304. Richard Willstätter: Ueber die Umwandlung von Tropidin in Tropin.

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

(Eingegangen am 29. April 1902.)

In einer Mittheilung »Bildung von Tropin aus Tropidin und die Synthese des Atropins« im Heft Nr. 5 zeigt Hr. A. Ladenburg¹⁾, dass es ihm selbst ebenso wenig wie mir²⁾ möglich ist, gemäss seinen früheren Angaben³⁾, d. i. durch Einwirkung von verdünnter Bromwasserstoffsäure in der Kälte, Tropidin in Tropin umzuwandeln, dass es hingegen sehr wohl gelingt, durch hohes Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure Bromtropin in Alkamin überzuführen — ein Verfahren, welches sehr ähnlich meiner⁴⁾ im vorigen Jahre veröffentlichten Methode (hohes Erhitzen von Bromtropin mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, also verdünnten Mineralsäuren) ist.

Die Bedingungen, deren sich Hr. Ladenburg neuerdings zur Ueberführung von Tropidin in Tropin bedient, sind vollständig verschieden von seinen alten Angaben. Einmal addirt Tropidin in der Kälte überhaupt nicht Bromwasserstoff oder Wasser. Aber nicht darin, dass Hr. Ladenburg nunmehr Tropidin mit Bromwasserstoffsäure auf 35° erwärmt, besteht der ganz wesentliche Unterschied gegenüber seiner früheren Vorschrift, sondern in dem darauffolgenden 24-stündigen Erhitzen des gebildeten Bromtropans mit verdünnter Säure auf 160°⁵⁾. Davon war in Hrn. Ladenburg's alter Mittheilung keine Silbe erwähnt.

Für die Umwandlung von Tropidin in Tropin diene mir ein einheitliches Bromtropin (die α -Verbindung), welches in einer Ausbeute von 24 pCt. der Theorie reines ψ -Tropin und weiterhin Tropin lieferte. Dagegen wendet Hr. Ladenburg das nach A. Einhorn⁶⁾ zunächst entstehende Gemisch der cis-trans-isomeren Bromtropane (α und β) an und gelangt so, allerdings mit weit geringerer Ausbeute, zu einem Gemenge von Tropin und ψ -Tropin.

Einige Angaben der Mittheilung des Hrn. Ladenburg werde ich in einer ausführlicheren Abhandlung besprechen, welche im Laufe dieses Jahres an anderem Orte erscheinen soll.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1159 [1902].

²⁾ Diese Berichte 33, 1171, Fussnote 4 [1900]; 34, 143, 3164 [1901]. Ann. d. Chem. 317, 310 [1901].

³⁾ Diese Berichte 23, 1780, 2225 [1890]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 3163 [1901].

⁵⁾ Diese Abänderung ist in Hrn. Ladenburg's Mittheilung so wenig hervorgehoben, dass sie einem Referenten völlig entgehen konnte; cfr. Chemiker-Zeitung 26, Repert., S. 114.

⁶⁾ Diese Berichte 23, 2889 [1890].