von zwei Halogenatomen, wodurch man zu halogenirten Tropanderivaten und weiterhin zu ungesättigten Verbindungen der Gruppe gelangt; diese Reactionen werden bei der Synthese des Tropidins besprochen.

Bei den isomeren Dimethylaminoderivaten des Cykloheptens, dem Δ^2 -, Δ^3 - und Δ^4 -Methyltropan, ist die Anlagerung von Salzsäure untersucht worden: alle nehmen glatt ein Mol. Chlorwasserstoff im Kern auf und zwar nach den beiden Merling'schen Verfahren, also sowohl in concentrirter wässrig-salzsaurer Lösung in der Kälte, wie auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die geschmolzenen Chlorhydrate bei höherer Temperatur. Es entstehen Hydrochlorbasen (Dimethylaminochlorcykloheptane), welche in freier Form leichtflüssige, süsslich riechende, stark alkalisch reagirende Oele darstellen und sich gewöhnlich gut charakterisiren lassen mit Hülfe ihrer gold- und platinchlorwasserstoffsäuren Salze.

Das Verhalten der gewonnenen Hydrochlorbasen ist ein sehr verschiedenartiges.

In allen ist das Halogenatom locker gebunden und reactionsfähig. Es lässt sich durch Wasserstoff ersetzen, so liefert z. B. das Salzsäureadditionsproduct von Δ^4 -Methyltropan bei der Einwirkung von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure das gesättigte Dimethylaminocycloheptan. Ferner kann man an die Stelle des Halogens die Hydroxylgruppe einführen, aber zu diesem Zwecke muss man für jede einzelne Hydrochlorverbindung die geeigneten Bedingungen besonders ermitteln¹⁵⁾. Die Hydrochlorbase aus Δ^4 -Methyltropan lieferte das gesättigte Alkamin (Dimethylaminocycloheptanol) beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade; die Salzsäureadditionsproducte des α -Methyltropidins und des Methylaminocycloheptadiens gehen beim Digeriren mit Bicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in Alkamine über.

Am wichtigsten ist das Verhalten des Halogens zur Aminogruppe innerhalb des Moleküls und dieses hängt ab von der Entfernung der beiden Substituenten und von der Möglichkeit der Entstehung bicyklischer Gebilde.

Das Salzsäureadditionsproduct von Δ^2 -Dimethylaminocyclohepten¹⁶⁾ und ebenso das Bromid erleiden keine wesentliche Veränderung beim Erwärmen auf 100°, während sie durch höheres Erhitzen gänzlich zerstört werden. Die Hydrochlorbase (Formel I oder II) enthält ihr Chloratom am zweiten oder dritten Kohlenstoffatom¹⁷⁾ und zwar nach der Analogie

---

¹⁵⁾ Bei dem bromwasserstoffsäuren Tropidinhydrobromid versagten bisher die Methoden, nach welchen ich bei den monocyclischen Basen Halogen durch Hydroxyl ersetzen konnte; dagegen gelang es mir, mehrere ungesättigte Terpenbasen schon durch einmaliges Abdampfen mit verdünnter Salzsäure zum weitaus grössten Theile in gesättigte Alkamine umzuwandeln, z. B. Dihydrocarvylamin in Oxytetrahydrocarvylamin.

¹⁶⁾ Diese Derivate des Δ^2 -Methyltropans sind in der ersten Abhandlung beschrieben.

¹⁷⁾ Ueber die Bezeichnung der Kohlenstoffatome im Tropanringe vergl. die Einleitung der voranstehenden Arbeit.

mit der Chlorwasserstoffaddition der Δ^3 -Base zu schliessen, wahrscheinlich am dritten und im Bromid sind die Bromatome

an C^2 und C^3 gebunden (Formel III); hier tritt nun die intramolekulare Alkylierung nicht ein, weil sie zu einem Gebilde führen würde (Formel IV), das uns als entweder nicht existenzfähig oder sehr unbeständig erscheint.

Dagegen findet der Ringschluss durch intramolekulare Alkylierung statt bei dem Δ^3 - und Δ^4 -Methyltropan.

Als Ausgangsmaterial für die vollständige Synthese von Tropan kommt von den stellungsisomeren Basen in erster Linie die Δ^4 -Base in Betracht, welche durch Reduction von α -Methyltropidin synthetisch gewonnen wird; denn die am leichtesten zugängliche Δ^2 -Verbindung eignet sich nicht zur Ringschliessung und das Δ^3 -Amin ist nur einerseits aus natürlichen Tropinbasen, andererseits aus der Δ^4 -Base auf weitem Umwege zugänglich.

In dem Δ^4 -Dimethylaminocyklohepten sind die zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatome in symmetrischer Stellung zum Stickstoffatom; das Salzsäureadditionsproduct kann folglich das Halogen ausschliesslich am vierten Kohlenstoffatom enthalten. Die Hydrochlorbase erleidet zum grossen Theile die intramolekulare Ammoniumsalzbildung bei gelindem Erwärmen und liefert Tropanchlormethylat entsprechend folgenden Formeln:

Durch trockne Destillation entsteht aus dem Ammoniumsalz reines Tropan, das durch sorgfältigen Vergleich seiner Salze, insbesondere des höchst charakteristischen Platinats¹⁸⁾, mit der bekannten Grundsubstanz der Tropinreihe, welche Ladenburg¹⁹⁾ zuerst dargestellt hat, identificirt worden ist.

Ein beträchtlicher Theil der Hydrochlorbase entgeht bei Wasserbadtemperatur der Isomerisation, erleidet dieselbe aber gleichfalls bei höherem Erhitzen (bis gegen 200°) und liefert auch reines Tropanchlormethylat. Für diese Erscheinung ist wohl nur die Erklärung möglich, dass bei der Anlagerung von Salzsäure ein Gemenge von zwei cis-transisomeren Basen entsteht. Bei der cis-Verbindung sind Chlor- und Stickstoffatom einander räumlich nahe, bei der trans-Modification sind dieselben viel weiter entfernt; die erstere Form ist deshalb viel leichter zur intramolekularen Alkylierung, zur Schliessung des Doppelringes befähigt wie die zweite, was die folgenden Configurationsformeln veranschaulichen sollen:

Das Δ^3 -Dimethylaminocyklohepten verhält sich genau ebenso wie das Δ^4 -Isomere: ein Theil der Hydrochlorbase geht

¹⁸⁾ R. Willstätter und F. Igler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1175.

¹⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1408.

beim Eindunsten der ätherischen Lösung, der übrigbleibende Theil, welcher in Form des Platinsalzes analysirt wurde, beim Erwärmen über freier Flamme in reines Tropanchlormethylat über. Es folgt daraus, dass die Addition von Chlorwasserstoff bei dem Δ^3 -Methyltropan nicht nach den beiden möglichen Richtungen (Formel I und II) stattfindet, sondern nur so, dass

das nämliche 1-Dimethylamino-4-chlorcykloheptan (Formel I) gebildet wird wie aus dem Δ^4 -Methyltropan.

Hier liegt ein bemerkenswerther Unterschied von dem Verlauf der Addition bei dem Dimethylpiperidin vor; bei diesem tritt zufolge der Untersuchung von Merling²⁰⁾ das Chloratom nicht an den primär, sondern an den secundär gebundenen Kohlenstoff:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} = \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
mithin an das dem Stickstoff näher stehende Kohlenstoffatom; bei der cyclischen Base, welche dem Halogen zwei secundäre Kohlenstoffatome darbietet, tritt das Halogenatom umgekehrt an den vom Stickstoff weiter entfernten Ort (C⁴).

Die Fällungen, welche die salzsauren Lösungen der Hydrochlorbasen aus Δ^3 - und Δ^4 -Methyltropan geben, stimmen miteinander, obwohl man ihre Identität erwarten sollte, durchaus nicht ganz überein; allein dies erklärt²¹⁾ sich wohl dadurch, dass erstens diese Lösungen stets noch etwas unveränderte ungesättigte Base beigemischt enthalten, dann aber durch die Möglichkeit des Vorliegens verschiedenartiger Gemenge der zwei cis-transisomeren Formen. Die Aurate und

²⁰⁾ Diese Annalen **264**, 310.

²¹⁾ Es sind hierüber noch weitere Versuche im Gange.

Platinate der Hydrochlorbasen zeigen nämlich, auch wenn die Analysenzahlen scharf stimmen, im Allgemeinen keine homogene Beschaffenheit und bei wiederholten Versuchen mit demselben Material differirten in Folge dessen die Beobachtungen der Schmelzpunkte und anderer Eigenschaften auch öfters unter einander.

1. Chlorwasserstoffaddition des Δ^4 -Methyltropans.

Addition in der Wärme ohne Lösungsmittel. In einem tarirten Rundkölbehen, durch dessen Stopfen ein weites Einleitungsrohr und ein Thermometer eingeführt waren, wurden 5 g Base unter Kühlung durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas neutralisirt. Das krystallinisch erstarrte salzsaure Salz wurde im Oelbade erhitzt, wobei es rasch schmolz, und dabei beständig getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet; bei etwa 135° findet lebhaftere Absorption desselben statt, und die Temperatur steigt in dem gelblich gefärbten Syrup beträchtlich über die des Oelbades. Als schliesslich beim Erwärmen des Oelbades auf 140° keine Absorption von Salzsäure mehr zu bemerken war und die Anlagerung beendet schien, liess ich das Salz erkalten; es bildete eine dicksyrupöse, zähe, hygroskopische Masse. Um das Chlorhydrat von gelöstem Chlorwasserstoff zu befreien, wurde zuerst eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter gelindem Erwärmen in einem Bade trockner Wasserstoff in lebhaftem Strome durchgeleitet; alsdann zeigte die Gewichtszunahme (2,7 g) des Kölbchens, welche mit der theoretisch zu erwartenden (für zwei Mol. HCl: 2,6 g) übereinstimmte, dass das Chlorhydrat der Base ein Mol. Salzsäure aufgenommen hatte.

Das syrupöse Chlorhydrat der Hydrochlorbase ist eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Substanz, welche bei Anwesenheit von viel überschüssiger Schwefelsäure gegen Permanganat fast ganz beständig ist (nach Zusatz von wenigen Tropfen, die durch etwas beigemengtes Ausgangsmaterial reducirt werden, bleibt die Farbe einige Zeit stehen und man kann die Hydrochlorbase aus der Lösung wieder in Freiheit setzen).

Mit Goldchlorid giebt das salzsaure Salz eine ölige, nicht erstarrende Fällung, ferner in concentrirter Lösung mit Platinchlorid einen zunächst öligen, aber rasch krystallisirenden Niederschlag.

Addition in wässriger Lösung. Die Lösung des Methyltropans in concentrirter Salzsäure, z. B. von 10 g in 50 g Säure, wird unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung mit Chlorwasserstoff völlig gesättigt, wobei sie etwa 9—10 g Chlorwasserstoff aufnimmt, und dann in einem gut verschlossenen Gefäss bei Kellertemperatur aufbewahrt, gewöhnlich fünf bis sechs Tage. In dieser Zeit findet die Bildung der Hydrochlorbase annähernd vollständig statt, wie die Analyse des Platinsalzes zeigte; eine isolirte Probe der Base entfärbt in schwefelsaurer Lösung nur ein paar Tropfen Permanganat und bleibt dann dagegen beständig. Zur Umwandlung in das gesättigte Alkamin diene direct die so erhaltene salzsaure Lösung, welche verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt wurde²²⁾.

Umlagerung der Hydrochlorbase. Um die chlorirte Base zu isoliren, fügt man Natronlauge zur wässrigen Lösung des in der Hitze ohne Lösungsmittel dargestellten Salzes oder zu der nach dem zweiten Verfahren gewonnenen Lösung und zwar unter äusserst sorgfältiger Kühlung, besonders im letzteren Falle, indem man mit eingetauchtem Thermometer darauf achtet, dass die Temperatur namentlich der bereits alkalischen Flüssigkeit nicht viel über 0° steigt. Andernfalls würde die Rückbildung von ungesättigter Base, welche nie absolut zu vermeiden ist, in beträchtlichem Maasse stattfinden.

Die Hydrochlorbase wird als farbloses, leichtbewegliches Oel ausgeschieden, das mit Aether mischbar ist und stark alkalisch reagirt; es zeigt intensiven, narkotischen und süsslichen Geruch. Dasselbe wurde rasch zweimal mit abgekühltem Aether extrahirt und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade einge-

---

²²⁾ Das so entstehende Dimethylaminocykloheptanol wird in einer folgenden Mittheilung beschrieben.

dampft, wobei sich etwas Base mit dem Aether verflüchtigt. Aus dem zunächst hinterbleibenden farblosen Oel entsteht bei Wasserbadtemperatur in etwa einer halben Minute eine weisse, halbkrySTALLINISCHE Masse, welche aus glänzenden Blättchen besteht, die noch mit Oel durchtränkt sind.

Um nun den krySTALLINISCHEN Antheil, welchen das Chlor-methylat bildet, von der flüssigen cis-trans-Hydrochlorbase und etwas regenerirtem ungesättigtem Amin zu trennen, leitet man entweder durch den Kolben Wasserdampf, bis eine klare und neutral reagirende Lösung entstanden ist, oder man rührt das Gemenge mit wasserfreiem Aether an und saugt das krySTALLINISCHE Salz unter Vermeidung von Feuchtigkeit von der ätherischen Lösung ab und wäscht es mit reinem Aether. Auf letzterem Wege oder durch Eindampfen der bei der Wasserdampfdestillation hinterbleibenden Lösung erhält man das Tropanchlormethylat annähernd rein (etwa die Hälfte der angewandten Base) in einer Ausbeute von circa 40 pC. der Theorie. Noch bequemer ist es, das Reactionsproduct durch Zusatz von Jodkalium zur concentrirten wässrigen Lösung des Chlorides in Form des schwer löslichen und luftbeständigen Jodmethylats abzuscheiden.

Bei Eindunsten der ätherischen Lauge vom Ammoniumsalz hinterblieb die nicht isomerisirte Base; beim Erhitzen bis gegen 200° wandelte sich auch diese unter lebhafter Reaction und Ausstossen weisser Dämpfe in Tropanchlormethylat um; die Ausbeute vermehrte sich dadurch um etwa 24 pC. der berechneten Menge.

Aehnlich verhielt sich die mit Wasserdampf von dem Tropansalz abdestillirte Base, welche zwar bei dieser Operation mit ungesättigtem Amin stärker verunreinigt worden war, aber doch noch starken Chlorgehalt zeigte. Beim Erhitzen im Fractionirkölbchen destillirte zuerst etwas regenerirtes Methyltropan über, das ein unreines Platinat (Pt 27,70 pC.) lieferte, dann trat bei der Hauptmenge in sehr heftiger Reaction die Umwandlung in Tropanmethylammoniumchlorid ein; dasselbe wurde mittelst des Jodids und des Chlorauration identificirt.

Bei der Umwandlung der Hydrochlorbasen ist ausser der intramolekularen Alkylierung auch die Chlorwasserstoffabspaltung und Bildung des Salzes der tertiären ungesättigten Base möglich; die hier erhaltenen Umwandlungsproducte waren indessen, wie die Beständigkeit gegen Natronlauge zeigte, Ammoniumsalze.

Das Auftreten und die Zusammensetzung der trans-Modification der Hydrochlorbase ist bei dem Additionsproducte des Δ^3 -Methyltropans genauer untersucht worden.

Platinsalz der Hydrochlorbase aus Δ^4 -Methyltropan, $(C_9H_{18}ClN.HCl)_2PtCl_4$. Beim Versetzen des in der Hitze dargestellten syrupösen Chlorhydrats mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht eine anfangs syrupöse Ausscheidung; dieselbe wurde in ihrer Lauge unter gelindem Erwärmen und Zufügen von concentrirter Salzsäure wieder aufgelöst. Ueber Schwefelsäure aufgestellt, schied die Flüssigkeit langsam eine reichliche Krystallisation (Analyse I und II) aus, welche zwei ganz verschiedene Formen gemengt zeigte: orangerothe Prismen mit Flächen einer abgestumpften Pyramide, sowie kleinere, unregelmässige, vierseitige Täfelchen; wahrscheinlich liegen hier die Salze der stereoisomeren Basen vor. Das Platinat war krystallwasserfrei und schmolz unter Gasentbindung bei circa 168^0 ; es war in Wasser, Alkohol und Salzsäure viel leichter löslich wie das des Δ^4 -Methyltropans, insbesondere im rohen Zustande; die reine, krystallisirte Substanz löste sich in kalter, concentrirter Salzsäure ziemlich schwer, in warmer sehr leicht. Bei weiterem Umkrystallisiren aus Salzsäure (für Analyse IV) krystallisirten wiederum zwei Formen aus: zugespitzte prismatische Krystalle und annähernd rautenförmige Täfelchen. Die Zusammensetzung des Platinats, auch die eines Präparates (für Analyse III), das von der mit kalt gesättigter Salzsäure bereiteten Hydrochlorbase herrührte, zeigt, dass die Chlorwasserstoffanlagerung annähernd quantitativ stattgefunden hat.

I. 0,1759 g gaben 0,0455 Pt.

II. 0,2981 g „ 0,4580 AgCl (durch Glühen mit CaO).

III. 0,1936 g „ 0,0499 Pt.

IV. 0,1482 g „ 0,0381 Pt.

	Berechnet für $C_{18}H_{38}N_2Cl_8Pt$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Pt	25,60	25,87	—	25,77	25,71
Cl	37,27	—	37,12	—	—

2. Synthetisches Tropan.

Tropanchlormethylat, $C_7H_{12}N(CH_3)_2Cl$.

Das Umwandlungsproduct der Hydrochlorbase lässt sich durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gut reinigen; es löst sich darin in der Siedehitze recht leicht, schwer in der Kälte und scheidet sich in prächtigen, scharf ausgebildeten, durchsichtigen, vierseitigen, oft würfelförmigen Täfelchen aus. Es ist recht hygroskopisch, in Wasser spielend leicht löslich, in Aether unlöslich. Für die Analyse wurde es über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0,1604 g gaben 0,1301 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{13}NCl$	
Cl	20,18	20,04

Beim Erhitzen bleibt das Ammoniumchlorid bis über 300° unverändert und zerfällt bei höherer Temperatur glatt in Tropan und Chlormethyl.

Golddoppelsalz des Tropanchlormethylats,

Dieses Salz ist bereits aus Tropan früherer Darstellung bereitet worden²³⁾. Aus dem synthetischen Chlorid erhielt ich es als flockig-krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in siedendem und in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Aus verdünntem Sprit krystallisirte das Aurat in goldgelben, glänzenden, langen Nadeln, welche nach dem Trocknen im Vacuum krystallwasserfrei waren und über 290° unter Zersetzung schmolzen.

0,1986 g gaben 0,0818 Au.

²³⁾ R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 725.

	Berechnet für $C_9H_{18}NCl_4Au$	Gefunden
Au	41,15	41,19

Tropanjodmethylat, $C_7H_{12}N(CH_3)_2J$.

Beim Versetzen des Chlormethylats in concentrirter Lösung mit Jodkalium scheidet sich sofort und ziemlich vollständig das Jodid aus. Dasselbe löst sich in Wasser bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte schwer und man kann es gut daraus umkrystallisiren; es bildet dann farblose, stark lichtbrechende, kochsalzähnliche Würfelchen und hohlpyramidale Aggregate. Das Jodmethylat ist luftbeständig und bleibt beim Erhitzen bis 300^0 unverändert. In Chloroform ist es recht schwer, während Tropidinjodmethylat sich leicht darin löst, und auch in Alkohol nur sehr schwer löslich.

0,2136 g gaben 0,1880 AgJ.

	Berechnet für $C_9H_{18}NJ$	Gefunden
J	47,50	47,55

Das synthetische Präparat weicht nur in einem Punkte von den Angaben²⁴⁾ ab, welche ich bei der erschöpfenden Methylierung von Hydrotropidin über das Jodmethylat machte; ich beobachtete damals einen Gehalt von zwei Mol. Krystallwasser, das bei 105^0 abgegeben wurde. Da ich nun hier das Jodid in wasserfreiem Zustande erhielt, stellte ich zum Vergleich durch Reduction von Tropinon mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure reines Tropan²⁵⁾ und daraus das Ammoniumjodid dar; auch dieses Präparat krystallisirte aus wässriger Lösung ohne Krystallwasser. Die Differenz von der älteren Angabe, welche mir nicht recht erklärlich ist, spricht also nicht gegen die Identität der synthetischen Base mit dem Hydrotropidin.

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 724.

²⁵⁾ R. Willstätter und F. Iglauder, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1170.

Tropan (Hydrotropidin),

Bei der trocknen Destillation von 2 g bei 130° getrocknetem Tropanmethylanmoniumchlorid, das aus synthetischem α -Methyltropidin auf dem beschriebenen Wege erhalten worden war, entstand 1,25 g Base. Dieselbe war in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat stundenlang beständig und zeigte bei der Rectification über Natriummetall den Siedep. 167° corrigirt, während er nach den Angaben für Hydrotropidin zwischen 167,5° und 168,5° ermittelt worden ist. Das specifische Gewicht fand ich $d_4^{15} = 0,934$, doch kann diese Bestimmung, da sie mit einer kleinen Materialmenge ausgeführt werden musste, keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. (Nach A. Ladenburg²⁶⁾ ist die Dichte des Hydrotropidins $d_4^{15} = 0,9259$.)

Das Tropan zeigte die charakteristischen Löslichkeitsverhältnisse; es löste viel Wasser und war in der Kälte mit einem mehrfachen Gewicht Wasser klar mischbar, aber schwer löslich in kaltem und noch schwerer in heissem Wasser. Analysirt wurde die Base in Form des Aurats und Platinats, von welchen namentlich das letztere beweisend ist für die Identität des synthetischen Amins und der Grundsubstanz der Tropinreihe. Die im Folgenden beschriebenen Salze sind mit den Präparaten aus dem Reductionsproducte des Tropidins direct verglichen worden mit dem Ergebniss der ausnahmslosen Uebereinstimmung.

Das *Goldsalz*, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N.HCl.AuCl}_3$, bildet einen flockig-krySTALLINISCHEN Niederschlag. Es ist in Wasser bei Siedehitze ziemlich leicht, kalt schwer löslich und krystallisirt daraus rasch in farnkrautähnlichen und federfahnenartigen Aggregaten prismatischer Krystalle. Darauf ein zweites Mal aus Alkohol umkrystallisirt, worin es sich in der Hitze sehr leicht, in der

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1408.

Kälte schwer löst, stellt das Aurat dünne, längliche Krystallblätter dar. Es ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 234—235°.

0,2639 g gaben 0,1118 An.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{16}NCl_4Au$	
Au	42,39	42,36

Das *Platinsalz*, $(C_8H_{15}N.HCl)_3PtCl_4$, ist besonders charakteristisch; es zeigt nach den Angaben von R. Willstätter und F. Iglaucr²⁷⁾ wie das Platinat des Tropicidins die Erscheinung der Dimorphie, nur noch weit auffälliger, indessen anscheinend nur dann, wenn Tropan in reinem Zustande vorliegt. Anders als bei dem Tropicidinsalz ist die labile Form dieses Platinsalzes bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig.

Da diese Beobachtung nur bei einem aus Tropinon mit Zinkstaub-Jodwasserstoffsäure dargestellten Tropan gemacht worden war, habe ich mich davon überzeugt, dass auch das Platinsalz des Reductionsproductes von bromwasserstoffsäurem Tropinhydrobromid oder Tropinjodür sich ebenso verhält, wenn die Base frei von ungesättigter Beimengung ist. Es sei hier bemerkt, dass man aus den Halogenwasserstoffadditionsproducten des Tropicidins das Tropan am besten durch Reduction mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure in der Kälte in reinem Zustande erhält.

0,3 g Tropanhydrochlorat (synthetisch), in 3 ccm Wasser gelöst, geben mit 6 g Platinchlorwasserstoffsäure (zehnprocentig) keinen Niederschlag; in 12 Stunden scheidet sich eine kleine Menge derber Tafeln aus, beim Einengen der Flüssigkeit in reichlicher Menge prismatische Aggregate von dunkelrother Farbe.

Das Salz ist in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem beträchtlich löslich.

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1170.

Beim Umkrystallisiren aus concentrirter heisser Lösung scheiden sich rasch hellorangerothe, lange Prismen und Nadeln aus, welche sich in der erkaltenden Flüssigkeit auf einmal in wenigen Augenblicken in kleine rothe Täfelchen von annähernd quadratischem Umriss verwandeln; die letzteren stehen ganz isolirt in Reihen, welche die Richtung der zuvor gebildeten Prismen anzeigen.

Das Platinat schmilzt bei mässig raschem Erhitzen bei $220-221^{\circ}$ unter Zersetzung. Es enthält kein Krystallwasser.

0,1315 g gaben 0,0389 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{32}N_2Cl_6Pt$	
Pt	29,52	29,58

Das *Pikrat* ist ein eigelber, flockiger Niederschlag, der sich in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, in siedendem Wasser ziemlich schwer und in heissem Alkohol recht schwer löst. Das Salz krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, goldgelben, glänzenden Primen und schmilzt bei $280-281^{\circ}$ unter Zersetzung, die schon vorher durch Dunkel-färbung kenntlich wird.

3. Chlorwasserstoffaddition des Δ^3 -Methyltropans.

Auch das Δ^3 -Methyltropan lagert Chlorwasserstoff an die Doppelbindung an beim Einleiten des Gases in das erhitzte trockne Chlorhydrat, sowie beim Digeriren mit kaltesättigter Salzsäure. In letzterem Falle gab die Lösung, welche durch Aufnehmen der Base im vierfachen Gewicht Salzsäure, Sättigen der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff unter Abkühlung und fünf-tägiges Aufbewahren im verschlossenen Gefässe erhalten worden war, Niederschläge mit Goldchlorid und Platinchlorid, welche Verschiedenheiten von den bei dem Δ^4 -Methyltropan erhaltenen Fällungen aufwiesen. Bei der Hydrochlorbase des letzteren gelang es nicht, das Aurat in krystallinischer Form abzuscheiden, wohl aber bei dem Additionsproducte des Δ^3 -Amins.

Goldsalz der Hydrochlorbase, $C_9H_{18}NCl.HCl.AuCl_3$. Beim Zufügen von Goldchlorid scheidet sich das Salz zuerst ölig aus, es erstarrt aber gewöhnlich bald krystallinisch; es ist in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem und leicht in heisser concentrirter Salzsäure. Aus dieser kann man das Aurat umkrystallisiren; man erhält es in langen, starren Nadeln. Ein solches Präparat hatte den Schmelzpunkt $65-66^\circ$; bei wiederholter Darstellung zeigten indessen die Krystallisationen ganz verschiedene Schmelzpunkte, was wohl darauf beruht, dass die Hydrochlorbase nicht einheitlich ist, sondern ein Gemenge von Cis-trans-Isomeren. Charakteristisch ist es hingegen für das Goldsalz, dass es sich (im Schmelzpunktsröhrchen) erst bei weit höherer Temperatur zersetzt als das Aurat des Methyltropans, nämlich bei $170-180^\circ$. Für die Analyse wurde das Salz neben Aetznatron über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1986 g gaben 0,757 Au.

II. 0,1469 g „ 0,2031 AgCl (durch Glühen mit CaO bestimmt).

	Berechnet für $C_9H_{18}NCl_3Au$	Gefunden	
		I.	II.
Au	38,23	38,12	—
Cl	34,36	—	34,18

Platinsalz der Hydrochlorbase, $(C_9H_{18}NCl.HCl)_2PtCl_4$. Die concentrirte salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen öligen Niederschlag, der sich beim Stehen in dünne Krystallblättchen umwandelt und dann beim Kochen mit Wasser wieder schmilzt. Das Platinat ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich leicht, noch viel leichter in heisser concentrirter Salzsäure löslich. Daraus für die Analyse umkrystallisirt, bildet das Salz längliche, sechsseitige Täfelchen und gerundet rautenförmige sowie keilförmig zugespitzte Krystalle, deren Zersetzungspunkt wiederholt bei 178° beobachtet wurde. Aus siedendem Alkohol krystallisirt das Platinsalz in feinen, hellgelben Nadeln.

0,2171 g gaben 0,0555 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{23}N_2Cl_3Pt$	
Pt	25,60	25,56

Cis-trans-Isomerie. Die Hydrochlorbase wurde ebenso wie das Additionsproduct des Δ^4 -Methyltropans isolirt; die ätherische Lösung trübte sich schon beim Stehen in der Kälte und lieferte beim Abdampfen im Wasserbade das in seidenglänzenden Blättchen krystallisirende Tropanchlormethylat, welches durch Umwandlung in das Aurat und Jodid identificirt wurde. Die Menge des Ammoniumchlorids betrug reichlich die Hälfte der angewandten Substanz. Das dem Salze beigemengte Oel von basischem und süslichem Geruch isolirte ich mit Hülfe von Aether.

Ein Theil des Oeles diente zur Darstellung des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes, dessen Analyse für das Vorliegen von Hydrochlorbase beweisend war.

Es handelt sich hier offenbar um die cis-trans-Modification, denn dieser auch bei längerem Erwärmen auf 100^0 nicht reagirende Antheil erfährt bei höherem Erhitzen gleichfalls die intramolekulare Alkylierung.

Die Hauptmenge erhitze ich mit in die Substanz eingetauchtem Thermometer langsam im Oelbade; gegen 200^0 trat unter Zischen und Entwicklung von Dämpfen die Reaction ein, welche die Temperatur auf etwa 270^0 ansteigen liess; die Substanz wurde beim Erkalten ganz hart und gab mit Jodkalium noch eine reichliche Menge Jodmethylat.

Platinsalz der cis-trans-Hydrochlorbase,

Die stabile Modification wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid langsam versetzt; das Platinat krystallisirte dann in orangefarbenen Nadelchen und zugespitzten Prismen aus. Um die Möglichkeit der Aufnahme von Chlorwasserstoff beim Umkrystallisiren auszuschliessen, brachte ich die Fällung nach dem Trocknen im Vacuum zur Analyse.

0,2527 g gaben 0,0646 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{38}N_2Cl_3Pt$	
Pt	25,60	25,56

Das Platinat schmolz unter Zersetzung scharf bei 183° ; aus concentrirter Salzsäure krystallisirte es in Prismen mit Pyramidenflächen.

B. Partielle Synthese des Tropidins nach Merling.

Als das α -Methyltropidin synthetisch aus dem Monohydrobromid des Cykloheptatriens erhalten wurde, schien der künstliche Aufbau des Tropidins vollständig durchgeführt zu sein, da bekanntlich Merling vor zehn Jahren über die Umwandlung des α -Methyltropidins in Tropidin berichtet hat. Dass ich dessen ungeachtet zu einem anderen und weiteren Wege für die Vervollständigung der Synthese des Tropidins meine Zuflucht genommen habe, findet seine Begründung darin, dass die partielle Synthese von Merling kein befriedigendes Resultat giebt.

Es liegt mir vollkommen ferne, das Verdienst G. Merling's im geringsten verkleinern zu wollen. Merling's ausgezeichnete Arbeit über die Salzsäureaddition des Dimethylpiperidins und seine Untersuchung über das α -Methyltropidin sind von grundlegender Bedeutung für die neueren Arbeiten, denen sie die Bahn geschaffen haben. Und die Abweichungen zwischen den Angaben Merling's und den hier anzuführenden Beobachtungen über die partielle Synthese des Tropidins aus α -Methyltropidin sind sehr wohl erklärlich, wenn man bedenkt, dass auf Grund der früheren Constitutionsauffassung das Auftreten eines Isomeren des Tropidins mit anderem Orte der Doppelbindung nicht erwartet werden konnte.

Merling hat angegeben, dass α -Methyltropidin an eine Doppelbindung ein Mol. Salzsäure addirt und dass die freie Hydrochlorbase sich bei Wasserbadtemperatur in Tropidinchlor-methylat (nahezu 72,4 pC. der Theorie) verwandelt.

Bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches mit der Spaltungsbasis des Tropidins und mit synthetischem α -Methyltropidin konnte ich die Hydrochlorbasis nur in untergeordneter Menge die intramolekulare Alkylierung erleiden sehen und nur ungefähr 8 pC. von der berechneten Menge des Ammoniumchlorids erhalten; das war hier nur die Nebenreaction; in der Hauptmenge entstand eine Hydrochlorbasis, die bei Wasserbadtemperatur beständig war und die auch nicht durch höheres Erhitzen in Chlormethylat übergeführt werden konnte.

Das so gebildete Ammoniumsalz zeigte bei directem Vergleich seines Platinats und Aurats mit den Salzen von Tropidinchlormethylat feine Unterschiede, die alsbald Zweifel an der Identität oder zum mindesten an der homogenen Beschaffenheit der synthetischen Substanz erweckten.

Ich bemühte mich deshalb, für den Vergleich mit diesem Präparate noch ein weiteres, bicyklisches Isomeres des Tropidins heranzuziehen und es gelang auf synthetischem Wege, nämlich durch Einwirkung von Methylamin auf Cykloheptadiämbromid, das Isotropidin²⁸⁾ von der Constitution

herzustellen, also eine Base, die sich nur durch den Ort der Doppelbindung vom Tropidin unterscheidet.

Die Base selbst ist bis jetzt, da sie sehr schwer zugänglich ist, noch nicht genügend bearbeitet worden; wohl aber wurden die Salze des Isotropidinchlormethylats dargestellt und sorgfältig untersucht. Diese Verbindungen zeigen mit den Tropidinchlormethylatsalzen sehr weitgehende Ähnlichkeit in den Krystallformen und Schmelzpunkten und es bedarf eingehenden Vergleichs zur Ermittlung der unterscheidenden Merkmale.

Die Präparate der partiellen Synthese nach Merling zeigen nun weit bessere Uebereinstimmung mit den Isotropidin-

²⁸⁾ Die Derivate dieser Base sind in dem Abschnitt D beschrieben.

chlormethylatsalzen als mit den Tropidinderivaten und zwar erscheinen sie als Gemenge, in denen die Isoverbindungen überwiegen. In der vorläufigen Mittheilung²⁹⁾ über die Tropidinsynthese musste deshalb namentlich auf Grund des Vergleichs der Aurate die Ansicht ausgesprochen werden, dass die partiell synthetisirte Verbindung zum grösseren Theile aus Isotropidin bestehe. Diese Auffassung ist mittlerweile exact bewiesen worden durch eine sorgfältige krystallographische Untersuchung der Chloroplatinate, welche Herr Professor Dr. Paul Groth, unterstützt von den Herren H. Steinmetz und B. Gossner, auszuführen die Güte hatte; ich möchte mir für diese wichtige Unterstützung meiner Arbeit auch an dieser Stelle erlauben, Herrn Professor Groth sowie den Herren Steinmetz und Gossner meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Das Resultat dieser Bearbeitung ist, dass das Platinat des synthetischen Präparates ein Gemisch ist.

Es besteht in der Hauptmenge aus monoklinen Krystallen, welche identisch befunden wurden mit dem Platinat des Isotropidinchlormethylats, und ausserdem enthält es einen kleineren Antheil rhombischer Krystalle, die im Wesentlichen (indessen mit nicht unbeträchtlichen Abweichungen der Winkel) mit dem Tropidinchlormethylatplatinat übereinstimmen und aus unreinem Tropidinderivat, wahrscheinlich mit einer Beimengung von Isoverbindung, bestehen.

Es ist dadurch unzweideutig festgestellt, dass das aus α -Methyltropidin entstehende Chlormethylat zum überwiegenden Theile Isotropidinmethylat ist, welches wahrscheinlich eine Beimengung von Tropidinchlormethylat enthält. Voraussichtlich sind die Basen Tropidin und Isotropidin einander sehr ähnlich und es erscheint auch nicht ganz ausgeschlossen, dass bei der hohen Temperatur der Chlormethylatdestillation eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet. Ich habe deshalb, obwohl Merling sein Präparat in Form der Base und ihres Platinats unter-

---

²⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 129.

sucht hat, auf den Vergleich der aus dem partiell synthetisirten Chlormethylat durch Destillation entstehenden Base mit Tropidin geringeren Werth gelegt. Immerhin wurde eine kleine Menge der Base nach Merling dargestellt und deren Salze geprüft; dabei ergaben sich nur für das Platindoppelsalz augenfällige Abweichungen.

Was nun bei der partiellen Synthese den Antheil des Amins betrifft, der sich der intramolekularen Alkylierung entzieht, so ist angegeben, dass er aus regenerirter α -Base bestehe. Indessen fand ich bei der Analyse, dass das vom Ammoniumchlorid getrennte Oel ebenfalls Hydrochlorbase ist, allerdings nicht in reiner Form. Man kann daran denken, dass hier eine cis-trans-Modification (wie bei Δ^4 - und Δ^3 -Methyltropan) vorliege; beim Erhitzen auf höhere Temperatur trat nur Zersetzung ein. Indessen geht aus dem Folgenden hervor, dass eine trans-Form von 1-Dimethylamino-4-chlorcyklohepten höchstens als Beimengung in der Substanz enthalten sein kann.

Die Hydrochlorbase geht nämlich bei mehrtägigem Digeriren mit Natriumbicarbonatlösung in der Kälte in ein ungesättigtes Alkamin³⁰⁾ (Siedep. 128—129° unter 11 mm Druck) über, von dem ich grosse Mengen dargestellt habe.

Diese Oxybase verräth in den Eigenschaften und im Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Methyltropin, indessen auch Unterschiede von diesem; dagegen zeigt sie mit dem zum Vergleich durch erschöpfende Methylierung von ψ -Tropin hergestellten ψ -Methyltropin in ihren Eigenschaften, bezüglich des Benzoylderivates, namentlich aber hinsichtlich des Productes der Reaction mit Brom so vollständige Uebereinstimmung, dass ich die Identität für erwiesen halte. Natürlich können beide gewisse Antheile der geometrisch isomeren Form beigemengt enthalten und es ist keine Gewähr für die vollständige Einheitlichkeit der syrupösen Substanzen gegeben.

---

³⁰⁾ Die heptacyklischen Alkamine sollen in der V. Abhandlung beschrieben werden.

Die Methyltropine (Formel II) enthalten das Hydroxyl am dritten Kohlenstoffatom vom Stickstoff aus und folglich ist auch in der Hauptmenge der Hydrochlorbase (Formel I) das Halogenatom an C³ gebunden; da nun eine solche 1-Amino-3-chlorverbindung nicht in ein Tropanderivat übergehen kann, so wird

dadurch bestätigt, dass die intramolekulare Alkylierung nicht bei der überwiegenden, vielmehr nur bei einer untergeordneten Menge der Hydrochlorbase stattfinden kann.

Von dieser Erörterung sind hypothetische Formulierungen ausgeschlossen worden; daran anknüpfend möchte ich aber versuchen, die erwähnten Reactionen durch Formeln zum Ausdruck zu bringen, weil sich dabei ein Nutzen für die Ermittlung der Constitution von α -Methyltropidin ergibt.

Von den drei Strukturformeln, welche für die Base auf Grund ihrer Bildung aus Tropidin in Betracht kommen, nämlich:

hat in der voranstehenden Abhandlung die I. als wahrscheinlichste den Vorzug erhalten, unter Anderem deshalb, weil die Formeln II. und III. keine Möglichkeit geben, die Bildung von Isotropidin aus der Hydrochlorbase zu veranschaulichen. Von den Formeln II. und III. leiten sich nämlich als überhaupt denkbar nachstehende sechs Formeln der Hydrochlorbasen ab:

nämlich von II. durch Sättigung einer Doppelbindung: 1, 2, 3, 4; ferner aus III. durch Sättigung einer Doppelbindung: 2 und 5 und bei Annahme von 1,4-Addition der benachbarten Doppelbindungen: 6. Von diesen sechs chlorirten Aminen kann sich indessen keines in Isotropidinchloromethylat umwandeln.

Dagegen erklärt sich die Bildung der verschiedenen Reaktionsproducte bei Zugrundelegung der I. Constitutionsformel.

Hier fragt es sich nun, ob die Gesetzmässigkeiten, welche J. Thiele³¹⁾ in seinen geistvollen Untersuchungen über die 1,4-Additionen aufgefunden und zunächst bei der Wasserstoff- und Bromaddition von ungesättigten Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffen bewiesen hat, auch bei der Chlorwasserstoffaddition³²⁾ dieser doppelt ungesättigten Base Geltung haben. Dies erscheint mir von vornherein zweifelhaft³³⁾ und im vorliegenden Falle nicht wahrscheinlich.

Da bei der Addition von Chlorwasserstoff an Δ^3 -Methyltropan das Chloratom ausschliesslich an das vierte Kohlenstoff-

³¹⁾ Diese Annalen **306**, 87; **308**, 333; **314**, 296.

³²⁾ Auch die Reduction des Methyltropidins zum Δ^4 -Methyltropan ist nicht im Sinne der 1,4-Addition erklärlich.

³³⁾ In der citirten Abhandlung (diese Annalen **306**, 105) sagt Thiele selbst: „Es giebt indessen auch eine Reihe von Reactionen, welche darauf hindeuten, dass conjugirte Doppelbindungen unter Umständen auch unabhängig von einander reagieren können.“

atom des Ringes tritt, so ist damit eine dirigirende Wirkung der Aminogruppe angezeigt, welche möglicherweise die Neigung zur 1,4-Addition übertreffen kann.

Bei Annahme von 1,4-Addition des Chlorwasserstoffes an Methyltropidin könnte auch die allein noch in Betracht kommende Formel I für Methyltropidin weder den Uebergang in Isotropidin noch in ψ -Methyltropin erklären, da man zu folgenden Annahmen für die Hydrochlorbasen gelangen würde:

Eine befriedigende Erklärung ergibt sich hingegen, wenn man annimmt, dass der Chlorwasserstoff eine der zwei Doppelbindungen sättigt. In der Hauptmenge wird durch Anlagerung an $\Delta^{\beta\gamma}$ das 1-Dimethylamino-3-chlorcyklohepten entstehen, welches mit Alkalicarbonat ψ -Methyltropin liefert:

In untergeordneter Menge wird die Doppelbindung zwischen C^4 und C^5 gesättigt und zwar tritt Chlor sowohl an C^4 wie auch an C^5 ; im ersteren Falle geht das Additionsproduct weiterhin in das Isotropidinderivat über:

im zweiten Falle liefert es das Tropidinchlormethylat:

4. Chlorwasserstoffaddition des α -Methyltropidins.

Bei allen Versuchen wurde die Base vorsichtig in vier bis acht Theilen concentrirter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung mit Chlorwasserstoff gesättigt und in einer Flasche mit festgebundenem Stöpsel fünf bis acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt.

Anfangs isolirte ich die Hydrochlorbase genau nach Merling's Angaben³⁴⁾. Die durch Alkali ausgeschiedene Base wurde rasch mit Aether aufgenommen, die Lauge nochmals mit Aether durchgewaschen und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft; dabei wandelte sich die Base und zwar auch bei längerem Erhitzen nur zum kleinen Theile in Ammoniumsalz um, das sich nicht wie bei der Bildung von Tropanchlormethylat schön krystallinisch abschied, sondern als Syrup oder als theilweise krystallinisches Product.

Während Merling aus der alkalischen Lauge noch fast ebensoviel Ammoniumsalz abscheiden konnte, als ihm die isolirte Base lieferte, gab bei meinen Versuchen die Mutterlauge auf Zusatz von Jodkalium niemals auch nur eine Spur Tropidin-jodmethylat; sie liess nur Kochsalz auskrystallisiren.

Bei der Reinigung des Umwandlungsproductes mit Wasserdampf ging nicht α -Methyltropidin über, sondern sehr stark chlorhaltige Base, welche übrigens bei Wiederholung der Behandlung mit Salzsäure und erneuter Isolirung gar kein Ammoniumsalz mehr lieferte.

³⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3119.

Um das der intramolekularen Alkylierung entgehende Oel schonender zu isoliren als es bei der Wasserdampfdestillation geschieht, verfuhr ich bei den meisten Versuchen in folgender Weise:

Die ätherische Lösung der Hydrochlorbase, manchmal rasch über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, wurde auf dem Wasserbade eingedampft und das hinterbleibende Oel 15 Minuten lang erwärmt; dann gab ich wasserfreien Aether hinzu und liess dem Syrup Zeit, sich gut abzusetzen. Die ätherische Lösung wurde abgossen, das Chlorid noch mit Aether gewaschen und der Aether wieder abdestillirt; mitunter schied die Base beim nochmaligen Erwärmen im Wasserbade wieder eine kleine Menge des Umwandlungsproductes aus, aber nicht mehr ein drittes Mal.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Ammoniumchlorid wurde dieses mit Wasser quantitativ in ein gewogenes Schälchen gespült, die Lösung eingedampft und der Rückstand gewogen. Die Ausbeuten (auch wiederholt mittelst des Jodids bestimmt) differirten ein wenig, aber es liess sich kein bestimmter Unterschied finden, sei es, dass rohes oder im Vacuum destillirtes α -Methyltropidin, solches aus Tropidin oder aus Cykloheptatrien zur Anwendung kam. Wahrscheinlich waren die Bedingungen bei meinen Versuchen irgendwie verschieden von den Verhältnissen, unter welchen Merling die wesentlich höheren Ausbeuten erzielte.

12 g destillirtes α -Methyltropidin (aus Tropidin) gaben 1,2 g Chlormethylat, roh.

4,5 g nicht destillirtes α -Methyltropidin (aus Tropidin) gaben 0,73 g Jodmethylat.

4,0 g destillirtes α -Methyltropidin (aus C_7H_8) gaben 0,6 g Jodmethylat.

3,7 g nicht destillirtes α -Methyltropidin (aus C_7H_8) gaben 0,55 g Chlormethylat, unrein, und ähnlich bei anderen Versuchen.

Die nicht isomerisirte Hydrochlorbase wurde, da ein Versuch der Destillation unter vermindertem Druck ein schlechtes

Resultat gab, für die Analyse in rohem Zustande verwendet; zur Befreiung vom anhaftenden Aether leitete ich durch das Oel im Vacuum einen trocknen Luftstrom. Die Chlorbestimmung gab natürlich einen von der Berechnung für die Hydrochlorbase beträchtlich abweichenden Werth, aber sie zeigte, dass das Oel zum weitaus grössten Theile aus Hydrochlorbase bestand.

0,2709 g gaben 0,2062 AgCl (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{16}NCl$	
Cl	20,41	18,82

In der That lieferte dieser nicht isomerisirbare Antheil, als er mit überschüssiger Soda- oder Natriumbicarbonatlösung aufgenommen wurde (die Base löst sich darin) bei etwa acht-tägiger Einwirkung ein Alkamin, das mit ψ -Methyltropin höchst wahrscheinlich identisch ist; noch einfacher gewinnt man dasselbe direct aus der concentrirt salzsauren Lösung der Hydrochlorbase. Ganz ebenso lässt sich die um eine Methylgruppe ärmere Base Methylaminocykloheptadien in ein Methylaminocykloheptenol überführen; diese Alkamine sollen in einer folgenden Mittheilung beschrieben werden.

5. Salze des aus α -Methyltropidin gebildeten Chlormethylats.

Goldsalz, $C_8H_{15}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$. Ein dichter, flockiger, eigelber Niederschlag, der sich bald pulvrig zu Boden setzt; in siedendem Wasser und in heisser verdünnter Salzsäure recht schwer löslich, in der Kälte darin beinahe unlöslich, ähnlich in Alkohol. Das Aurat wurde zuerst aus siedendem Wasser umkrystallisirt und in mikroskopischen, scharf ausgebildeten, sechseckigen, seltener viereckigen Täfelchen, daneben auch in spiessigen Aggregaten erhalten. Bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol entstand ein Gemisch von sehr feinen Nadeln, langen, dünnen Prismen (mit paralleler Auslöschung) in grösserer Menge und einer kleineren Menge von mikroskopischen Täfelchen mit zumeist sechseckigem Umriss. Die Erscheinung blieb bei

fernerem, öfters wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz unverändert und zwar wurde diese Beobachtung mit Präparaten aus drei Darstellungen des Ammoniumchlorids bestätigt. Da nun das Aurat des Isotropidinchlormethylats (vergl. Abschnitt D) aus Alkohol nur in feinen Nadeln und Prismen, das Aurat des Tropidinchlormethylats (vergl. Abschnitt C) bei zweimaligem Umkrystallisiren nur in sechseckigen Täfelchen krystallisirte, so liegt hier wahrscheinlich ein Gemenge vor, in welchem die Isoverbindung überwiegt.

Das Aurat schmolz bei 251—252° unter Zersetzung.

0,1438 g gaben 0,0597 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{16}NCl_4Au$	
Au	41,32	41,52

Platinsalz, $(C_8H_{13}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und fällt auf Zusatz von Platinchlorid zum Chlormethylat rasch aus, zum Theil in Zwillingsbildungen in Form gekreuzter Nadelchen, zum Theil in lanzettförmigen Blättern und in kleinen, unregelmässig vierseitigen Blättchen. Beim Umkrystallisiren entstanden lange Prismen, federfahnenartig mit kleinen Prismen besetzt, daneben prächtige, kurzprismatische und tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 233° (Zersetzung).

0,1912 g gaben 0,0542 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{32}N_2Cl_6Pt$	
Pt	28,48	28,35

Für die krystallographische Untersuchung habe ich eine grössere Menge dieses Platinats aus verdünnter wässriger Lösung umkrystallisirt und es dabei in zwei Fractionen getrennt. Die grössere Menge (Fraction A) schied sich beim Erkalten der Lösung in schlecht ausgebildeten orangegelben Krystallen, in Wachstumsformen prismatischer Krystalle und in undeutlich blättrigen, spiessigen Aggregaten aus; die Lauge lieferte beim

Eintrocknen an der Luft eine kleinere Quantität (Fraction B) wohlausgebildeter, flächenreicher, prismatischer Krystalle.

Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, die Messungen der Krystalle in seinem Institut ausführen zu lassen und mir über das Ergebniss Folgendes mitzuthemen.

Die Krystalle der Fraction A sind monoklin und identisch mit dem ebenfalls gemessenen Chloroplatinat des Isotropidins, dagegen bestimmt verschieden von dem rhombisch krystallisirenden Chloroplatinat des Tropidins, obwohl sich eine gewisse Aehnlichkeit in den Winkeln bei den Chloroplatinaten von Tropidin und Isotropidin zeigt.

Die Krystalle der Fraction B sind rhombisch und stimmen im Wesentlichen mit den Formen des Platinsalzes von Tropidinchlormethylat überein; es sind allerdings nicht unbeträchtliche Abweichungen vorhanden, doch dürften sich diese durch eine Beimengung des Isotropidinderivates, welches eine grosse Annäherung an das rhombische System zeigt, erklären. Es liegt also hier das Platinat von unreinem Tropidinchlormethylat vor.

Den Krystallmessungen beider Fractionen möge hier zum Vergleich die Messung des reinen Tropidinchlormethylatplatin-salzes (aus Tropidin, das nach Ladenburg dargestellt war) vorangestellt werden, während hinsichtlich der Untersuchung des Isotropidinderivates auf den Abschnitt D verwiesen sei.

Platinat des Tropidinchlormethylats.

gemessen von Herrn Hermann Steinmetz.

Der Körper lag in drei Fractionen vor. Die erste, rasch aus heisser Lösung abgeschieden, bestand aus kleinen, nadel-förmigen, zum Theil dendritischen Krystallen, die bei starker Doppelbrechung parallele Auslöschung zeigten; unter dem Mikroskope konnte man domatische Endflächen erkennen. Nach dem Abkühlen setzte die Lösung in etwa zwei Tagen Krystalle der zweiten Fraction ab, durchweg Zwillinge (Fig. III) von dunkelrother Farbe. Bei weiterem, etwa einen Monat dauern-

dem Stehen schied sich eine dritte Serie von Krystallen ab, die zu etwa $\frac{2}{3}$ ihrer Menge aus einfachen (Fig. I) und $\frac{1}{3}$ aus Zwillingen (Fig. II) bestanden. Messbar waren nur Krystalle der zweiten und dritten Fraction.

Krystallsystem: Rhombisch, pyramidal.

$$a:b:c = 0,6631:1:0,5202.$$

Beobachtete Formen:

$m = (110)$; $n = (120)$; $a = (100)$; $b = (010)$; $\bar{b} = (0\bar{1}0)$;
 $o = (111)$; $\omega = (1\bar{1}1)$; $s = (201)$; $q = (011)$; $t = (031)$.

Fig. I.

Fig. II.

Fig. III.

Alle Krystalle mit Ausnahme der ersten Fraction zeigten hemimorphe Ausbildung nach der b -Axe. Die Krystalle der dritten Fraction waren prismatisch, auch die Zwillinge; die

Flächen von $(1\bar{1}1)$ waren nur angedeutet, $(0\bar{1}1)$ konnte überhaupt nicht beobachtet werden. Häufig waren die Pyramidenflächen gehöhlt, und die Winkel der Pyramidenzone zeigten bei den einzelnen Individuen Schwankungen. (031) wurde nur ein einziges Mal beobachtet. Die Zwillinge der zweiten Fraction (Fig. III) waren nach der Zwillingsebene (011) gestreckt und das Prisma nur ganz kurz ausgebildet; bei ihnen waren die Flächen von $(1\bar{1}1)$ etwas grösser ausgebildet, ferner konnte man auch $(0\bar{1}1)$ erkennen, dagegen fehlte (120) fast ganz. Die Hemimorphie mit Aetzfiguren nachzuweisen, gelang nicht. Zwillingsebene ist (011) .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	* $67^{\circ} 6'$
$n : n = (120) : (1\bar{2}0) =$	$105^{\circ} 58'$	$106^{\circ} 12'$
$a : s = (100) : (201) =$	$32^{\circ} 27'$	$32^{\circ} 20'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$54^{\circ} 58'$	$56^{\circ} 20'$ approximativ
$b : t = (010) : (031) =$	$32^{\circ} 39'$	$32^{\circ} 16'$
$m : o = (110) : (111) =$	$46^{\circ} 44'$	$46^{\circ} 30'$
$a : o = (100) : (111) =$	—	* $55^{\circ} 10'$
$s : o = (120) : (111) =$	$29^{\circ} 10'$	$29^{\circ} 24'$
$m : s = (110) : (201) =$	$45^{\circ} 21'$	$45^{\circ} 20'$

Ebene der optischen Axen ist (010) .

Pleochroismus war deutlich zu beobachten: die Schwingungen parallel c erschienen gelbroth, die parallel a dunkel violettroth. Nach der Basis war eine undeutliche Spaltbarkeit vorhanden; auch beim Aetzen entstanden sehr feine horizontale Rinnen auf (010) .

Platinsalz des unreinen Tropidin-(Isotropidin-)chlormethylats, aus α -Methyltropidin synthetisch dargestellt nach Merling.

Gemessen von Herrn B. Gossner.

Fraction A.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,6363 : 1 : 0,5075;$$

$$\beta = 90^{\circ} \text{ circa.}$$

Beobachtete Formen:

$$b = (010); q = (011); n = (120).$$

Die Krystalle sind Skelette (Fig. IV). Sie bestehen aus kleinen nach b taugigen Kryställchen, die parallel der Kante $(111):(1\bar{1}1)$ aneinander gewachsen sind.

	Berechnet:	Beobachtet:
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	$* 53^{\circ} 49'$
$n : n = (120) : (1\bar{2}0) =$	—	$* 103^{\circ} 41'$
$q : n = (011) : (120) =$	$69^{\circ} 10'$	$69^{\circ} 30'$

Fig. IV.

Schwingungsrichtung auf b bildet $1^{\circ} 20'$ mit der Kante bn resp. bq . Pleochroismus schwach.

Fraction B.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,6530 : 1 : 0,5125.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110); n = (120); a = (100); b = (010); o = (111);$$

$$q = (011); s = (201).$$

Die Krystalle sind prismatisch. Bei einem Theile derselben fehlt $m = (110)$, wobei dann das Prisma (120) vor-

Fig. V.

herrschend ist. q stets schmal. (201) wurde nur an einem einzigen Krystalle beobachtet.

	Berechnet:	Beobachtet:	Grenzen:
n : n = (120) : (1̄20) = —	—	* 105° 7'	104° 41'—105° 15'
q : q = (011) : (0̄11) = —	—	* 54° 16'	54° 14'— 54° 17'
m : m = (110) : (1̄10) = 66° 18'	66° 20'	66° 1'— 66° 48'	
m : o = (110) : (111) = 46° 51'	46° 49'	46° 39'— 46° 56'	
n : o = (120) : (111) = 49° 50'	49° 54'	49° 48'— 50° 1'	
o : o = (111) : (1̄11) = 43° 54'	43° 30'	—	
o : o = (111) : (1̄11) = 69° 52'	69° 41'	69° 31'— 69° 54'	
o : q = (111) : (0̄11) = 61° 24'	61° 21'	61° 11'— 61° 30'	
a : s = (100) : (201) = 32° 30'	32° 40'	—	
o : s = (111) : (201) = 28° 58'	28° 40'	—	

Keine deutliche Spaltbarkeit. Ebene der optischen Axen ist (010). Erste Mittellinie ist c. $2E = 70^\circ$ (Natriumlicht). Positiv. Sehr starke Dispersion. $\rho > \nu$.

Base aus dem Chlormethylat der partiellen Synthese.

Das aus α -Methyltropidin gebildete Ammoniumchlorid (1 g) wurde trocken destillirt und die Base einmal rectificirt. Sie diente zur Darstellung der Salze, die mit den im Abschnitt C beschriebenen Salzen von reinem Tropidin verglichen wurden; dabei erwies sich das Platinat merklich verschieden.

Pikrat. Flockiger Niederschlag, kalt sehr schwer, heiss ziemlich schwer löslich. Aus Wasser umkrystallisirt, sehr lange, dünne, pleochromatische Prismen. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen, ist bei 280° schwarz gefärbt.

Aurat. Flockiger Niederschlag; beim Umkrystallisiren aus Wasser entstanden kleine, matte, gekreuzte Prismen und undeutliche prismatische Aggregate, daneben aber auch grössere, derbe, zugespitzte Prismen. Die Krystallisation sieht unter dem Mikroskope nicht homogen aus, ebenso nach wiederholtem Umkrystallisiren. Schmelzp. $204\text{--}205^\circ$ (Zersetzung).

Platinat. Krystallisirt aus concentrirter warmer Lösung in dunkelorange-rothen, unschön ausgebildeten, keil- und spiessförmigen Gebilden, bei mehrmals wiederholtem Umkrystallisiren in Prismen. Das für Tropidinplatinat charakteristische Auftreten in dimorphen Krystallen war auch bei äusserst lang-

samem Umkrystallisiren und monatelangem Stehen der Krystalle in der Mutterlauge nicht zu beobachten. Der Zersetzungspunkt lag anfangs bei 201° und stieg allmählich auf circa 210° .

Das Platinsalz ist entweder verschieden von dem des Tropidins oder wahrscheinlicher ist es stark verunreinigtes Tropidinplatinat.

C. Synthese des Tropidins.

Ueberführung von Δ^4 -Methyltropan in Tropidin. Δ^3 - und Δ^4 -Methyltropan addiren in saurer Lösung Brom und bilden Dibromide, welche, aus den Salzen in Freiheit gesetzt, ätherlösliche, alkalische Oele darstellen. Die bromirten Basen wandeln sich in der Kälte langsam, dagegen rasch in der Wärme zum erheblichen Theile in Ammoniumsalze um, in krystallinische, ätherunlösliche, neutral reagirende Substanzen, welche der Zusammensetzung von Bromtropanmethyllumoniumbromid entsprechen:

Die Basen mit Kohlenstoffsiebenring verhalten sich also gegen Brom wie gegen Chlorwasserstoff analog dem Dimethylpiperidin, das durch Anlagerung von Brom in α -Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumbromid³⁵⁾ übergeht, nach den Formeln:

Allerdings findet die Bildung der bicyklischen Verbindungen nicht ebenso leicht statt wie die Schliessung des Pyrrolidinringes: das Dimethylpiperidin giebt schon in der Kälte mit

³⁵⁾ R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 365.
Annalen der Chemie **317**. Bd.

Brom in indifferenten Lösungsmitteln direct das Ammoniumsalz, während dies bei den Methyltropanen nicht der Fall ist.

Das aus dem (Δ^4 -) Methyltropan, welches durch Reduction von α -Methyltropidin mit Natrium gewonnen wird, entstehende Bromtropanammoniumsalz geht bei der Einwirkung von Alkalilauge durch Abspaltung von Bromwasserstoff glatt in Tropidinmethylammoniumsalz über und zwar, wie die sorgfältige Vergleichung besonders von Platinat und Aurat des Chlormethylats lehrte, in das ganz reine Tropidinderivat. Aus dem so dargestellten Ammoniumsalz entsteht bei der trocknen Destillation (des Chlorids) Tropidin. Dieses zeigte in sämtlichen Merkmalen, namentlich in den charakteristischen Eigenschaften der Salze, mit der von Ladenburg dargestellten Base vollkommene Uebereinstimmung.

Auch bestätigte die von Herrn Professor Dr. P. Groth und Herrn O. Steinmetz freundlichst ausgeführte krystallographische Untersuchung des Chloroplatinats Identität und Reinheit der synthetischen Base.

Diese Reactionen vervollständigen den künstlichen Aufbau des Tropidins, da das angewandte Δ^4 -Methyltropan synthetisch aus dem Cykloheptatriën erhalten wurde. In der That ist die Synthese vom Suberon aus vollkommen durchgeführt worden und das für die Krystallmessung dienende Präparat des Tropidinplatinsalzes stammte aus Korksäure her.

Nachdem die Identität des aus dem Ammoniumbromid erhaltenen Tropidins festgestellt ist, lässt sich von der bekannten Constitution des Tropidins auf den Verlauf der letzten Phasen der Synthese ein Rückschluss ziehen.

Der Eintritt der intramolekularen Alkylierung zeigt, dass das Bromid des Methyltropanes ein Bromatom an C^4 gebunden enthält; dann bleibt für das zweite Bromatom die Wahl zwischen C^3 und C^5 und es ist also für das primär entstehende Bromid die Entscheidung zu treffen zwischen den Formeln I und II:

Bei dem Ringschluss des Bromids I befindet sich das zweite Bromatom im Pyrrolidinkerne, bei II. im Piperidinkerne; nur bei II. lässt sich also das Auftreten der Doppelbindung des Tropidins in dem Piperidinringe nach der Abspaltung von Bromwasserstoff verstehen; daraus folgt, dass das angewandte *Methyltropan*, das Reduktionsproduct des α -Methyltropidins, die Doppelbindung zwischen C^4 und C^5 , d. i. in Δ^4 enthält.

Die Synthese des Tropidinbrommethylats aus Δ^4 -Methyltropan wird durch folgende Formeln dargestellt:

Es möge nun in nachstehender Uebersicht noch kurz der ganze Weg skizzirt werden, der vom Cykloheptatrien zum Tropidin führt:

Verhalten von Bromtropanmethyllummoniumbromid. Sehr merkwürdig und der Analogie entbehrend erschien das Verhalten des Bromtropanbrommethylats gegen Reductionsmittel. Es veranlasste mich vor einiger Zeit, die Bromide und Jodide des Dimethylpiperidins ebenfalls hinsichtlich der Reduction zu untersuchen. Die Versuche, deren Resultate in den Berichten der chemischen Gesellschaft veröffentlicht worden sind ³⁶⁾, haben gezeigt, dass die halogenirten Pyrrolidinderivate aus Dimethylpiperidin sich ganz analog den Tropanverbindungen bei der Reduction verhalten.

Man erhält Dimethylpiperidin aus dem Bromid und Jodid nach den gewöhnlichen Methoden der Reduction infolge einer Ringöffnung wieder zurück; die beiden Halogenatome, von denen eines an Stickstoff, das zweite an Kohlenstoff gebunden ist,

⁸⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 365.

treten gleichzeitig ohne Ersatz durch Wasserstoff aus, gerade so wie bei Olefindibromiden:

Hingegen gelang mit Hülfe von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure die glatte Reduction zum Methylpyrrolidinammoniumsalz:

Analog entsteht ausschliesslich nach diesem Verfahren der Reduction aus Bromtropanbrommethylat das Tropanmethylammoniumsalz:

und es ist damit eine zweite Synthese des Tropans gegeben.

Die gewöhnlichen Reductionsmittel aber entziehen auch dem Bromtropanmethylammoniumbromid die beiden Halogenatome, so verschiedenartig sie gebunden sind, ohne Wasserstoffs substitution; dabei wird das bicyclische System wieder aufgespalten und es entsteht eine monocyclische Tropinbase. Dieselbe ist verschieden von dem angewandten Methyltropan und enthält sehr wahrscheinlich die Doppelbindung in Δ^3 :

Man sollte eigentlich die Regenerirung von Δ^4 -Methyltropan aus dem Bromid erwarten und es ist nicht leicht, die Verschiebung der Doppelbindung zu verstehen. Indessen spricht diese Beobachtung nicht etwa gegen die angenommene Constitution der Δ^4 -Base. Denn da man bei der Addition von Brom und Wiedereliminirung desselben nicht zum Ausgangsmaterial zurückkommt, so muss man, was auch immer die Constitution der beiden Basen sein möge, eine Verschiebung der Doppelbindung annehmen — wenn man nicht zur Hypothese der Cis-trans-Isomerie Zuflucht nehmen will, welche hier sehr wenig Wahrscheinlichkeit bietet³⁷⁾.

Reactionsproducte aus Δ^3 -Methyltropan. Das Bromid der Δ^3 -Base wandelt sich ebenso wie das des Δ^4 -Methyltropan in ein Bromtropanbrommethylat um, das durch Entziehung von Bromwasserstoff ein ungesättigtes Ammoniumsalz liefert. Gemäss folgendem Formelausdruck:

ist hier die Bildung von Isotropidinchlormethylat zu erwarten. In der That zeigte das Bromammoniumsalz (6-Bromtropanbrommethylat) deutliche Unterschiede von dem oben erwähnten und auch die Derivate des ungesättigten Ammoniumsalzes differirten von den Tropidinderivaten. Indessen war auch keine volle Uebereinstimmung mit den Isoverbindungen zu constatiren, sondern es schienen Gemenge vorzuliegen, in denen die Isoverbindungen überwogen. Da ich für diese Beobachtungen³⁸⁾

³⁷⁾ Vergl. die Betrachtungen über die Constitution der Methyltropane im theoretischen Theile der voranstehenden Mittheilung.

³⁸⁾ Für diese Versuche war das Δ^3 -Methyltropan nur in geringer Menge in dem reinsten Zustande von der Darstellung aus dem Bromammoniumsalz zur Verfügung; da dieses ein äusserst schwer

noch keine genügende Erklärung geben kann, sollen die Versuche weiter fortgesetzt werden.

6. Addition von Brom an Δ^4 -Methyltropan.

(2-)Bromtropanmethyllammoniumbromid,

Wenn auch die Addition von Brom an Dimethylpiperidin und Δ^4 -Methyltropan zu Körpern von analoger Structur und ähnlichem Verhalten führt, so ist doch der Verlauf der Einwirkung des Halogens auf die beiden Basen recht verschieden.

Beim Behandeln von Dimethylpiperidin in Chloroformlösung mit Brom entsteht direct annähernd quantitativ das Ammoniumbromid; beim Reagirrohrversuche scheidet Brom in der Chloroformlösung der Base augenblicklich einen weissen, krystallinischen Niederschlag aus.

Bei dem gleichen Versuche mit Δ^4 -Methyltropan färbt sich die Flüssigkeit braun ohne Bildung einer Ausscheidung; auf Zusatz von überschüssigem Brom fällt aus der Chloroformlösung ein schweres, dunkelgefärbtes, nicht krystallisirendes Oel aus.

Die Darstellung des gebromten Ammoniumsalzes geschieht in zwei Phasen: zuerst addirt man Brom in saurer Lösung, dann isolirt man das Bromid, wobei es sich isomerisirt.

10 g Methyltropan werden mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und in 25procentiger Bromwasserstoffsäure (23,3 g) gelöst; unter Rühren mit der Turbine und Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung lässt man die Lösung von zwei At. Brom (11,5 g) in Eisessig (circa 34,5 g) eintropfen. Die Bromfarbe verschwindet sofort und die Flüssigkeit erwärmt sich; bei

---

zugängliches Material ist; bei dem Verbrauch grösserer Mengen musste mit den weniger reinen Präparaten aus Tropan und aus Methyltropin gearbeitet werden.

den letzten Tropfen bleibt schwache Gelbfärbung bestehen. Die Flüssigkeit scheidet bei der starken Abkühlung ein dickes, gelbliches Oel ab, bei Zimmertemperatur geht dasselbe in Lösung.

Die saure Lösung wird unter sorgfältiger Kühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei ein schweres, farbloses, stark lichtbrechendes, alkalisch reagirendes Oel ausfällt, das primär gebildete Dibromid.

Eine Probe desselben zeigte sich in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig.

Das Oel wird möglichst rasch mit abgekühltem Aether, worin es mässig löslich ist, extrahirt, die ätherische Lösung sofort filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei findet die Umwandlung in das ätherunlösliche Ammoniumbromid, welche schon beim Stehen in der Kälte langsam eintritt, rasch statt; man verhütet zu starke Erhitzung der Substanz, indem man der eingeengten Aetherlösung etwas Alkohol hinzufügt. Unterlässt man diese Vorsichtsmaßregel, so tritt nach vollständigem Abdunsten des Lösungsmittels leicht die Umlagerung mit explosionsartiger Heftigkeit ein und das Reactionsproduct erhitzt sich bis zu theilweiser Verkohlung.

Beim Sieden der concentrirten, alkoholischen Lösung findet die Umlagerung ruhig statt und ist nach einigen Minuten beendet. Das mit einer beträchtlichen Menge syrupösen Nebenproductes verunreinigte farblose, krystallinische Reactionsproduct wird durch Verreiben mit absolutem Alkohol, Absaugen und Waschen mit demselben isolirt. Vollständig rein gewinnt man das Bromid durch Umkrystallisiren aus Aethylalkohol, worin es sich in der Hitze leicht, schwer, aber nicht unbeträchtlich in der Kälte löst.

Es krystallisirt in schönen weissen Prismen, die bei 296° unter Aufschäumen schmelzen. Die Substanz ist in Wasser spielend leicht löslich und mit neutraler Reaction; in Aether ist sie unlöslich; sie ist luftbeständig.

Die Ausbeute an der reinen Substanz schwankte zwischen 5,6 und 6,7 g und betrug durchschnittlich 30 pC. der Theorie;

19,7 g Δ^4 -Methyltropan aus Suberon lieferten 13 g Bromid. Anscheinend ist es für die Ausbeute vortheilhaft, kleinere Portionen (1 g) der Base auf einmal zu verarbeiten.

Bromtropanbrommethylat ist ebenso wie Tropin und dessen Derivate in zwei cis-transisomeren Formen möglich. Das beschriebene Ammoniumbromid schien aber durchaus einheitlich zu sein; bei der fractionirten Krystallisation sprach der Vergleich aller Krystallisationen bis zur letzten Laugenportion und die Umwandlung in die Platindoppelsalze für die Einheitlichkeit.

- I. 0,2752 g gaben 0,3436 AgBr (durch Glühen mit CaO).
 II. 0,1208 g „ 0,1514 AgBr (durch Glühen mit CaO).

Berechnet für		Gefunden ³⁹⁾	
$C_9H_{17}NBr$		I.	II.
Br	53,46	53,13	53,33

Bei ungesättigten Basen, welche dem Methyltropan analog sind (z. B. Methyltropidin), bediente ich mich in der jüngsten Zeit eines abgeänderten, zweckmässigeren Verfahrens für die Bromaddition, welche auch bei der Gewinnung von Bromtropanbrommethylat Vortheil bieten dürfte. Man lässt unter starkem Rühren mit der Turbine und Kühlen die Lösung der berechneten Menge Brom in Chloroform (in circa zehn Theilen) zur wässrig-bromwasserstoffsäuren Lösung der Base zutropfen; beim Alkalischemachen wird das ölige Bromid von der Chloroformschicht aufgenommen.

Bei der Umwandlung des flüssigen Dibromids in das krystallinische entsteht eine grosse Menge syrupöser Nebenproducte, aus denen eine wohlcharakterisirte, einheitliche Substanz nicht isolirt werden konnte. Wahrscheinlich enthält der Syrup eine trans-Modification des Dibromides (oder Umwandlungsproducte derselben), welche die intramolekulare Alkylierung schwieriger erleidet, so dass die Zersetzungstemperatur niedriger als die Umwandlungstemperatur liegt. Bei langsamem Erhitzen erleiden die öligen Nebenproducte bei etwa 140^0 plötzlich explosions-

³⁹⁾ Für die Analyse I diente das Präparat a, für II Präparat b des Methyltropans, vergl. Abhandlung II.

artige Zersetzung unter Aufschäumen und Entwicklung von Wolken saurer Dämpfe.

Derivate von (2-)Bromtropanmethylanmoniumbromid.

Platinsalz des Bromtropanchlormethylats,

Durch Digeriren der Lösung des Bromides mit frisch gefälltem Chlorsilber erhält man die Lösung des Chlormethylates, in der Platinchlorid die Abscheidung eines gelbrothen, feinkrystallinischen Salzes bewirkt. Das Chloroplatinat ist in Wasser in der Kälte fast unlöslich, bei Siedetemperatur ziemlich schwer löslich; es krystallisirt aus der heissen Lösung in kleinen, scharfkantigen, glitzernden Krystallen, welche einfach brechend sind und dem regulären System angehören und unter dem Mikroskope charakteristische Formen zeigen: bei langsamem Krystallisiren meistens Octaëder, daneben auch Octaëder combinirt mit dem Hexaëder. Das Platinsalz enthält kein Krystallwasser; es schmilzt unter Zersetzung bei 246—247° (bei langsamem Erhitzen).

0,2081 g gaben 0,0472 Pt (durch Glühen mit CaO).

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Br}_3\text{Cl}_6\text{Pt}$	
Pt	23,03	22,97

Bromtropanjodmethylat, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BrN} \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Beim Vermischen concentrirtester wässriger Lösungen des Ammoniumbromids und von Jodkalium fällt ein Theil des Jodmethylats als krystallinischer Niederschlag aus, welcher aber auch schon in der Kälte in Wasser leicht löslich ist. Aus Alkohol, worin das Jodid in der Hitze ziemlich schwer löslich, kalt fast unlöslich ist, krystallisirt es in langen Prismen, färbt sich gegen 200° unter beginnender Zersetzung dunkel und schmilzt bei circa 262° unter Aufschäumen.

0,2461 g gaben 0,3019 AgBr + AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBrJ}$	
Br + J	59,77	60,02

(2-)Jodtropanjodmethylat, $C_8H_{14}JN.CH_3J$. Anders als die Einwirkung von Brom verläuft die von Jod auf das Δ^4 -Methyltropan: in Chloroformlösung findet direct Addition unter Bildung des krystallinischen, neutral reagirenden Jodammoniumjodids statt, ähnlich, wenn auch viel weniger glatt wie bei Dimethylpiperidin.

Man verdünnt 2 g Base mit Chloroform und lässt unter Kühlung und Rühren mit der Turbine 3,6 g Jod, gelöst in Chloroform, eintropfen. Zunächst schlägt die Farbe der Jodlösung sofort in hellbraun um, dann scheidet sich die krystallinische Verbindung ab, ohne dass die ganze Jodmenge in Reaction tritt; die Flüssigkeit ist zum Schluss tief dunkelbraun gefärbt, die Ausscheidung beträgt nur 1,2 g.

Das Jodid ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter (nämlich in circa 20 Theilen) in siedendem. Es krystallisirt daraus in vierseitigen Blättchen (wasserfrei), die bei 251—252° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es in der Wärme schwer, kalt fast gar nicht löslich.

0,1726 g gaben 0,2057 AgJ (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{17}NJ_2$	
J	64,57	64,39

Reduction des (2-)Bromtropanbrommethylats zum Tropanmethylammoniumsalz.

Während die meisten Reductionsmittel z. B. Natriumamalgam oder Zink und Säuren aus dem Bromid das Δ^3 -Methyltropan entstehen lassen (vergl. Mittheilung II, 5), gelingt die glatte Reduction zum Ammoniumsalz des Tropans mit Hülfe von Zinkstaub und concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Kälte; man verfährt ähnlich wie bei der Ueberführung des Bromids und Jodids aus Dimethylpiperidin in α -Methylpyrrolidindimethylammoniumjodid⁴⁰⁾.

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 374.

In die Lösung von 5 g Bromid in 45 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 g trägt man 5,5 g Zinkstaub in ganz kleinen Portionen unter Kühlung und Umrühren ein, indem man die Temperatur immer unter dem Nullpunkte hält. Wenn nach etwa vierstündigem Digeriren der grösste Theil vom Zinkstaub aufgebraucht ist, wird dessen Auflösung durch gelindes Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Beim Versetzen mit Natronlauge bis zur Auflösung des Zinkhydroxyds wird das Tropanjodmethylat abgeschieden, das man an der Pumpe scharf absaugt und mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser war das Jodid rein und stimmte in der Zusammensetzung und den Eigenschaften mit dem Jodmethylat des Hydrotropidins überein. Die Ausbeute näherte sich der berechneten.

0,1776 g gaben 0,1551 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{18}NJ$	
J	47,50	47,18

7. Synthetisches Tropidin.

Tropidinjodmethylat, $C_8H_{13}N.CH_3J$.

Das in Wasser spielend leicht lösliche Bromtropanmethylammoniumbromid wird durch Natronlauge in schön krystallinischer Form ausgefällt, indessen nur bei starker Concentration. Beim Kochen der ätzalkalischen Flüssigkeit geht die Fällung zunächst in Lösung, um sich beim Einkochen ölig, aber beim Abkühlen erstarrend, wieder auszuscheiden. Bei weiterem Kochen tritt eine Veränderung ein, wobei ein Theil der Substanz flüchtige Base vom Geruch des Methyltropans liefert. Die Hauptmenge bleibt hingegen zurück und ist nun leichter, auch in der Hitze fest und farblos; dieses Umwandlungsproduct löst sich beim Verdünnen der Flüssigkeit rasch und scheidet sich beim Eindampfen unverändert ohne erneute Abspaltung von Amin aus. Erst bei stärkster Concentration und hoher

Temperatur zersetzt sich das Salz gänzlich unter Entbindung von Dimethylamin.

Die Hauptreaction besteht also in der Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung des sehr beständigen Tropidinbrommethyllats, eine Nebenreaction ist die Entstehung von ungesättigter, tertiärer Base, wahrscheinlich von Methyltropidin.

Zur Darstellung des ungesättigten Ammoniumsalzes wird das Brommethyllat mit der gleichen Gewichtsmenge Aetznatron im 20fachen an Wasser gelöst und zwei Stunden unter Rückfluss damit gekocht. Dabei entsteht nur ein kleiner Betrag tertiärer Base und es lassen sich 80—90 pC. an ungesättigtem Ammoniumsalz isoliren, am besten in Form des Jodids. Man giebt die erforderliche Menge Jodkalium zur alkalischen Lösung, engt dieselbe ein und vervollständigt die Abscheidung des Jodids durch Zusatz von concentrirter Natronlauge; das Jodid wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Bequemer und reiner mag sich das Jodmethyllat aus der stark alkalischen Flüssigkeit durch seine Löslichkeit in Chloroform isoliren lassen, auf die ich erst neuerdings aufmerksam geworden bin. Sie unterscheidet die Substanz von ähnlichen Jodmethyllaten, so von dem des Tropans. Tropidinmethylammoniumjodid ist in trockenem Chloroform in der Kälte leicht, in der Hitze beträchtlich schwerer löslich, so dass die kaltgesättigte Lösung beim Erwärmen sofort Krystalle ausscheidet.

Das synthetische Tropidinjodmethyllat ist nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein. Es wurde genau mit einem Präparat aus Atropa-Tropidin verglichen und weiter in das Chlormethyllat umgewandelt, um in Form des Platinats und Aurats zu sorgfältigem Vergleich mit den Tropidinderivaten zu dienen. Dabei ergab sich die Einheitlichkeit des synthetischen Jodmethyllats und seine Uebereinstimmung mit der Tropidinverbindung.

Das Tropidinjodmethyllat war in Wasser auch in der Kälte sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer, bei Siedetemperatur in neun Theilen 99 procentigen Alkohols löslich. Es

krystallisirte in lichtbrechenden Würfelchen, quadratischen Blättchen, in kochsalzähnlichen, hohlpyramidalen und dendritischen Aggregaten. Bei 300° ist es noch nicht zersetzt.

0,1942 g gaben 0,1709 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{16}NJ$	
J	47,86	47,55

Platinsalz des (synthetischen) Tropidinchlormethylats,

Das Jodmethylat giebt mit frisch gefälltem Chlorsilber die Lösung des Chlorids; diese scheidet auf Zusatz von Platinchlorid sofort in reichlicher Menge einen schön krystallinischen Niederschlag aus, hellorangerothe, glänzende Blätter, die aus federfahnenartig aneinandergereihten Prismen bestehen, später wohlausgebildete einzelne Prismen, ganz besonders aber charakteristische Zwillingsbildungen: spitzwinklig paarweise gekreuzte Prismen; die Mutterlauge setzt bei ganz langsamer Krystallisation oblonge Täfelchen ab. Bei wiederholtem Umkrystallisiren entstanden hauptsächlich schöne Prismen mit hemimorpher Ausbildung.

Das Salz war in Wasser schwer, aber immerhin beträchtlich löslich, viel leichter in heissem; es enthielt kein Krystallwasser und schmolz unter Zersetzung bei 237°.

0,1325 g gaben 0,0377 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{32}N_2Cl_6Pt$	
Pt	28,48	28,45

Das Platinat des synthetischen Chlormethylats erwies sich als homogen und als identisch mit dem Präparat (aus Tropin), das den im Abschnitt B, 4 mitgetheilten Krystallmessungen zu Grunde lag.

Goldsalz des (synthetischen) Tropidinchlormethylats,

Die Lösung des Chlormethylats giebt mit Goldchlorid augenblicklich einen hellgelben, flockigen Niederschlag; derselbe ist

in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem Wasser und heisser, verdünnter Salzsäure schwer, in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich, so gut wie unlöslich in kaltem Alkohol. Das Aurat krystallisiert aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung in ganz kleinen, aber scharf ausgebildeten, glänzenden Täfelchen, welche unter dem Mikroskop sechseckigen, selten viereckigen Umriss erkennen lassen. Wichtig war es für den Vergleich der Substanz mit anderen Präparaten, z. B. dem entsprechenden Isotropidinderivat, dass auch bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nur mikroskopische Täfelchen mit sechseckigem Umriss entstanden. Ebenso verhielt sich das Vergleichspräparat aus Atropa-Tropidin, während die sogenannte Isoverbindung (vergl. Abschnitt D) aus alkoholischer Lösung ausschliesslich in haarfeinen Nadeln krystallisiert.

Das Aurat schmilzt bei 253° (unter Zersetzung).

0,1074 g gaben 0,0442 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{16}NCl_4Au$	
Au	41,32	41,15

Tropidin (Tropen),

Zum Vergleich mit dem Tropidin aus Atropin und Cocaïn wurde die Base aus dem synthetischen Chlormethylat dargestellt, indem man dieses bei 130° zur Gewichtskonstanz trocknete und aus einem im Metallbade erhitzten Fractionirkölbchen destillierte. Am reinsten war die Base, wenn die Zerlegung des Ammoniumsalzes im Vacuum ausgeführt wurde; in diesem Falle ist es erforderlich, die Dämpfe in verdünnter Salzsäure aufzufangen.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Ausbeute an Tropidin (an reiner, fractionirter Base) bei einer Gewinnung aus Suberon an:

Nach dem Trocknen zeigte das Tropidin den Siedep. 163° (corrigirt) und diejenigen Eigenschaften, welche Ladenburg⁴¹⁾ in seiner Abhandlung über „Die Constitution des Atropins“ der Base zuschreibt.

0,1839 g gaben 0,5260 CO_2 und 0,1749 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$	
C	77,94	78,01
H	10,66	10,57

Zur sicheren Bestätigung der Identität und Reinheit der Base sind ihre Salze neben Vergleichspräparaten untersucht worden; dabei liessen fractionirte Krystallisationen keinen Zweifel an der Einheitlichkeit des Materials auftreten. Die nachstehenden Beobachtungen, welche bei den Derivaten des synthetischen Tropidins gesammelt wurden, geben die vollkommene Uebereinstimmung zu erkennen mit der ausführlichen Beschreibung von Ladenburg und mit den sehr sorgfältigen Angaben, die A. Einhorn⁴²⁾ bei der Identificirung des aus Anhydroecgonin entstandenen Tropidins mitgetheilt hat.

Das *Pikrat* ist ein dichter, flockiger Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter, aber noch ziemlich schwer löslich ist und aus der heissen Lösung in sehr langen, dünnen, hellgelben und pleochromatischen Prismen ohne Endigung auskrystallisirt. Es zersetzt sich allmählich bei circa 280° und schmilzt dabei unter Aufschäumen bei circa 285° .

Das *Goldsalz* ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und bildet einen krystallinischen Niederschlag von schön gelber Farbe. Beim Umkrystallisiren entstehen kleine Prismen und Nadelchen, welche gewöhnlich in paralleler Anordnung

⁴¹⁾ Diese Annalen **217**, 117.

⁴²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1338.

auf längeren Prismen aneinandergereiht sind. Das Salz zeigte die von Lehmann⁴³⁾ angegebene Dimorphie; in der Wärme war das Auftreten der regulären Modification (Würfelchen) unter dem Mikroskop zu beobachten.

Der Schmelzpunkt des Aurats blieb bei wiederholtem Umkrystallisiren constant 205° (Zersetzung). (Nach Einhorn 212°.)

Platinsalz. Beim Umkrystallisiren des reinen Platinats erhält man hellorangefarbene Prismen der labilen Modification, neben welchen nach einigen Stunden oder manchmal erst im Laufe einiger Tage die flächenreichen, dunkelorange-rothen Krystalle der stabilen Modification auftreten; es entstanden Individuen von dem Gewicht eines halben Gramms und dem Aussehen von Kaliumbichromat. Die Krystalle der zweiten Form vermehren sich auf Kosten der zuerst entstandenen, die nicht selten wieder in Lösung gehen; auch werden die hellorangefarbenen, rhombischen Prismen mitunter matt und undurchsichtig durch Uebergehen in Aggregate der monoklinen Modification. Wenn die ersteren indessen aus der verdunstenden Lauge herausragen, so gelingt es öfters, sie auch bei längerem Aufbewahren klar und mit glänzenden Flächen zu erhalten.

Das Salz ist stets krystallwasserfrei; sein Zersetzungspunkt ist von der Art des Erhitzens ziemlich abhängig, ich beobachtete ihn bei 217°. ⁴⁴⁾

0,2650 g gaben 0,0788 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$	
Pt	29,70	29,74

Die sämmtlichen Krystallisationen des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes sind der krystallographischen Untersuchung unterworfen worden. Herr Prof. Dr. Paul Groth hatte die Freundlichkeit, dieselbe ausführen zu lassen und mir auf Grund der von Herrn Hermann Steinmetz vorgenommenen Mess-

⁴³⁾ Vergl. A. Einhorn, loc. cit.

⁴⁴⁾ Nach G. Merling: 224° (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3118).
Annalen der Chemie 317. Bd.

ungen⁴⁵⁾ die nachstehende Mittheilung zu übergeben; ich möchte auch an dieser Stelle dafür meinen besten Dank aussprechen.

Die Krystalle sind mit den von Bodewig⁴⁶⁾ und von Arzruni⁴⁷⁾ untersuchten vollkommen identisch, und zwar zeigen diejenigen der monoklinen Modification die bereits von Bodewig beobachteten Formen $a = (100)$, $c = (001)$, $m = (110)$, $r = (\bar{1}01)$, $l = (011)$, $o = (21\bar{1})$, sowie auch die von Arzruni beobachtete Form $d = (101)$. Der Habitus ist ähnlich wechselnd, wie früher beobachtet worden, und zwar sind die Krystalle theils kurzprismatisch nach m , theils tafelartig nach c , theils dünntaflig nach r . Die Winkel stimmen mit den bisher beobachteten und berechneten innerhalb der Fehlergrenzen für alle angegebenen Formen überein. Die Winkel der labilen (rhombischen) Modification stimmen auch gut überein mit den Angaben von Bodewig. Der Habitus der Krystalle glich ganz dem des Tropidinchlormethylats (einfacher Krystall). Neu beobachtet wurden die Flächen von (001) und (120) .

8. Addition von Brom an Δ^3 -Methyltropan.

(6-)Bromtropanmethylammoniumbromid,

Obwohl über die Umwandlungsproducte des Bromids der Δ^3 -Base noch kein abschliessendes Urtheil gefällt werden kann, sollen dieselben kurz angeführt werden, da sie zur Charakterisirung des Methyltropans beitragen; als Ausgangsmaterial für die analysirten Substanzen diente das Product der erschöpfen-

⁴⁵⁾ Die Winkel der ausgeführten Messungen wird Herr Prof. Groth in seiner chemischen Krystallographie veröffentlichen.

⁴⁶⁾ Zeitschr. f. Krystallographie **5**, 566.

⁴⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1343.

den Methylierung des Tropans und nur bei dem Aurat und Platinat sind die Eigenschaften auch noch unter Verwendung von Δ^3 -Methyltropan controlirt worden, welches mittelst der Reduction von (2-)Bromtropanbrommethylat gewonnen war.

Die Base addirt quantitativ zwei At. Brom in bromwasserstoffsaurer Lösung; die Isolirung des Dibromids und Umlagerung in Ammoniumsalz wurde gerade so ausgeführt wie bei Δ^4 -Methyltropan, nur mit viel kleineren Mengen; dies mag die Ursache sein, weshalb hier der Verlauf ein glatter und die Ausbeute an krystallinischem Reactionsproduct eine bessere war (1,25 g Bromid aus 1 g Base).

Das Bromammoniumsalz zeigte die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse wie das zuvor beschriebene, indessen eine eigenthümliche Weise des Auskrystallisirens; es kam aus der heissen alkoholischen Lösung zunächst in sehr voluminösen, seiden-glänzenden, langstrahligen Aggregaten heraus. Der so entstandene Krystallbrei verflüssigte sich beim Stehen wieder und wandelte sich in viel weniger voluminöse Bündel matter, feiner Prismen um. Die Substanz bleibt bis 300^0 unzersetzt.

0,2310 g gaben 0,2899 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{17}NBr_2$	
Br	53,46	53,41

Platinsalz des Bromtropanchlormethylats,

Röthlichgelber Niederschlag, in kaltem Wasser schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich, daraus in länglichen, sechseckigen Blättchen krystallisirend, die bei 250^0 unter Zersetzung schmelzen.

0,2264 g gaben 0,0521 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{34}N_2Br_2Cl_6Pt$	
Pt	23,03	23,01

Das ungesättigte Ammoniumsalz. Das zweite Bromtropanbrommethylat verhält sich gegen Alkalien wie das zuerst angeführte; die durch Abspaltung von Bromwasserstoff gebildete

Verbindung isolirte ich als Ammoniumjodid und untersuchte sie in Form der Salze des Chlormethylats.

Platinsalz, $(C_8H_{13}N.CH_2Cl)_2PtCl_4$. Rasch ausfallender Niederschlag von hellorangefarbenen Nadelchen, in der Kälte schwer, in heissem Wasser leicht löslich; bildet beim Umkrystallisiren Prismen vom Schmelz- und Zersetzungsp. $233-234^0$.

0,1369 g gaben 0,0389 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{32}N_2Cl_6Pt$	
Pt	28,48	28,42

Das *Goldsalz*, $C_8H_{13}N.CH_2Cl.AuCl_3$, krystallisirt aus siedendem Wasser, worin es zwar viel leichter als in kaltem, aber doch schwer löslich ist, in goldgelben, glänzenden, mikroskopischen, sechsseitigen Tafelchen. Hingegen erhält man bei wiederholtem Umkrystallisiren des Chloraaurats aus heissem, absolutem Alkohol (darin ziemlich schwer löslich) zum grössten Theile lange, feine Nadeln; neben diesen tritt indessen doch eine kleine Menge der mikroskopischen Tafelchen auf. Schmelzpunkt 258^0 (unter Zersetzung).

0,1074 g gaben 0,0442 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{16}NCl_4Au$	
Au	41,32	41,15

D. Synthese von Isotropidin.

Bei der Einwirkung von Methylamin auf das Dibromid von Cykloheptadien entsteht nach der Gleichung

eine Base von der Zusammensetzung des Tropidins, welche den Stickstoff in tertiärer Bindung und folglich als Ringbestandtheil enthält. Wenn auch die Base selbst noch nicht genügend bearbeitet werden konnte, so hat doch die genaue Untersuchung ihrer Halogenalkylatsalze gezeigt, dass sie verschieden vom Tropidin, aber diesem sehr ähnlich ist. Sie möge daher als Isotropidin bezeichnet werden.

Die in den voranstehenden Kapiteln beschriebenen Synthesen von Tropanderivaten beruhen sämtlich auf der Halogen- und Halogenwasserstoffaddition von Basen mit Kohlenstoffsiebenring und intramolekularer Alkylierung der halogenhaltigen Verbindungen; die Synthese des Isotropidins steht bis jetzt vereinzelt da, indem sie direct vom halogenirten Kohlenwasserstoff zum bicyklischen Amin führt. Freilich liegt hier nicht gerade ein tiefer principieller Unterschied vor, denn man kann sich die Bildung des Isotropidins wohl so erklären, dass in der ersten Phase der Reaction das bromwasserstoffsäure Salz einer monobromirten, secundären Base entsteht, welche aus dem Salz durch überschüssiges Methylamin in Freiheit gesetzt wird. Dann wirkt wie bei den Brom- und Salzsäureadditionsproducten von Methyltropan innerhalb des Moleküls das Halogen auf die Aminogruppe ein, welche hier secundär ist, und es tritt in der zweiten Phase Bromwasserstoff unter Ringschliessung aus, nach den Gleichungen:

Das aus Suberon auf dem Wege über Δ^2 -Dimethylamino-cyklohepten gewonnene Cykloheptadien wird gemäss seiner Bildung die Doppelbindungen in benachbarter Stellung enthalten (Formel I). Für das Dibromid des Kohlenwasserstoffs ist dann auf Grund der bahnbrechenden Arbeiten von J. Thiele⁴⁸⁾ die Annahme wahrscheinlich, dass die beiden Bromatome in 1,4-Stellung addirt sind (gemäss Formel II), ebenso wie es bei den Dibromiden des Butadiens, $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$, und des noch besser vergleichbaren Cyklopentadiens

vermittelst der Oxydation bewiesen worden ist.

⁴⁸⁾ Diese Annalen **306**, 87; **308**, 333; **314**, 296.

Für diese Vermuthung liefert nun die Bildung der cyclischen Base einen Beweis, dessen Methode sich übrigens auch in anderen Fällen anwenden lassen mag, z. B. bei den Kohlenwasserstoffen vom Typus des Butadiëns, welche dem Isotropidin analoge Pyrroline liefern müssten.

Ausser in 1,4-Stellung könnten bei dem Cykloheptadiëndibromid die Bromatome noch benachbart stehen (Formel III):

Wenn nun die Reaction des Bromids und einer primären Base in molekularem Verhältnisse zu einem tertiären Amin führt, so muss der Stickstoff an die beiden, zuvor mit Halogen verbundenen Kohlenstoffatome getreten sein. Von dem 1,4-Dibromid kommt man so zur Structurformel eines Tropanderivates, das sich vom Tropidin nur durch den Ort der Doppelbindung unterscheidet, nämlich:

Dagegen müssten bei dem 1,2-Dibromid zwei benachbarte Kohlenstoffatome mit dem Stickstoff einen Dreiring bilden:

Die Stammsubstanz für eine solche Verbindung, das Dimethylamin, ist nun zwar nach C. C. Howard und W. Marek-wald⁴⁹⁾ wahrscheinlich in Gabriel's Vinylamin gegeben; allein in dieser Base ist der Ring höchst unbeständig, er wird schon

⁴⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2036.

durch verdünnte Mineralsäuren aufgespalten, während das Isotropidin eine beständige Verbindung ist. Ueberdies lehrt auch das Verhalten der Halogen- und Halogenwasserstoffadditionsproducte des Δ^2 -Methyltropans, dass sich eine derartige Ringverbindung auch unter den günstigsten Entstehungsbedingungen nicht bildet.

Die Existenz des Tropansystems im Isotropidin und die 1,4-Stellung des Broms im Cykloheptadiënbromid dürfte demnach keinem Zweifel unterliegen.

Nicht allein das synthetische Cykloheptadiën aus Δ^2 -Dimethylaminocyklohepten, sondern auch die bei der erschöpfenden Methylierung von Δ^3 - und Δ^4 -Methyltropan gebildeten Kohlenwasserstoffe liefern bei der Addition von Brom und Behandlung des Dibromids mit Methylamin Isotropidin. Daraus folgt, dass auch in diesen Fällen 1,4-Dibromid vorliegt und folglich auch $\Delta^{1,3}$ -Cykloheptadiën, das aus dem Δ^4 -Methyltropan nur durch Wanderung einer Doppelbindung entstanden sein kann. Von dem $\Delta^{1,4}$ -Cykloheptadiën

dessen Bildung aus Δ^4 -Methyltropan eigentlich zu erwarten wäre, kann nämlich dasselbe Dibromid keinesfalls herrühren. Da es sich indessen bei der Bildung von Isotropidin nicht um eine quantitativ verlaufende Reaction handelt, so beweist dieselbe allein nicht strenge, dass der Kohlenwasserstoff mit benachbarten Doppelbindungen in ausschliesslichem Betrage auftritt; doch bietet die Umwandlung in die cyclische Base eine erwünschte Ergänzung des mittelst des Hydrobromids geführten Beweises für die Constitution von Cykloheptadiën verschiedener Herkunft (vergl. Einleitung der Mittheilung I).

Die Auffindung des Isotropidins war für die synthetischen Versuche in der Tropicgruppe von grosser Bedeutung. Denn da das Isotropidin das einzige bicyklische Isomere des Tropi-

dins ist, mit dessen Auftreten gerechnet werden musste, so war mit der genauen Kenntniss der Isotropidinmethyllammoniumsalze die Möglichkeit gegeben, die Beschaffenheit synthetischer Ammoniumsalze von der Zusammensetzung der Tropicinderivate aufzuklären. Wie in den letzten Abschnitten gezeigt worden ist, gelang es auf dieser Grundlage, festzustellen, dass α -Methyltropicidin ein Gemisch von Isotropicidin und Tropicidin, Δ^4 -Methyltropan dagegen reines Tropicidin liefert.

9. Einwirkung von Methylamin auf Cykloheptadiendibromid.

Da das Isotropidin mir bisher nur in kleiner Menge zugänglich war, so ist die Base selbst noch nicht hinlänglich untersucht worden; hingegen wurden ihre Ammoniumsalze, welche für den Vergleich mit den Tropicinderivaten wichtig sind, genau charakterisirt.

Zuerst diente zur Darstellung von Isotropidin die Behandlung von Cykloheptadiëndibromid mit concentrirter methylalkoholischer Methylaminlösung; dabei tritt schon in der Kälte eine sehr heftige Reaction ein und es wurde eine beträchtliche Quantität stickstofffreies, sauerstoffhaltiges Nebenproduct gebildet. Es erwies sich später als vortheilhaft, das Methylamin in trockner Benzollösung auf das Bromid einwirken zu lassen. Zu 7 g Dibromid gab ich unter guter Kühlung 20 g einer Lösung, die 3,5 g d. i. vier Mol. Amin enthielt; die Reaction trat ganz langsam ein und am anderen Tage war ein Krystallbrei von bromwasserstoffsauerm Salz ausgeschieden. Man schüttelte nun mit verdünnter Salzsäure durch, trennte die saure

Lösung von der Benzolschicht und gewann die Base durch Alkalischmachen und Ausäthern.

Das Reactionsproduct bestand aus einem Gemenge von Basen mit secundärem und tertiärem Aminorest, woraus das Isotropidin nach verschiedenen Methoden ohne Berücksichtigung der Nebenproducte isolirt wurde. Das Gemisch versetzte ich z. B. mit Schwefelkohlenstoff, der unter heftiger Einwirkung eine braungelbe, zähe, nur zum geringen Theile krystallisirende Masse abschied; die unveränderte Base wurde mit wasserfreiem Aether ausgelaugt, die ätherische Lösung filtrirt und eingedampft und der Rückstand ein zweites Mal ebenso mit Aether behandelt. Dann wurde die Base mit Wasserdampf übergetrieben und schliesslich destillirt, wobei der grösste Theil bei ungefähr 160° überging und nur wenig syrupöser Rückstand hinterblieb.

Die destillierte Base, welche sich als frei von Imin und als ungesättigt erwies, addirte glatt Jodmethyl und lieferte über 2 g Ammoniumjodid. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich und zwar etwas leichter in pulvrig gefälltem als in krystallinischem Zustande (in wenig mehr als acht Gewichtstheilen Alkohol).

Das Jodmethylat krystallisirt in farblosen, vierseitigen Tafeln, oft in kochsalzähnlichen Formen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 293° .

0,2529 g gaben 0,2233 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{10}NJ$	
J	47,86	47,71

Salze des Isotropidinchlormethylats.

Das *Goldsalz*, $C_8H_{13}N \cdot CH_3ClAuCl_4$, bildet einen dottergelben, flockigen Niederschlag, der in Wasser, in verdünnter Salzsäure und in Alkohol bei Siedetemperatur schwer, in der Kälte äusserst schwer löslich ist. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt das Aurat hauptsächlich in glänzenden,

kleinen Täfelchen, die unter dem Mikroskop scharfen sechseckigen Umriss zeigen, seltener in Prismen; hingegen entstanden bei häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol ausschliesslich goldgelbe, glänzende, lange Nadeln und sehr dünne Prismen. Schmelz- und Zersetzungsp. 255—257°.

0,1741 g gaben 0,0720 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{16}NCl_4Au$	
Au	41,32	41,36

Das *Platinsalz*, $(C_9H_{13}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$, fällt aus concentrirter Lösung rasch als röthlichgelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, nur die langsamer zuletzt herauskommenden Antheile sind schön krystallisirt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser, worin das Platinat in der Hitze sehr leicht, kalt recht schwer löslich ist, erhält man lange Prismen, seitlich mit Parallelreihen kleiner, prismatischer Krystalle besetzt, aus verdünnten Lösungen flächenreiche, tafelförmige Krystalle. Das Salz schmilzt bei 234—235° unter Zersetzung.

I. 0,2513 g gaben 0,2892 CO_2 und 0,1045 H_2O .

II. 0,1428 g „ 0,407 Pt.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{18}H_{32}N_2Cl_6Pt$	I.	II.
Pt	28,48	—	28,50
C	31,58	31,39	—
H	4,73	4,66	—

Wenn man davon absieht, dass das Platinat des Tropicidin-chlormethylats häufig Zwillingbildungen zeigt, so erscheint diesem das Isotropidinderivat sehr ähnlich. Eine sichere Unterscheidung ergab sich indessen bei der krystallographischen Untersuchung, welche Herr Prof. Dr. P. Groth freundlichst durch Herrn H. Steinmetz ausführen liess und für die ich beiden Herren zu vielem Danke verpflichtet bin.

Dabei hat es sich gezeigt, dass das Platinsalz des Isotropidinmethylanmoniumchlorids von dem rhombisch krystallisirenden Tropicidinsalz bestimmt verschieden ist: es krystallisirt

monoklin, wenn auch mit starker Annäherung an das rhombische System und mit grosser Aehnlichkeit in Winkeln und Axenverhältniss mit dem Tropidinderivat⁵⁰⁾.

Platinat des Isotropinchlormethylats,

gemessen von Herrn H. Steinmetz.

Krystallsystem: Monoklin, prismatisch.

$$a : b : c = 0,6384 : 1 : 0,4946;$$

$$\beta = 89^{\circ} 59'.$$

Die aus wässriger Lösung stammenden Krystalle zeigten alle die Combination zweier Prismen, m, n, mit dem Pinakoid b (010) und dem Klinodoma q (011). Einige wenige Krystalle

Fig. VI.

hatten auch (111) als glänzende Flächen, während die den Flächen von $(\bar{1}\bar{1}1)$ entsprechenden Ecken nur Andeutungen von rauhen und gerundeten Flächen erkennen liessen. Das an allen Krystallen vorherrschende Klinodoma q war immer stark gerundet, gab daher nur sehr schlechte Reflexe. (201) war nur an ganz wenigen Krystallen mit der Lupe als winzige Fläche erkennbar und wurde daher nur aus den Zonen bestimmt.

Beobachtete Flächen:

$$m = (110); n = (120); b = (010); q = (011);$$

$$s = (201); o = (111).$$

⁵⁰⁾ Bezüglich der Krystallmessung des Tropidinderivates siehe unter B, 5.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$65^{\circ} 6'$	$65^{\circ} 42'$
$n : n = (120) : (\bar{1}\bar{2}0) =$	—	* $103^{\circ} 52'$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	* $42^{\circ} 41'$
$m : o = (110) : (111) =$	—	* $47^{\circ} 33'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	$52^{\circ} 22'$	$53^{\circ} 50'$
$q : n = (011) : (120) =$	$69^{\circ} 34'$	$69^{\circ} 1'$

Ebene der optischen Axen ist nahezu (100); je eine Axe ist durch ein Flächenpaar von q sichtbar, ohne erkennbare horizontale Dispersion; daher sind die optischen Verhältnisse ebenso nahe denen rhombischer Krystalle, wie die Form.

Eine unvollkommene Spaltbarkeit parallel (100) konnte beobachtet werden, parallel (010) waren nur Andeutungen einer solchen vorhanden. Pleochroismus war sehr gering.

Die hier beschriebenen Versuche erforderten einen grossen Aufwand an werthvollem Alkaloidmaterial, der mir durch die nicht ermüdende Liberalität der Firma E. Merck in Darmstadt ermöglicht wurde. Ich erfülle deshalb eine angenehme Pflicht, indem ich auch an dieser Stelle der Firma E. Merck für diese Förderung meiner Arbeit aufrichtigsten Dank sage.