

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium  
der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.

---

## Synthesen in der Tropingruppe.

---

### I. Synthese des Tropilidens;

von *Richard Willstätter*.

---

#### Theoretischer Theil.

Aus Tropinbasen sind durch Aminabspaltung zwei ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit sieben Kohlenstoffatomen erhalten worden, nämlich das Tropiliden ( $C_7H_8$ ) und das Hydrotropiliden ( $C_7H_{10}$ ). Das Tropiliden hat A. Ladenburg<sup>1)</sup> durch Destillation von Methyltropinjodmethylat mit Kali gewonnen und G. Merling<sup>2)</sup> beobachtete später die glatte Bildung des Kohlenwasserstoffs bei der erschöpfenden Methylierung von Tropidin, nämlich bei der Destillation von Methyltropidinmethylammoniumhydroxyd, nach der Gleichung:



Auf analogem Wege lieferte<sup>3)</sup> das gesättigte Hydrotropidin oder Tropan bei dem Abbau nach der Hofmann'schen Reaction den um zwei At. Wasserstoff reicheren Kohlenwasserstoff, das Hydrotropiliden.

Vor einigen Jahren führte der Abbau der Tropinsäure zur normalen Pimelinsäure zu der Ansicht<sup>4)</sup>, dass die Tropinbasen sowie ihre stickstofffreien Spaltungsproducte einen Ring von sieben Kohlenstoffatomen enthalten, dass also Tropiliden und Hydrotropiliden heptacyklische Kohlenwasserstoffe sind, das erstere Cykloheptatriën, letzteres Cykloheptadiën.

---

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2129; diese Annalen **217**, 132.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3109.

<sup>3)</sup> R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 721.

<sup>4)</sup> R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1534.

Für diese Auffassung ist jetzt eine Bestätigung durch die Synthese der beiden Kohlenwasserstoffe erbracht worden.

Als Ausgangssubstanz diente das Suberon oder Cykloheptanon, welches nach den Untersuchungen von Dale und Schorlemmer<sup>5)</sup>, Spiegel<sup>6)</sup>, Markownikoff<sup>7)</sup> und anderen Forschern aus Korksäure bei der Destillation des Kalksalzes entsteht; diese Säure lässt sich bekanntlich nach der Elektrolyse von Crum Brown und J. Walker<sup>8)</sup> aus Glutarsäure erhalten.

Den Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung hat bereits Markownikoff<sup>7)</sup> aus dem Keton dargestellt, indem er Suberyljodid mit alkoholischem Kali behandelte. Bei der Gewinnung des Cykloheptens folgte ich einestheils dieser Angabe, andererseits schlug ich einen Weg über das Oxim ein, der sich für die Bereitung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Ketonen allgemeiner empfehlen wird, indem ich das Reductionsproduct des Suberoxims, das Suberylamin (Aminocykloheptan) erschöpfend methylierete. Es mag auch erwähnt werden, dass ich, grosse Mengen dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffes verbrauchend, mich noch nach anderen Quellen für ihn umgesehen habe; ein namhaftes Quantum wurde durch Abbau von Cocain gewonnen. Anhydroecgonin liefert nämlich Cykloheptatriëncarbonsäure<sup>9)</sup>, die zur Cykloheptancarbonsäure<sup>10)</sup> reducirt wird; aus dem Amid der gesättigten Säure erhielt ich nach der Hofmann'schen Reaction beim Behandeln mit Alkalihypobromit Aminocykloheptan, welches der erschöpfenden Methylierung unterworfen wurde.

*Bildung von Cykloheptadiën aus Suberon.* Die Einführung der zweiten Doppelbindung in den Siebenring war mit grossen

---

<sup>5)</sup> Diese Annalen **199**, 147.

<sup>6)</sup> Diese Annalen **211**, 117.

<sup>7)</sup> Journ. f. pract. Chem. (2) **49**, 409.

<sup>8)</sup> Diese Annalen **261**, 119.

<sup>9)</sup> A. Einhorn und Y. Tahara, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 324.

<sup>10)</sup> R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2498.

Schwierigkeiten verknüpft; die bekannten Verfahren für die Bildung von Olefinen versagen hier und es fehlt an einer zuverlässigen Methode<sup>11)</sup> für die Umwandlung von Olefinen in Diolefine und Triolefine.

W. Markownikoff hat schon Versuche zur Gewinnung von Heptamethylerpen angestellt. Er liess auf Cykloheptendibromid Chinolin einwirken<sup>12)</sup>, erhielt aber nur Cyklohepten zurück, indem an Stelle der erwarteten Bromwasserstoffabspaltung Brom allein herausgenommen wurde. Das steht im Einklange mit Erfahrungen, die man bei ähnlichen Dibromiden öfters gemacht hat. Etwas später veröffentlichte Markownikoff in einer vorläufigen Mittheilung<sup>13)</sup>, welche leider nur mit knappen Angaben in russischer Sprache erschien, einen zweiten Versuch, der in der Behandlung von Cykloheptendibromid mit alkoholischem Kali bestand. Dabei scheint ein bei 120—121° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_7H_{10}$  und von zweifelhafter Constitution entstanden zu sein, allein derselbe ist zufolge der Beschreibung Markownikoff's<sup>14)</sup> bestimmt verschieden von Cykloheptadien. Er reagirt nämlich leicht mit metallischem Natrium und bildet ein Salz, aus welchem er leicht wieder regenerirt werden kann, auch polymerisirt er sich leicht. Beide Merkmale treffen für den hier zu beschreibenden Kohlenwasserstoff nicht zu.

Übrigens gelang es mir bei Verarbeitung einer beträchtlichen Menge Cykloheptendibromid nach den Angaben Mar-

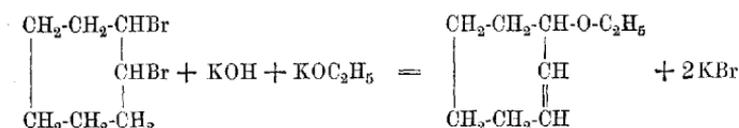
<sup>11)</sup> Hexanaphten führte Markownikoff (diese Annalen **302**, 1) in Hexaterpen  $C_6H_8$  über mittelst der Einwirkung von Chinolin auf Ketonchloride; auf diesem Wege scheint man indessen beim Suberon sehr unbefriedigende Resultate zu erhalten.

<sup>12)</sup> Journ. f. pract. Chem. (2) **49**, 430.

<sup>13)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **27**, 285 (1895).

<sup>14)</sup> Ehe ich die russische Mittheilung im Original kennen gelernt und die Reaction nachgeprüft hatte, sprach ich die Vermuthung aus (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1544), dass Hydrotropiliden und Markownikoff's Heptamethylerpen identisch seien; diese Ansicht sei hiermit richtig gestellt.

kownikoff's nicht, diesen Kohlenwasserstoff zu bekommen. Als Hauptproduct trat der Aethyläther eines ungesättigten Alkohols ( $\Delta^2$ -Cykloheptenoläthyläther<sup>15)</sup>) auf, dessen Bildung sich nach der Gleichung:



leicht verstehen lässt; daneben war in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff entstanden, der nicht auf die Beschreibung von Markownikoff stimmte, nämlich nicht mit Natrium reagierte und nur zwei At. Brom addierte, also wahrscheinlich etwas regeneriertes Cyklohepten. Es erscheint aussichtslos, auf diesem Wege das Ausgangsmaterial für eine weitläufige Untersuchung zu gewinnen.

Eine neue Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe hat C. Harries<sup>16)</sup> kurz nach dem Erscheinen meiner vorläufigen Mittheilung<sup>17)</sup> über die Synthese des Tropilidens veröffentlicht; die Methode beruht darauf, dass die Diamine, welche man durch Reduction von Dioximen, Amino oximen und Oxaminooximen erhält, beim Erhitzen ihrer phosphorsäuren Salze Ammoniak abspalten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Methode sich auch bei cyclischen Ketonen wie Suberon wird anwenden lassen, falls es nämlich zuerst gelingt, die gesättigten Ketone in die  $\alpha\beta$ -ungesättigten zu verwandeln, welche Harries in ausgezeichneten Untersuchungen<sup>18)</sup> gelehrt hat, mittelst der Hydroxylaminadditionsproducte in die hier erforderlichen Diamine überzuführen. Sobald einmal solche Diamine vorliegen, halte ich indessen die Gewinnung der doppelt

<sup>15)</sup> Dass die Doppelbindung sich in dem hier angenommenen Orte befindet, ist sehr wahrscheinlich im Hinblick auf die Reaction des Dibromids mit Dimethylamin.

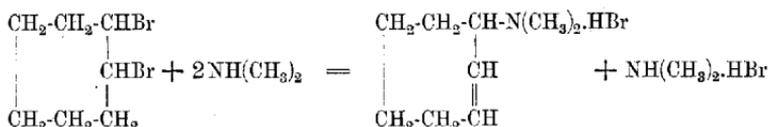
<sup>16)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 300.

<sup>17)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 129.

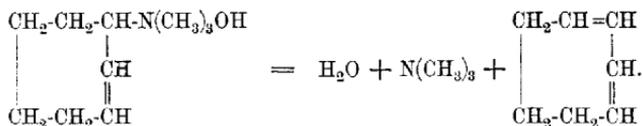
<sup>18)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1315; C. Harries und L. Jablonski, ebenda **31**, 1371.

ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch für gut ausführbar mittelst der erschöpfenden Methylierung, welche für diesen Zweck in der vorliegenden Arbeit wiederholt Anwendung gefunden hat (z. B. bei dem Tetramethyldiaminocyclohepten).

Die Umwandlung von Cyclohepten in Cycloheptadien gelang in glatter Weise mit Hilfe der Einwirkung von Dimethylamin in indifferenten Lösungsmitteln auf das Cycloheptendibromid. Dabei entsteht gemäss der Gleichung:



eine ungesättigte Base,  $\Delta^2$ -Dimethylaminocyclohepten, dessen Constitution sich mit aller Sicherheit bei Berücksichtigung von zwei weiteren Bildungsweisen, die im Folgenden erörtert werden<sup>19)</sup>, ergibt. Diese Base addirt Jodmethyl und liefert dann ein Ammoniumoxydhydrat, welches bei der Destillation in Trimethylamin und Cycloheptadien zerfällt.



Der Kohlenwasserstoff stimmte im Siedepunkt, in der Dichte und in allen übrigen Eigenschaften mit dem Hydrotropiliden überein, er ist mit demselben identisch.

*Bildung von Cycloheptadien aus Cycloheptencarbonsäure.* Bevor ich auf die Constitution des Cycloheptadiens näher eingehe, sei ein zweiter Weg der Synthese erwähnt, welchen ich eingeschlagen habe, bevor die Versuche mit dem Cyclohepten zum Ziele geführt hatten. Er beruht auf dem Abbau der  $\Delta^2$ -Cycloheptencarbonsäure zum  $\Delta^2$ -Cycloheptenamin.

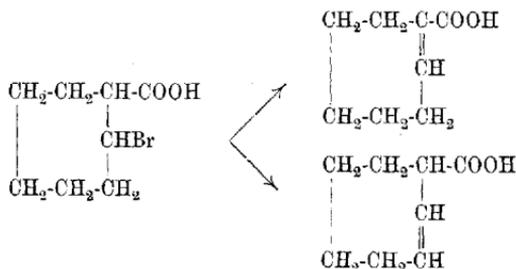
Die  $\Delta^2$ -Cycloheptencarbonsäure wurde von A. Einhorn und R. Willstätter<sup>20)</sup> durch Reduction mit Natriumamalgam

<sup>19)</sup> Vergl. II. Abhandlung.

<sup>20)</sup> Diese Annalen **280**, 126.

in der Kälte aus der bei  $32^{\circ}$  schmelzenden ( $\delta$ -)Cykloheptatriëncarbonsäure, deren Constitution damals noch nicht erkannt war, gewonnen und unter der irrthümlichen Bezeichnung einer  $\Delta^2$ -Aethylcyklopentencarbonsäure beschrieben. Nach demselben Verfahren erhielten W. Braren und E. Buchner<sup>21)</sup> die Säure aus der bei  $55^{\circ}$  schmelzenden  $\beta$ -Cykloheptatriëncarbonsäure, die E. Buchner<sup>22)</sup> aus Pseudophenyllessigsäure dargestellt hat. Während mir aus den Resultaten von A. Einhorn und R. Willstätter bereits hervorzugehen scheint, dass das Reductionsproduct eine  $\Delta^2$ -Säure ist, hält E. Buchner dies noch für unsicher<sup>23)</sup>. Es wurde deshalb die Synthese der  $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure aus Suberon ausgeführt, um jeden Zweifel an ihrer Constitution zu beseitigen.

Die  $\Delta^1$ -Cykloheptencarbonsäure, welche sich aus der Oxy-suberancarbonsäure von Spiegel leicht bildet<sup>24)</sup>, die aber für diese Versuche aus den Cocainspaltungsproducten gewonnen wurde<sup>25)</sup>, giebt beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig die gesättigte  $\beta$ -Bromcykloheptencarbonsäure. Diese spaltet beim Erwärmen mit Chinolin Bromwasserstoff ab und liefert ein Gemisch von  $\Delta^1$ - mit einer kleineren Menge  $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure,



<sup>21)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 684.

<sup>22)</sup> E. Buchner und F. Lingg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 402; E. Buchner, ebenda **31**, 2241.

<sup>23)</sup> Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 685: „die Säure wird demnach vermuthlich  $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure sein“.

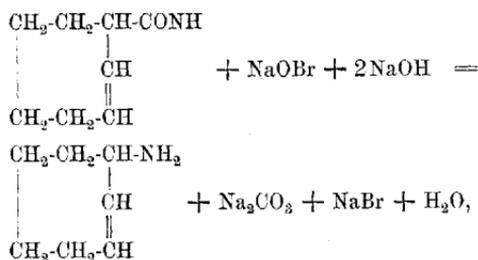
<sup>24)</sup> L. Spiegel, diese Annalen **211**, 117; E. Buchner und A. Jacobi, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 399 und 2004.

<sup>25)</sup> A. Einhorn und R. Willstätter, diese Annalen **280**, 136 und R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2498.

Durch Abscheiden der regenerirten  $\Delta^1$ -Säure aus dem Gemenge und mehrmaliges Wiederholen derselben Folge von Operationen gelang es schliesslich, etwa 30 pC. des angewandten Materials in  $\Delta^2$ -Säure überzuführen und dieselbe durch fractionirte Krystallisation in reinem Zustande zu isoliren.

Den directen Nachweis der  $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure in dem Gemisch ermöglicht R. Fittig's<sup>26)</sup> Methode der Umwandlung in das isomere  $\gamma$ -Lacton durch Erhitzen mit Schwefelsäure: die Bildung des wohlcharakterisirten, krystallisirenden Lactons bestätigt auch die angenommene Stellung der Doppelbindung in dem Reactionsproducte.

Das Amid der  $\Delta^2$ -Säure liefert bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali nach der von Hoogewerff und van Dorp<sup>27)</sup> angegebenen Modification des Hofmann'schen<sup>28)</sup> Verfahrens das  $\Delta^2$ -Aminocyklohepten in reinem Zustande gemäss der Gleichung:



obwohl die Methode nach früheren Erfahrungen<sup>29)</sup> bei den Amid en ungesättigter Carbonsäuren versagen soll; man kann also auf diesem Wege auch ungesättigte Amine gewinnen, aber die Ausbeute lässt, wie begreiflich, zu wünschen übrig.

Ein Isomeres des  $\Delta^2$ -Aminocykloheptens erhielt ich unerwarteter Weise bei der Reduction des Phenylhydrazons des

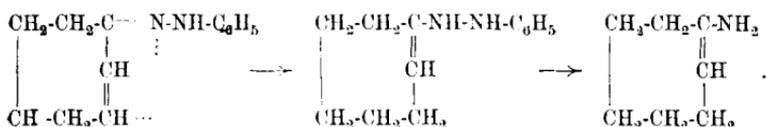
<sup>26)</sup> Diese Annalen **283**, 47.

<sup>27)</sup> Rec. trav. chim. **6**, 373.

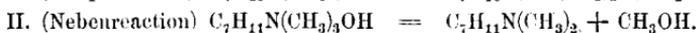
<sup>28)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 762.

<sup>29)</sup> Vergl. eine Privatmittheilung von A. W. Hofmann, angeführt von M. Freund und E. Gudeman, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2695.

Tropilens<sup>30)</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O) mit Natriumamalgam in essigsaurer alkoholischer Lösung; es soll vorläufig als „Tropilenamin“ bezeichnet werden. Diese Base ist dem  $\Delta^2$ -Amin ungemein ähnlich, aber dennoch, wie die Vergleichung der Derivate ergibt, keinesfalls damit identisch. Möglicherweise liegt in dem Tropilenamin, dessen Untersuchung fortgesetzt werden soll, die  $\Delta^1$ -Base<sup>31)</sup> vor, deren Bildung als ein neuer Fall von 1,4-Addition zu betrachten wäre:



Das  $\Delta^2$ -Aminocyclohepten lässt sich durch erschöpfende Methylierung in  $\Delta^2$ -Cycloheptenyltrimethylammoniumjodid und weiterhin in Cycloheptadien überführen. Der Zerfall des Ammoniumoxydhydrats beim Destillieren verläuft hier und bei allen ähnlichen erschöpfenden Methylierungen, die hier beschrieben werden, in der überwiegenden Menge (nach Gleichung I) unter Trimethylaminabspaltung und Bildung von Kohlenwasserstoff, bei einer untergeordneten Menge unter Abspaltung von Methylalkohol und Regenerierung der tertiären Base, des  $\Delta^2$ -Dimethylaminocycloheptens (Gleichung II), welches sich mit dem Reactionsproduct aus Cycloheptenbromid und Dimethylamin identisch erwies:



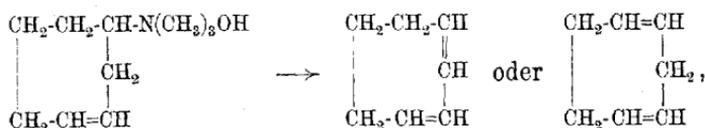
*Constitution des Cycloheptadiens.* Nicht allein das synthetische Dimethylaminocyclohepten, sondern auch zwei stellungs-

<sup>30)</sup> Im experimentellen Theile soll bei Gelegenheit der Beschreibung von Tropilenamin über Versuche der Reduction von Tropilen berichtet werden, die wider Erwarten nicht zum Suberon, sondern zu einem niedriger siedenden isomeren Keton geführt haben.

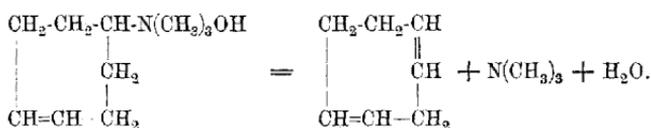
<sup>31)</sup> Indessen entsteht beim Behandeln der Base mit salpetriger Säure kein Suberon, ebenso wie Camphenamin nach den Untersuchungen von P. Duden und A. E. Macintyre (diese *Annalen* **313**, 59) nicht in Kampher übergeht.

isomere Amine, nämlich die bei der erschöpfenden Methylierung von Tropan entstehende  $A^3$ -Base und das Reduktionsproduct von  $\alpha$ -Methyltropidin mit der Doppelbindung in  $A^4$  zerfallen bei der Destillation der quaternären Hydroxyde in Kohlenwasserstoff  $C_7H_{10}$  und Trimethylamin. Es fragte sich nun: sind die so entstehenden Kohlenwasserstoffe  $C_7H_{10}$  mit einander identisch oder unterscheiden sie sich durch den Ort der Doppelbindungen? Von vornherein war die Verschiedenheit zu erwarten.

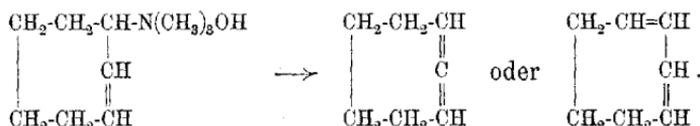
Während sich vom  $A^3$ -Methyltropan ebensowohl  $A^{1,3}$ - wie  $A^{1,4}$ -Cykloheptadien ableitet:



kann das  $A^4$ -Methyltropan durch Abspaltung des basischen Restes, wenn keine Verschiebung einer Doppelbindung stattfindet, nur in  $A^{1,4}$ -Cykloheptadien übergehen:



Hingegen lässt die  $A^2$ -Base nur die Wahl zwischen dem Kohlenwasserstoff mit Allenbindungen und dem  $A^{1,3}$ -Cykloheptadien:

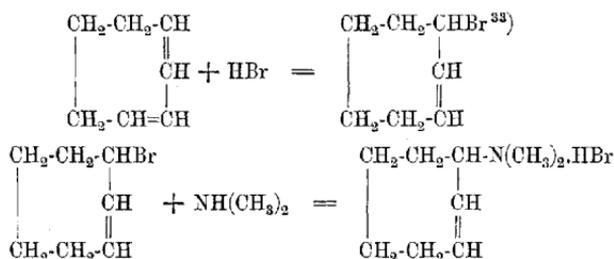


Es hat sich nun gezeigt, dass in diesen verschiedenen Fällen stets ein und derselbe Kohlenwasserstoff<sup>32)</sup> entsteht, das Cykloheptadien mit benachbarten Doppelbindungen ( $A^{1,3}$ ).

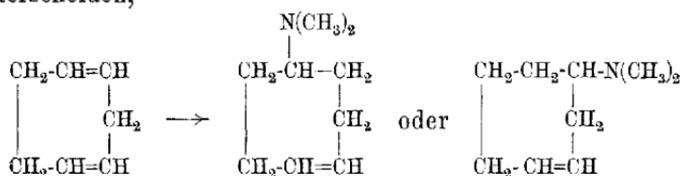
Der Kohlenwasserstoff (aus  $A^2$ -,  $A^3$ -,  $A^4$ -Base) addirt nämlich ein Mol. Bromwasserstoff und liefert weiterhin bei der

<sup>32)</sup> Die unter allem Vorbehalt hinsichtlich des Ortes der Doppelbindungen gegebene Formulierung:  $A^{1,4}$  (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1543) ist demnach zu corrigiren.

Einwirkung von Dimethylamin in indifferenten Lösungsmitteln auf das Monohydrobromid in glatter Reaction das wohlbekannte  $\Delta^2$ -Dimethylaminocyclohepten nach folgenden Gleichungen:



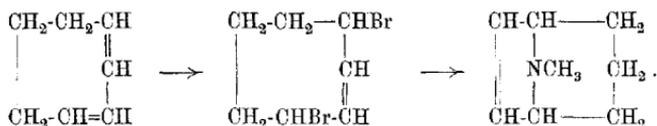
Aus dem  $\Delta^{1,4}$ -Cycloheptadien hingegen könnte auf diese Weise nur entweder  $\Delta^3$ - oder  $\Delta^4$ -Dimethylaminocyclohepten gebildet werden, die sich von der  $\Delta^2$ -Base charakteristisch unterscheiden,



Auch das Verhalten des Cycloheptadiendibromids gegen Basen bestätigt die Identität des Kohlenwasserstoffes verschiedener Herkunft. Es gelingt, obwohl schon in der Kälte vier At. Brom aufgenommen werden, ein Dibromid darzustellen und durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck rein zu erhalten, welches ebenso wie nach den Untersuchungen von J. Thiele<sup>34)</sup> die Dibromide des Butadiens und Cyclopentadiens die Bromatome in 1,4-Stellung enthält. Vermuthlich liegt in diesem flüssigen Bromid ein Gemenge der geometrisch-isomeren Formen vor. Es bildet beim Behandeln mit Methylamin eine tertiäre bicyclische Base von der Zusammensetzung des Tropidins ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ ), das sogenannte Isotropidin, welches in einem Kapitel (D) der III. Abhandlung eingehender besprochen wird,

<sup>33)</sup> Es ist natürlich hier nicht zu entscheiden, ob sich der Bromwasserstoff an zwei benachbarte Kohlenstoffatome anlagert oder in 1,4-Stellung; in beiden Fällen kann das  $\Delta^2$ -Bromcyclohepten entstehen.

<sup>34)</sup> Diese Annalen **306**, 87; **308**, 333; **314**, 296.

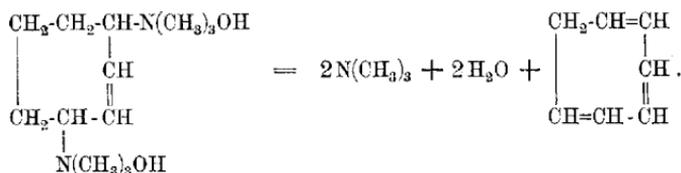


Auch diese in Form charakteristischer Ammoniumsalze genauer studirte Base ist so aus den verschiedenen Präparaten des Cycloheptadiens bereitet worden, während aus einem Kohlenwasserstoff mit anderer Lage der doppelten Bindungen das 1,4-Dibromid und das Isotropidin nicht entstehen könnten.

Bei der erschöpfenden Methylierung von  $\Delta^4$ -Methyltropan findet also merkwürdigerweise *Verschiebung einer Doppelbindung* statt<sup>35)</sup>, wobei es dahingestellt sei, ob sich der  $\Delta^{1,4}$ -Kohlenwasserstoff in die stabilere Form  $\Delta^{1,3}$  umlagert oder ob bei der hohen Temperatur, welche für die Zerlegung des quaternären Ammoniumhydroxyds erforderlich ist, in dem letzteren die Doppelbindung von  $\Delta^4$  nach  $\Delta^3$  wandert.

*Bildung und Constitution des Tropilidens.* Das Dibromid des aus  $\Delta^2$ -,  $\Delta^3$  oder  $\Delta^4$ -Methyltropan gewonnenen Cycloheptadiens liess sich auf verschiedenen Wegen in den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_7\text{H}_8$  umwandeln.

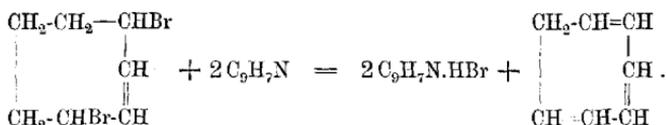
Mit Dimethylamin reagirt es unter Bildung einer zweisäurigen Base (Tetramethyldiaminocyclohepten), die bei erschöpfender Methylierung Cycloheptatrien liefert:



Einfacher und glatter bewirkt man die Abspaltung von Bromwasserstoff mit Hilfe von Chinolin, wobei der ungesättigte

<sup>35)</sup> Nach einer freundlichen Privatmittheilung von Herrn Professor Dr. J. Thiele findet dieselbe Wanderung einer Doppelbindung bei der Bildung von Piperylen statt. Herr Professor Thiele hat nämlich festgestellt, dass Piperylen nicht Divinylmethan, sondern Methylbutadien ist.

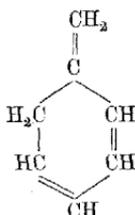
Kohlenwasserstoff quantitativ und in reinem, halogenfreiem Zustande entsteht,



Das synthetische Cykloheptatriën aus Suberon stimmte im Siedepunkt und in den übrigen physikalischen Constanten sowie in seinem Verhalten mit dem Tropiliden Ladenburg's vollständig überein. Einen zuverlässigeren Beweis für die Identität als die Vergleichung der Kohlenwasserstoffe selbst bietet aber auch hier die Umwandlung in scharf charakterisirte Basen.

Tropiliden und synthetisches Cykloheptatriën addiren in der Kälte ein Mol. und zwei Mol. Bromwasserstoff; im Monohydrobromid lässt sich das Halogenatom durch den Methylamin- und Dimethylaminrest ersetzen unter Bildung von Tropinbasen mit Kohlenstoffsiebenring, die in der folgenden Abhandlung eingehend beschrieben werden. Mit Dimethylamin entsteht so das  $\alpha$ -Methyltropidin  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Für das Tropiliden hat G. Merling<sup>36)</sup> auf Grund einer übrigens durchaus nicht glatt verlaufenden Umwandlung in Benzylbromid die Constitutionsformel eines Methylendihydrobenzols aufgestellt:



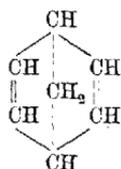
und Ladenburg<sup>37)</sup> hat sich dieser Auffassung angeschlossen. Einhorn und Willstätter<sup>38)</sup> machten auf die Analogie zwischen dem Tropiliden und der entsprechenden ungesättigten

<sup>36)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3114.

<sup>37)</sup> Diese Annalen **279**, 351.

<sup>38)</sup> Diese Annalen **280**, 120.

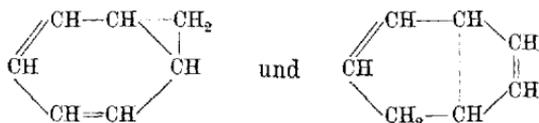
Spaltungssäure ( $C_7H_7 \cdot COOH$ ) des Anhydroecgonins aufmerksam und leiteten von einer Constitutionsannahme für diese Säure, welche seitdem als irrthümlich erkannt worden ist, für den Kohlenwasserstoff folgende bicyclische Formel:



ab. Endlich führte mich in den letzten Jahren der Nachweis einer unverzweigten Kette von Kohlenstoffatomen in den Spaltungsproducten der Tropinbasen und eines Siebenringes in den Alkaloiden der Gruppe zu der Auffassung<sup>39)</sup> des Kohlenwasserstoffes, welche der Synthese zu Grunde liegt.

Einige Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes lässt diese Formel eines Cykloheptatriëns allerdings unerklärt, z. B. die geringe Neigung zur Polymerisation, wodurch sich das Cykloheptatriën vom Cyklopentadiën auffällig unterscheidet. Indessen sind ebenso auch die Cykloheptatriëncarbonsäuren beständig, während dagegen J. Thiele<sup>40)</sup> bei dem Versuche, die Cyklopentadiëncarbonsäure aus dem Kaliumsalz des Cyklopentadiëns darzustellen, die Biscyklopentadiëncarbonsäure erhalten hat.

Es sei erwähnt, dass die experimentellen Ergebnisse Constitutionsformeln wie die beiden folgenden:



nicht gänzlich ausschliessen, aber doch recht unwahrscheinlich machen. Die Combination von Hydrobenzol und Trimethylen ist in der Pseudophenylelessigsäure sehr labil, denn diese wandelt

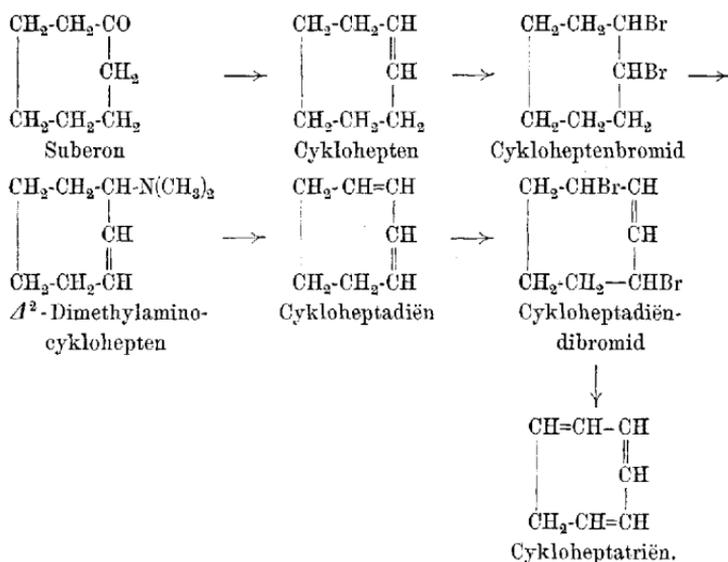
<sup>39)</sup> R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1542.

<sup>40)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 68. Der monomolekulare Ester scheidet nach Thiele beim Aufbewahren Krystalle der dimolekularen Verbindung aus.

sich nach den Untersuchungen von E. Buchner<sup>41)</sup> leicht in die stabileren Cykloheptatriëncarbonsäuren um. Auch gelang es bei einem Versuche der Behandlung von Tropiliden mit Permanganat nicht, als Oxydationsproduct Cyklopropandicarbonsäure oder eine ähnliche Verbindung zu isoliren. Ueberdies wäre bei Annahme eines solchen bicyklischen Systems voranzusetzen, dass die Sprengung einer Ringbindung leichter stattfände als die Sättigung einer Olefinbindung.

In der Synthese des Tropilidens glaube ich eine Bestätigung für die Auffassung als Cykloheptatriën erblicken zu dürfen.

Die Phasen der Umwandlung von Suberon in Cykloheptatriën möge die folgende Zusammenstellung überblicken lassen:



<sup>41)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 106; **30**, 632; **31**, 402 (mit F. Lingg); **31**, 2241.

## Experimenteller Theil.

### I. Cykloheptadiën aus Suberon.

#### 1. Darstellung von Cyklohepten nach Markownikoff.

340 g Korksäure<sup>42)</sup> wurden in Portionen von 20 g mit je 15 g gelöschtem Kalk destillirt und gaben 88 g rohes Suberon vom Siedep. 176—181°. Zur Reinigung wurde die ganze Menge zuerst in die Bisulfitverbindung verwandelt, regenerirt und dann in das Oxim übergeführt, welches beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton in vollkommen reinem Zustande lieferte (70 g).

*Cykloheptanol.* 30 g Suberon werden in 120 g Aethylalkohol gelöst und bei Siedetemperatur mit 37 g Natrium unter allmählichem Zusatz von weiteren 240 g Alkohol reducirt. Die Isolirung des Suberols geschieht am besten mit Hülfe von Wasserdampf: zuerst geht nur Alkohol über; man wechselt die Vorlage, sobald im Kühler trübe Tropfen erscheinen und scheidet aus dem wässrigen Destillate das grossentheils ungelöste Reductionsproduct mit Pottasche vollständig ab. Aus dem zuerst übergegangenen alkoholischen Destillate wird noch eine kleine Menge Suberol durch vorsichtiges Einengen im Wasserbade und Zusatz von Wasser gewonnen. Die vereinigten ätherischen Lösungen des Suberols werden zur Befreiung von aufgenommenem Alkohol mit Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die Ausbeute beträgt 26,5 g Cykloheptanol vom Siedep. 184—185°.

Bei der weiteren Umwandlung in Suberyljodid und Abspaltung von Jodwasserstoff mit Hülfe von weingeistigem Aetzkali folgte ich den Angaben Markownikoff's und erhielt aus 70 g Keton 50 g Cyklohepten vom ungefähren Siedep. 110° bis

---

<sup>42)</sup> Zum grossen Theile fand die käufliche Korksäure Verwendung; einen beträchtlichen Theil des Materials aber erhielt ich durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. G. Komppa, dem ich dafür auch hier vielmals danke.

120°. Der genaue Siedepunkt lag bei 115° corrigirt (nach Markownikoff 114,5—115°).

## 2. *Darstellung von Cyklohepten aus Cykloheptanamin.*

a. *Aus Suberon.* Die Verarbeitung einer anderen Portion des Ketons auf ungesättigten Kohlenwasserstoff geschah durch Reduction von Suberoxim mit Natrium in alkoholischer Lösung nach Markownikoff und weiterhin durch die erschöpfende Methylierung des gebildeten Cykloheptanamins, welche im Folgenden beschrieben wird.

b. *Aus Cykloheptancarbonsäure.* Für die Vorversuche wurde eine grössere Menge Cyklohepten aus Cocain gewonnen: Anhydroecgonin wird nämlich zur Cykloheptancarbonsäure abgebaut und das Amid der letzteren zum Cykloheptanamin.

Das reine, umkrystallisirte Cykloheptancarbonsäureamid vom Schmelzp. 195—196° verarbeitet man in Portionen von 10 g mit einer Hypobromitlösung, die durch Eintropfen von 11,4 g Brom in die Lösung von 13 g Aetznatron in 200 g Wasser unter Kühlung bereitet wird. Das Amid wird in einer Reibschale mit einem Theile der Flüssigkeit recht sorgfältig verrieben und mit der Hauptmenge derselben aus der Schale in den Kolben gespült; man erwärmt fünf Minuten lang im siedenden Wasserbade und leitet dann durch die Flüssigkeit einen lebhaften Strom Wasserdampf. Das Amid reagirt schon in der Kälte und verschwindet beim Anwärmen ganz in der milchig trüben Flüssigkeit; die zweite Phase tritt aber erst bei ungefähr 90° ein, indem die klar werdende Lösung das Amin als bräunlich gefärbtes Oel ausscheidet; dem basischen Geruche mengt sich Isonitrilgeruch bei. Das Destillat, in welchem der grösste Theil des Amins als leichtes Oel abgetrennt ist, hinterlässt nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Eindampfen das krystallinisch erstarrende Chlorhydrat hinlänglich rein für die weitere Verwerthung. (Ausbeute 66,3 g statt der berechneten 69,4 g aus 65,4 g Amid.)

Das Chlorhydrat und die Base stimmten mit Markownikoff's Angaben über Suberylammin genau überein.

*Cykloheptyltrimethylammoniumjodid*,  $C_7H_{13} \cdot (CH_3)_3 \cdot NJ$ .

Die Lösung von 66 g Cykloheptylamminchlorhydrat in 330 g Holzgeist befindet sich in einem geräumigen Rundkolben, welcher ausser einem sehr gut wirkenden Rückflusskühler einen Tropftrichter für das Jodmethyl und einen zweiten für die Kalilauge trägt. Die Flüssigkeit wird mit Eiswasser gekühlt, bis die theoretische Menge der Reagentien eingetragen ist und einige Stunden bei niedriger Temperatur eingewirkt hat; den Ueberschuss giebt man in der Wärme zu und lässt dann die Flüssigkeit bis zum Eintritt neutraler Reaction, d. i. etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade sieden. Das Jodmethyl wird mit dem gleichen Gewichte Methylalkohol verdünnt, das Alkali in Form von 25procentiger methylalkoholischer Kalilauge angewandt. Zuerst werden 100 g der letzteren zugefügt, dann 126 g Jodmethyllösung; man wartet den Eintritt neutraler Reaction ab und setzt dann zwei weitere Male alternirend in kleinen Portionen die nämlichen Mengen Alkali und Halogenalkyl hinzu; schliesslich als Ueberschuss unverdünnt circa 100 g Jodmethyl und langsam in kleinen Portionen 140—150 g der Kalilauge.

Nach der Entfernung des Alkohols mit Hülfe von Wasserdampf wird das als ausschliessliches Reactionsproduct gebildete Jodmethylat durch concentrirte Natronlauge ausgefällt, abgesaugt, mit wenig Wasser-Alkohol-Acetonmischung gewaschen, scharf abgepresst und getrocknet. (Ausbeute: 119,4 g, berechnet 125 g.)

Das Ammoniumjodid wird entweder durch Extrahiren mit Chloroform oder mit Aceton im Soxhlet'schen Apparate gereinigt. Aus Aceton, worin das Salz bei Siedetemperatur schwer, in der Kälte sehr schwer löslich ist, krystallisirt es völlig rein in schönen, langen, glänzenden, farblosen Prismen; Schmelzpunkt  $259^{\circ}$  unter Zersetzung.

In heissem Wasser ist das Jodmethylat leicht löslich, ebenso in Alkohol; für die Analyse wurde es aus diesem wiederholt umkrystallisirt.

0,1994 g gaben 0,1648 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{29}NJ$	
J	44,81	44,65

Zur Ueberführung in Cyklohepten digerirt man das Jodid mit frisch gefälltem Silberoxyd und destillirt die entstehende Lösung des Oxydhydrats, welches erst bei starker Concentration zerfällt; dabei entsteht als Hauptproduct der Kohlenwasserstoff und in untergeordneter Menge die tertiäre Base, die aufs Neue zur Bereitung der Ammoniumbase Verwendung findet. Ich erhielt aus 112 g Jodmethylat 30,4 g Cyklohepten (d. i. 80 pC. der Theorie) und 8,2 g Dimethylamidocykloheptan (circa 15 pC. der möglichen Menge).

Das Cyklohepten erwies sich als vollkommen rein und destillirte vom ersten bis zum letzten Tropfen über Natrium zwischen  $114^{\circ}$  und  $115^{\circ}$ .

Das *Cykloheptyldimethylamin*,  $C_7H_{13}N(CH_3)_2$ , wird aus dem angesäuerten Destillate nach dem Abheben des Kohlenwasserstoffes mit Stangenkali in Freiheit gesetzt und mit Baryt getrocknet. Die Base siedet bei  $190^{\circ}$  (correctirt) und zeigt vollkommene Uebereinstimmung mit dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Reductionsproducte des  $\Delta^4$ -Methyltropans. Das Präparat wurde daher nur in Form des *platinchlorwasserstoffsäuren* Salzes analysirt, das in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich ist, in Täfelchen krystallisirt und bei  $190-193^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

0,1540 g gaben 0,0435 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{40}N_2Cl_6Pt$	
Pt	28,16	28,25

### 3. *Einwirkung von Alkalien auf Cykloheptenbromid.*

Um das Dibromid durch Behandeln mit wässrigen oder alkoholischen Alkalien in Cykloheptadien überzuführen, wurden

viele erfolglose Versuche ausgeführt, von denen einer geschildert werden soll; dabei entstand in überwiegender Menge ein Cykloheptenoläthyläther, in geringfügiger Menge ein Kohlenwasserstoff, der sowohl von Cykloheptadien verschieden war, wie auch von dem Kohlenwasserstoff, den Markownikoff<sup>43)</sup> bei derselben Reaction erhalten hat.

Zur Darstellung des Cykloheptendibromids, das Markownikoff<sup>44)</sup> schon beschrieben hat, liess ich die berechnete Menge Brom, gelöst in Chloroform, unter Kühlung und Rühren mit der Turbine zu dem mit Chloroform verdünnten Kohlenwasserstoff zutropfen; die ganze Menge Halogen wurde sofort entfärbt. Die Lösung, die jedesmal eine kleine Menge Bromwasserstoff entwickelte, wurde im Vacuum eingedunstet.

112 g Actzkali, fein zerstoßen und mit etwas Alkohol übergossen, erhitzte ich in einem geräumigen Rundkolben; durch den Rückflusskühler wurden 85 g Bromid, mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt, langsam, in etwa 20 Minuten, eingetropfelt. Es findet eine lebhaftere Reaction statt und die Flüssigkeit bleibt eine halbe Stunde lang im Sieden; danach kocht man dieselbe drei Stunden lang unter Rückfluss.

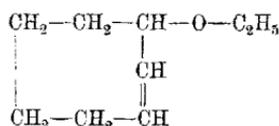
Das Reactionsproduct enthält noch eine nicht unbeträchtliche Menge Brom; es destillirte ohne Verweilen des Thermometers zwischen 120° und 220° (120—155° 7,5 g, 155—170° 9,7 g, 170—180° 18,5 g, 180—220° 2,7 g).

Bei häufigem Durchfractioniren erhielt ich 0,6 g einer bei 120° bis gegen 125° siedenden (712 mm Druck), etwas halogenhaltigen Kohlenwasserstofffraction, welche mit Natrium ganz träge und nur in geringen Antheilen, offenbar in Folge einer Verunreinigung, reagierte. 0,5 g Kohlenwasserstoff entfärbte in Chloroformlösung nicht ganz die für zwei At. berechnete Menge Brom; beim Eindunsten im Vacuum hinterblieb das Bromid als permanganatbeständiges Oel. Somit scheint ein Cykloheptadien in dem Reactionsproducte nicht enthalten zu sein.

<sup>43)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **27**, 285.

<sup>44)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] **49**, 420.

*Cykloheptenoläthyläther*,  $C_7H_{11}OC_2H_5$ . Aus den um  $170^\circ$  siedenden Antheilen liess sich durch wiederholte Fractionirung eine annähernd bromfreie Hauptfraction vom Siedep.  $173^\circ$  bis  $175^\circ$  (721 mm Druck) isoliren, welche die Zusammensetzung des ungesättigten Aethers



besitzt, dem Markownikoff<sup>45)</sup> ebenfalls begegnet ist.

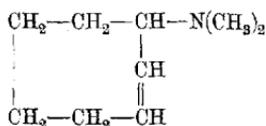
0,1980 g gaben 0,5575  $\text{CO}_2$  und 0,1992  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{16}O$	
C	77,05	76,79
H	11,53	11,28

Der Aether besitzt einen intensiven angenehmen Geruch, verflüchtigt sich mit Wasserdampf sehr leicht und riecht dann tropilenähnlich stechend.

Er ist unbeständig gegen Permanganat, wird aber von Chromsäure nicht sehr leicht angegriffen und durch Schwefelsäure schwierig hydrolysiert. Eine Probe des Aethers wurde mit der zehnfachen Menge einprocentiger Schwefelsäure drei Stunden auf  $150^\circ$  im Rohre erhitzt, sie reagierte dann gar nicht mit Semicarbazid, enthielt also kein Suberon, hieraus folgt, dass nicht etwa  $\Delta^1$ -Cykloheptenoläthyläther vorliegen kann.

#### 4. $\Delta^2$ -Dimethylaminocyklohepten ( $\Delta^2$ -Methyltropan<sup>46)</sup>),



Während Cykloheptenbromid mit Trimethylamin (und ähnlich auch mit alkoholischen Lösungen von Dimethylamin) in methylalkoholischer Lösung ebenso wie mit alkoholischem Kali unter Bildung eines Gemenges reagiert, das aus wenig Kohlen-

<sup>45)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **27**, 291.

<sup>46)</sup> Hinsichtlich der Bezeichnung vergl. die folgende Abhandlung.

wasserstoff und viel ungesättigtem Aether,  $C_7H_{11}OCH_3$ , besteht, wirkt Dimethylamin in Benzollösung schwerer und in ganz anderer Weise auf das Bromid ein.

Zur Anwendung kamen unter vollständigem Ausschluss von Feuchtigkeit bereitete und unter Kühlung gesättigte Benzollösungen der Base, 25—28 pC. Dimethylamin enthaltend.

Da bei 12stündiger Einwirkung in der Kälte keine Abscheidung von bromwasserstoffsäurem Salz erfolgte, wurde die Operation im Einschlussrohre vorgenommen.

10 g Bromid erhitzt man mit der sechs Mol. (d. i. 10,6 g) Dimethylamin entsprechenden Menge Benzollösung vier bis fünf Stunden lang im Einschlussrohre auf  $140^{\circ}$ ; nach dem Erkalten ist in der Flüssigkeit eine grosse Menge bromwasserstoffsäuren Salzes krystallinisch ausgeschieden. Ohne dasselbe zu isoliren, schüttelt man die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure durch, trennt die Schichten im Scheidetrichter und wäscht die salzsaure Lösung mit Aether. Es ist von Vortheil, eine Anzahl solcher Portionen zu vereinigen, wenn man die Basen mit Stangenkali in Freiheit setzt; dabei scheidet sich eine bräunlich gefärbte Oelschicht oben ab, die mit Aether aufgenommen und mit Aetzbaryt getrocknet wird. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung verflüchtigt sich das Dimethylamin mit nur geringen Mengen der neuen Base und das ungesättigte Amin bleibt in einer Ausbeute von durchschnittlich 75 pC. der Theorie zurück; aus 140 g Bromid resultirte etwas über 57 g der von Aether und Dimethylamin befreiten Rohbase. Dieselbe diente zum grössten Theile ohne weitere Reinigung zur erschöpfenden Methylierung.

*Bromtoluol.* Die von der salzsauren Lösung abgehobene Benzolschicht war durchaus permanganatbeständig; mithin hatte sich keine Spur von ungesättigtem Kohlenwasserstoff gebildet. Die Benzollösung hinterliess beim Eindampfen eine bromhaltige Flüssigkeit, welche das Halogen in aromatischer Bindung enthält und bei erneutem Erhitzen mit Dimethylaminbenzollösung auf  $150^{\circ}$  keinen Bromwasserstoff abgibt.

Die Menge dieses Nebenproductes betrug etwa 1 g aus 10 g Dibromid; leider habe ich die Verbindung nur aus einer Portion in reinem Zustande isolirt und sie darum noch nicht erschöpfend untersuchen können.

Das Bromproduct destillirte bei etwa 180—190° unter Hinterlassung eines krystallinischen Rückstandes; nach wiederholter Fractionirung zeigte es den Siedep. 182—183° und die Zusammensetzung eines Bromtoluols.

0,2634 g gaben 0,2869 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_7Br$	
Br	46,75	46,35

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche nur eine minimale Menge Permanganat (in Folge einer Verunreinigung) entfärbt und dann gegen Permanganat ganz beständig ist. Mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat reagirt die Substanz schon in der Kälte; Natrium wirkt auf sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein und wird aufgebraucht, ein Verhalten, durch das sich p-Bromtoluol von der gegen Natrium beständigen o-Verbindung<sup>47)</sup> unterscheidet.

*A*<sup>2</sup>-Dimethylaminocyclohepten. Ein Theil der synthetischen Base wurde wiederholt über metallischem Natrium destillirt; sie ging durchaus constant über bei 184° (Quecksilber im Dampf bis 85°; 721 mm Druck; Siedep. 188° corrigirt) als farbloses Oel, das sich durch seinen nicht nur narkotischen, sondern heftig stechenden Geruch von den Isomeren unterscheidet. Sein spezifisches Gewicht beträgt  $d_4^{14} = 0,8842$ .

0,2327 g gaben 0,6617 CO<sub>2</sub> und 0,2553 H<sub>2</sub>O.

0,2227 g „ 20,9 ccm Stickgas bei 15° und 714 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{17}N$	
C	77,58	77,55
H	12,33	12,19
N	10,09	10,32

<sup>47)</sup> Vergl. Louguinine, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 514.

Die Base ist in Wasser sehr schwer löslich und die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. In schwefelsaurer Lösung entfärbt sie Permanganat augenblicklich und in grosser Menge.

*Salze des  $\Delta^2$ -Dimethylaminocycloheptens.*

*Platinat*,  $(C_9H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Mit Platinchlorwasserstoffsäure giebt die Base sofort einen starken, mikrokristallinischen Niederschlag von ziegelrother Farbe. Das Salz lässt sich gut aus Wasser umkrystallisiren, worin es bei gewöhnlicher Temperatur recht schwer, in der Hitze leicht löslich ist; es scheidet sich rasch wieder aus, besonders schön aus verdünnten Lösungen in zugespitzten Prismen und langgestreckten Spiessen. In Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Das Platinat ist krystallwasserfrei und schmilzt bei  $177-178^\circ$  unter Zersetzung.

0,3568 g gaben 0,1006 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{36}N_2Cl_6Pt$	
Pt	28,32	28,20

Für die Unterscheidung der  $\Delta^2$ -Base von ihren Isomeren ist das sehr charakteristische Verhalten des Platinsalzes gegen Salzsäure besonders werthvoll. Die Lösung des  $\Delta^2$ -Dimethylaminocycloheptens in überschüssiger verdünnter Salzsäure wird durch Platinchlorid nicht gefällt und auch das trockne krystallinische Chloroplatinat löst sich sehr leicht und schon in der Kälte in Salzsäure (z. B. in 15procentiger) auf.

*Goldsalz*,  $C_9H_{17}NHCl.AuCl_3$ . Die salzsaure Lösung des Amins giebt mit Goldchlorid einen Niederschlag von eigelben, krystallinischen Flocken. In heissem Wasser und in Alkohol ist das Aurat leicht löslich, sehr schwer in kaltem Wasser; beim Kochen erleidet es leicht Zersetzung. Für die Analyse wurde das Golddoppelsalz vorsichtig aus mässig warmem Wasser umkrystallisirt und in feinen, glänzenden, goldgelben Prismen und länglichen Blättchen vom Schmelzp.  $94-95^\circ$  erhalten.

0,2002 g gaben 0,0824 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{18}NCl_4Au$	
Au	41,15	41,16

Das *Pikrat*,  $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$ , ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer und ähnlich auch in Alkohol löslich; es krystallisirt in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163°.

0,1572 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 20° und 718,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{20}O_7N_4$	
N	15,25	15,39

*Addition von Salzsäure an  $\Delta^2$ -Dimethylaminocyclohepten.*

Die  $\Delta^2$ -Base lagert Salzsäure in wässriger Lösung an; zum Unterschied von den Hydrochlorbasen aus  $\Delta^3$ - und  $\Delta^4$ -Methyltropin wird das Additionsproduct beim Erwärmen nicht in ein Ammoniumchlorid umgelagert. Die Salze der Hydrochlorbase waren nicht genügend rein; die Analyse eines derselben soll dennoch angeführt werden, da sie immerhin erkennen lässt, dass Salzsäureaddition stattgefunden hat.

Die Lösung des  $\Delta^2$ -Methyltropins in der siebenfachen Menge concentrirter Salzsäure wurde unter starker Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und fünf Tage lang im verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Durch vorsichtiges Uebersättigen mit concentrirter Natronlauge unter sorgfältiger Kühlung und Ausäthern wurde die Hydrochlorbase als süßlich riechendes Oel von starkem Halogengehalte isolirt. Beim Erhitzen im Wasserbade zeigte dasselbe keine merkliche Veränderung, höher erhitzt, zersetzte es sich gänzlich. — Durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler liess sich die Salzsäure abspalten; die zurückgebildete halogenfreie Base gab bei erneuter Addition von Chlorwasserstoff wieder ein nicht isomerisirbares Additionsproduct. Mithin hatte die Anlagerung und Abspaltung von Salzsäure keine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt.

Die concentrirte salzsaure Lösung der Hydrochlorbase gab mit Platinechlorid keinen Niederschlag; bei längerem Stehen an der Luft schied die Flüssigkeit ein in Wasser leicht lösliches Platinat in länglichen Blättchen aus.

Mit Goldchlorid lieferte die Lösung einen Niederschlag von mikroskopischen vierseitigen Krystallblättchen. Aus heisser concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, bildete das Aurat hellgelbe, dünne Blätter und Spiesse vom Schmelzpt. 94—96° (unscharf). In Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich.

0,2359 g gaben 0,0917 Au<sup>48)</sup>.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{19}NCl_5Au$	
Au	38,23	38,87

*Addition von Brom an A<sup>2</sup>-Dimethylaminocyclohepten.*

Die Base wird mit vier Theilen Wasser verdünnt und mit 25procentiger Bromwasserstoffsäure neutralisirt; dann lässt man unter Kühlung und Schütteln die Lösung der molekularen Menge Brom im fünffachen Gewichte Eisessig zutropfen. Anfangs verschwindet das Brom momentan; später bewirkt jeder Tropfen der Bromlösung eine röthlichgelbe, ölige Ausscheidung, welche zum Schlusse durch Schütteln bei Zimmertemperatur zum Verschwinden gebracht wird. Die Flüssigkeit wird unter guter Kühlung alkalisch gemacht und das abgeschiedene schwere Oel rasch mit Aether aufgenommen. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung hinterblieb das Bromid als farbloses, anhaftend süsslich riechendes, stark alkalisch reagirendes Oel, das — anders als die Bromide des A<sup>3</sup>- und A<sup>4</sup>-Methyltropans — beim Erhitzen auf dem Wasserbade unverändert blieb und bei höherer Temperatur Zersetzung erlitt.

Mit Goldchlorid giebt das Bromid eine Fällung, die beim Kochen mit Wasser nicht schmilzt. Aus heissem Wasser, worin

---

<sup>48)</sup> In dieser und den folgenden Arbeiten sind die Salze für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wenn keine besonderen Angaben angeführt sind.

es sich ziemlich schwer löst, krystallisirt das Chloraurat in flimmernden, federähnlichen Aggregaten und dünnen Blättchen; Schmelzp. 175—176° unter Zersetzung.

*Platinsalz des Bromids*,  $(C_9H_{17}NBr_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Platinchlorid scheidet aus der salzsauren Lösung des Bromids eine allmählich erhärtende, zähe Masse von fleischrother Farbe aus. Zur Reinigung wird das Salz mit warmem Alkohol ausgelaugt, der eine Beimengung aufnimmt und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es löst sich bei Siedetemperatur ziemlich leicht und ohne Zersetzung, in der Kälte schwer und bildet kugelige und warzenförmige Aggregate, die unter dem Mikroskope prismatische Structur erkennen lassen.

0,1662 g gaben 0,0322 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{36}N_2Br_4Cl_6Pt$	
Pt	19,33	19,37

Aus siedendem Alkohol, worin das Platinat recht schwer löslich ist, krystallisirt es in hellgelben Flocken, die aus feinen Nadelchen bestehen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 174° bis 175°.

*Δ<sup>2</sup>-Cykloheptenyltrimethylammoniumjodid*,  $C_7H_{11}(CH_3)_3 \cdot NJ$ .

Die Charakterisirung dieser von den Jodmethylenen der isomeren Basen wohl unterschiedenen Substanz war von Wichtigkeit, da bei der Darstellung von Cykloheptadien aus Cykloheptencarbonsäure die  $\Delta^2$ -Base direct in Form ihres Jodmethylats gewonnen wird.

Versetzt man die Lösung von Dimethylaminocyklohepten in Aceton mit Jodmethyl, so verschwindet bald die alkalische Reaction und das Jodmethylat scheidet sich in farblosen Krystallen aus. Es ist in Wasser, Aethyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich; in rohem Zustande löst es sich ziemlich leicht in siedendem Aceton und kann daraus gut umkrystallisirt werden; wenn gut krystallisirt, braucht es aber etwa 35—40 Theile heisses Aceton zur Lösung, wenig mehr von kaltem. Aus

der eingeeengten Lösung krystallisirt es in vierseitigen, meist rautenförmigen Täfelchen und bei langsamem Verdunsten der Lösung in grossen, farblosen Pyramiden mit abgestumpften Ecken. Das Jodmethylat schmilzt bei 162—163° unter eigenthümlichem Verknistern.

0,1823 g gaben 0,1512 AgJ.

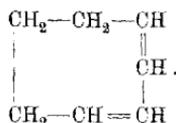
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{20}NJ$	
J	45,13	44,81

*Goldsalz des Chlormethylats*,  $C_7H_{11}(CH_3)_3NCl.AuCl_3$ . Aus dem Jodmethylat entsteht mit frisch gefälltem Chlorsilber die Lösung des Ammoniumchlorids, welche mit Goldchlorwasserstoffsäure einen flockigen, hellgelben Niederschlag giebt. Derselbe löst sich in siedendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem noch schwerer, in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwer auf. Das Salz ist ein wenig zersetzlich und musste für die Analyse mit Vorsicht aus warmem Wasser und dann, da es freies Gold enthält, aus Aethylalkohol umkrystallisirt werden. Es bildete dann goldgelbe, sehr dünne, flimmernde Blättchen und Nadelchen vom Schmelzpt. 143—144,5°.

0,2411 g gaben 0,0969 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{20}NCl_4Au$	
Au	39,98	40,19

#### 5. Cykloheptadiën,



Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes führt man das Jodmethylat des  $\Delta^2$ -Dimethylaminocykloheptens durch Behandeln mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd in das Ammoniumoxydhydrat über und destillirt die wässrige Lösung desselben. Dabei bilden sich nur 5—8 pC. des tertiären Amins zurück und man gewinnt etwa 80 pC. der theoretischen Aus-

heute an ungesättigtem Kohlenwasserstoff (26,7 g aus 50 g  $\Delta^2$ -Dimethylaminocyclohepten).

Das alkalische Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, der Kohlenwasserstoff (ohne Zusatz eines Lösungsmittels) im Tropftrichter von der wässrigen Flüssigkeit abgehoben, mit Wasser gewaschen und in einem gut verschlossenen Gefässe mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation über metallischem Natrium, welches ohne Einwirkung auf den Kohlenwasserstoff ist, geht das Cycloheptadien völlig constant über bei 117—118° (Thermometer im Dampf bis 50°; 724 mm Druck; Siedep. 120—121° corrigirt) als farbloses, leicht bewegliches, lichtbrechendes Oel, dessen Geruch lauchartig ist und zugleich an Isopren und an Toluol erinnert.

0,1442 g gaben 0,4709 CO<sub>2</sub> und 0,1368 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	
C	89,27	89,06
H	10,73	10,63

Das spezifische Gewicht des Kohlenwasserstoffes wurde mit dem frisch dargestellten Präparate bestimmt:  $d_4^0 = 0,8809$ .

In zugeschmolzenen Glasröhren bleibt das Cycloheptadien unverändert und polymerisirt sich nicht; dagegen verwandelt es sich beim Stehen an der Luft und langsamer auch in Gefässen, welche mit Korkstopfen verschlossen sind, unter Aufnahme von Sauerstoff in ein schwach gelbliches, zähes Harz; dabei wird der Kork gebleicht. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffes starke braungelbe Färbung.

Das aus Suberon bereitete Cycloheptadien stimmte im Siedepunkt und in seinem ganzen Verhalten mit dem Hydrotropiliden<sup>49)</sup> überein, welches ich vor einigen Jahren durch erschöpfende Methylierung von Hydrotropidin (Tropan) dargestellt habe und auch der directe Vergleich (siehe unten) der beiden Kohlenwasserstoffe liess nicht den mindesten Unterschied er-

<sup>49)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 721.

kennen. Das synthetische Präparat hat nun als Ausgangsmaterial für den Aufbau von Basen der Tropangruppe gedient und es haben sich dabei in der Uebereinstimmung der Basen, welche bei der Einwirkung von Dimethylamin auf das Monohydrobromid und von Methylamin auf das Dibromid entstehen, die sichersten Beweise für die Identität dieser auf verschiedenen Wegen gebildeten Kohlenwasserstoffe  $C_7H_{10}$  ergeben.

Herr Prof. J. F. Eykman in Groningen, der seiner Zeit die optischen Constanten<sup>50)</sup> des Hydrotropilidens festgestellt hat, übernahm es freundlichst, auch das optische Verhalten des aus Korksäure gewonnenen Cykloheptadiëns zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

Die Unbeständigkeit des Hydrotropilidens an der Luft war in meiner früheren Untersuchung noch nicht genügend beachtet worden und es war das für die ältere Bestimmung dienende Präparat wohl durch Absorption von Sauerstoff verunreinigt. Dementsprechend finden sich Abweichungen bei den Werthen für die Molekularrefractionen. Indessen theilte mir Herr Prof. Eykman mit, dass an der Identität keineswegs zu zweifeln sei, da die für die Frage der Identität massgebenden Dispersionen unzweideutige Uebereinstimmung zeigen.

*Cykloheptadiënen,  $C_7H_{10}$ .*

	$H_{\beta}$	$H_{\alpha}$	A	$H_{\beta} - H_{\alpha}$
M. G. = 94	1,51202	1,49597	1,47643	0,01605
$d_{17,6^{\circ}} = 0,8679$	55,46	53,72	51,60	1,74 ... (n - 1) MV
	32,50	31,64	30,57	0,86 ... $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot MV$
M. V. = 108,31	72,86	70,72	68,10	2,14 ... $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot MV$

*6. Hydrotropiliden (Cykloheptadiënen) aus Tropan und aus  $\Delta^4$ -Methyltropan.*

Zum directen Vergleiche mit dem beschriebenen Cykloheptadiënen stellte ich mittelst der erschöpfenden Methylierung von

<sup>50)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1544, Fussnote 1.

Tropan Hydrotropiliden dar, also durch Spaltung der Ammoniumbase des  $\Delta^8$ -Methyltropans, welches nach den Ergebnissen der zweiten Abhandlung das Zwischenproduct der Reaction bildet.

Der Kohlenwasserstoff entsprach der früher gegebenen Beschreibung; er destillirte über Natrium bei  $120\text{--}121^\circ$  (correctirt) und besass, frisch bereitet, das spec. Gew.  $d_4^0 = 0,8823$ .

Weiterhin lieferte das Jodmethylat des bei der Reduction von  $\alpha$ -Methyltropidin entstehenden  $\Delta^4$ -Dimethylaminocycloheptens dasselbe Cycloheptadien, welches bei der Destillation über metallischem Natrium gleichfalls den Siedep.  $120\text{--}121^\circ$  (correctirt) zeigte und dessen Dichte sofort nach der Gewinnung ermittelt wurde als  $d_4^0 = 0,8815$ .

Bei diesen Versuchen schwankte die Ausbeute an Hydrotropiliden zwischen 74 und 91 pC. der theoretischen Menge und die des regelmässigen auftretenden regenerirten tertiärenamins zwischen 5 und 20 pC.; im günstigsten Falle gaben 50 g  $\Delta^4$ -Methyltropan 30,6 g Cycloheptadien.

Sämmtliche Präparate des Kohlenwasserstoffes, auch die im Folgenden erwähnte, aus  $\Delta^2$ -Cycloheptencarbonsäure gewonnene Substanz, sind folgenden Reactionen unterworfen worden:

1) der Anlagerung von Bromwasserstoff und Einwirkung von Dimethylamin auf das Monohydrobromid; in allen Fällen entstand  $\Delta^2$ -Dimethylaminocyclohepten, dessen charakteristisches Platinsalz den Schmelzp.  $177\text{--}178^\circ$  und die beschriebene Löslichkeit in Salzsäure aufwies.

2) der Anlagerung von zwei At. Brom und Einwirkung von Methylamin auf das Dibromid, bei welcher immer das durch die Salze seines Chlormethylats charakterisirte, bicyklische, tertiäre Isotropidin auftrat.

3) der Addition von zwei At. Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff mit Chinolin, welche zum Tropiliden führt; dieser Kohlenwasserstoff wird namentlich durch Umwandlung in  $\alpha$ -Methyltropidin identificirt.

---

## II. Cykloheptadien aus Cykloheptencarbonsäure.

### 7. Darstellung von $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure.

Bei der Gewinnung der Cykloheptencarbonsäure folgte ich im Wesentlichen den Angaben von A. Einhorn und R. Willstätter<sup>51)</sup> über die Herstellung und Spaltung von Anhydroecgoninesterjodmethylat und die Reduction der Cykloheptatriencarbonsäure; indessen konnten beim Arbeiten mit grossen Materialmengen die Vorschriften erheblich verbessert und die Ausbeuten erhöht werden.

#### *Anhydroecgoninäthylester.*

Für die Darstellung von Estern haben E. Fischer und A. Speier<sup>52)</sup> Rathschläge gegeben, die sich auch für die Esterificirung von Aminosäuren, so von Anhydroecgonin mit Erfolg anwenden lassen.

250 g Anhydroecgoninchlorhydrat, bei 120—130° zur Gewichtconstanz getrocknet, werden mit 750 g absolutem Alkohol und 75 g reiner Schwefelsäure (nach der älteren Vorschrift wären anzuwenden 3500 g Alkohol und 625 g Schwefelsäure) einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht. Dann destillirt man den Alkohol möglichst vollständig ab, nimmt den öligen Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser auf und trägt unter sorgfältiger Kühlung in die Lösung Kaliumcarbonat vorsichtig bis zur alkalischen Reaction ein und dann in grossem Ueberschusse, so dass die Masse einen dicken Brei bildet. Nun extrahirt man (ohne die Masse in einen Scheidetrichter umzufüllen) den ölig ausgeschiedenen Ester etwa fünf Mal mit viel Aether, der sich bequem aus dem Kolben vollständig ausgiessen lässt und trocknet die Lösung mit kohlenurem Kalium.

Zur weiteren Verarbeitung auf Spaltungssäure ist es nur erforderlich, die Lösung zu concentriren (auf drei Gewichttheile Aether für einen Theil Ester); zur Bestimmung der

---

<sup>51)</sup> Diese Annalen **280**, 122.

<sup>52)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 3252.

Ausbeute habe ich indessen bei zwei Versuchen den Ester isolirt und zwar:

1) 203,5 g (d. i. 85 pC. der Theorie) rohen Ester, von Aether und Alkohol durch gelindes Erwärmen unter Durchsaugen getrockneter Luft im Vacuum befreit. Die alkalische Laugenmasse wird mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, getrocknet, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und die löslichen Antheile werden abermals verestert; der Zuwachs zur Ausbeute betrug noch 29 g (d. i. 12 pC.).

2) aus derselben Menge Ausgangsmaterial, gleichfalls bei Verwerthung der Laugenportion, 210 g im Vacuum destillirten Ester (87,5 pC. der berechneten Menge).

Siedepunkt zwischen  $136^{\circ}$  und  $139^{\circ}$  bei circa 16 mm Druck (Thermometer im Dampf).

#### *$\delta$ -Cykloheptatriëncarbonsäure.*

232,5 g Ester (roh) wurden in der dreifachen Menge Aether in einem tarirten Kolben gelöst und die berechnete Menge Jodmethyl mit 10 pC. Ueberschuss unter sorgfältiger Kühlung durch das Rohr des Rückflusskühlers eingetragen. Nach dem Verschwinden der alkalischen Reaction bläst man den Aether mit Wasserdampf ab und verdünnt die Flüssigkeit so weit mit Wasser, dass darin 837 g Wasser enthalten sind. Dann trägt man 279 g Aetznatron (das Verhältniss ist 1 g Ester, 1,2 g NaOH, 3,6 g H<sub>2</sub>O) ein und kocht die Flüssigkeit eine Stunde lang an einem kurzen Rückflusskühler, indem man das durch das Kühlrohr entweichende Dimethylamin über Salzsäure aufängt. (Vortheilhaft ist es auch, unter Ersatz des abdestillirenden Wassers durch zutropfendes den Kühler abwärts zu richten, aber erst dann, wenn einmal der rasch entstandene, mit Wasserdampf flüchtige Ester der ungesättigten Säure verseift ist.) Die Spaltungssäure wird, wie früher beschrieben, isolirt; zur Befreiung vom Ligroin, das sie hartnäckig zurückhält, wird sie entweder in Soda aufgelöst oder man leitet durch sie unter Erwärmen im luftverdünnten Raume einen trocknen Luftstrom.

Ich erhielt 149 g von Lösungsmittel befreiter Säure, d. i. 92 pC. der auf den Ester berechneten theoretischen Menge.

Das Ligroin lässt ein braungelbes, harziges Nebenproduct zurück, das in Wasser unlöslich, in Aether löslich ist; es ist eine Säure und löst sich in Alkalien mit tiefbrauner Farbe.

$\delta$ -Cykloheptatriencarbonsäure vom Schmelzpt. 32°: Siedepunkt bei 21 mm Druck 163,5° (Quecksilber im Dampf bis 90°). Eine interessante Eigenschaft dieser Cykloheptatriencarbonsäure scheint noch nicht beachtet worden zu sein. Die reine Säure ist in geschmolzenem Zustande hellgelb gefärbt und auch die Lösungen ihrer Alkalisalze sind deutlich hellgelb; bei der Reduction der Säure mit Natriumamalgam konnte ich die Beendigung am Farbenumschlage erkennen, da die alkalische Lösung der Cykloheptencarbonsäure farblos ist.

Die *Reduction* der Cykloheptatriencarbonsäure zur  $\Delta^2$ -Säure kann mit weniger Natriumamalgam, als früher angegeben<sup>53)</sup>, ausgeführt werden; man löst je 10 g Säure mit 4 g Natriumcarbonat in 500 g Wasser und trägt unter häufigem Umschütteln anfangs 200 g, nach zwei Tagen 100 g, abermals nach zwei Tagen 50 g und schliesslich nochmals 50 g nach zwei Tagen ein; das Reductionsproduct wird nach neun Tagen isolirt.

*Derivate der  $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure und Darstellung der  $\Delta^1$ -Säure.*

*Aethylester*,  $C_7H_{11} \cdot CO_2C_2H_5$ . 100 g Säure werden mit 200 g wasserfreiem Alkohol und 20 g concentrirter Schwefelsäure fünf Stunden unter Rückfluss gekocht; die Ausbeute beträgt 95 pC. der Theorie. Der Ester stellt ein farbloses, äusserst anhaftend fruchtätherartig riechendes Oel dar vom Siedep. 100° bei 17 mm Druck (Quecksilber im Dampf bis 40°; Oelbad 120°).  $d_4^{15} = 0,9929$ .

0,1892 g gaben 0,4932  $CO_2$  und 0,1634  $H_2O$ .

<sup>53)</sup> Diese Annalen **280**, 126.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{16}O_2$	
C	71,36	71,09
H	9,61	9,68

Der Ester der  $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure ist sehr schwer verseifbar, so dass es mir nicht gelang, die Säure aus ihm zu regeneriren; nur durch alkalische Agentien wird er leicht hydrolysiert, aber das Verseifungsproduct enthält dann, und zwar gewöhnlich in beträchtlicher Menge, die  $\Delta^1$ -Cykloheptencarbonsäure. Zur Gewinnung der letzteren in annähernd reinem Zustande diente mir die Verseifung mit methylalkoholischem Kali.

25 g Ester werden mit der Lösung von 42 g Aetzkali in 126 g Holzgeist zwei Stunden unter Rückfluss gekocht; beim Eintragen des Esters in das Alkali färbt sich die Flüssigkeit tiefroth, beim Kochen wird sie braungelb. Nach dem Verjagen des Methylalkohols mit Wasserdampf und Erkalten säuert man die Flüssigkeit unter Eiskühlung an; die  $\Delta^1$ -Säure scheidet sich alsbald krystallinisch aus; sie wird an der Pumpe abgesaugt, gewaschen und dann aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt; darnach erweicht sie bei  $48^\circ$  und ist bei  $51^\circ$  ganz geschmolzen.

Das Chlorid der  $\Delta^2$ -Säure,  $C_7H_{11}COCl$ , stellt man durch Erwärmen der Säure mit Phosphortrichlorid dar und reinigt es durch Destillation im Vacuum. Unter 13 mm Druck destillirt es bei  $88-90^\circ$  (Quecksilber im Dampf; Oelbad  $105^\circ$ ) als farbloses, stechend riechendes Oel, das mit Wasser, Alkoholen und Alkalien heftig reagirt.

0,1661 g gaben 0,1511  $\Delta gCl$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}OCl$	
Cl	22,36	22,50

Für die Ueberführung in Cykloheptadien benötigte ich grosse Mengen des Amids der  $\Delta^2$ -Säure, welche sich vortheilhafter als unter Verwendung des rohen Gemisches von Chlorid und Phosphoroxychlorid aus dem reinen Chlorid darstellen liessen. Man erhält das *Amid* vom Schmelzp.  $158-159^\circ$  und mit den

früher angegebenen Eigenschaften<sup>54)</sup> durch Eintropfen des Chlorids unter sorgfältiger Kühlung in bei 0° gesättigtes, wässriges Ammoniak.

*Hydrazid*,  $C_7H_{11}CON_2H_3$ . Für einen Versuch, die  $\mathcal{A}^2$ -Cykloheptencarbonsäure nach der Methode von Curtius<sup>55)</sup> abzubauen, stellte ich das Hydrazid und Azid dar. Ersteres gewinnt man leicht, aber in nicht ganz befriedigender Ausbeute durch Erhitzen des oben beschriebenen Aethylesters mit Hydrazinhydrat am Rückflusskühler oder besser im Einschlussrohre (acht Stunden auf 120°) als krystallinische Masse, die aus matten Spiessen und Nadeln besteht. Zur Reinigung krystallisirte ich das Hydrazid einmal aus Wasser um, dann aus Essigäther, worin es kalt ziemlich, heiss sehr leicht löslich ist; es schied sich in glänzenden Prismen aus, welche nicht recht scharf bei 137—139° schmelzen. Wenn einmal krystallisirt und getrocknet, ist das Hydrazid in kaltem Wasser ziemlich schwer (in circa 55 Theilen), in heissem leicht, in Alkohol schon in der Kälte recht leicht, in Aether ziemlich schwer löslich.

0,2146 g gaben 35,8 cem Stickgas bei 18° und 727,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{14}ON_2$	
N	18,21	18,43

Das verfügbare Material hat mir nicht erlaubt, zu entscheiden, ob dieses Hydrazid wirklich der  $\mathcal{A}^2$ -Säure zugehört; es ist auch möglich, dass das Hydrazinhydrat die Doppelbindung nach  $\mathcal{A}^1$  hat wandern lassen. Aehnlich bekam ich beim Erhitzen des  $\mathcal{A}^2$ -Esters mit 28procentigem Ammoniak ein Gemenge, das überwiegend Amid und Ammoniumsalz der  $\mathcal{A}^1$ -Säure, in untergeordnetem Betrage Amid und Ammoniumsalz der  $\mathcal{A}^2$ -Säure enthielt.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure nach dem Verfahren von Curtius bildet sich aus dem Hydrazid das *Azid* als farb-

<sup>54)</sup> Diese Annalen **280**, 131.

<sup>55)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 778.

loses, ungemein stechend riechendes Oel, das beim Eindunsten seiner ätherischen Lösung auf dem Wasserbade explodirt.

8.  $\beta$ -Bromcykloheptancarbonsäure,  $C_7H_{12}Br.CO_2H$ .

Um die zur Darstellung von Cykloheptadien angewandte  $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure genetisch zu verknüpfen mit der aus Suberon zu erhaltenden  $\Delta^1$ -Säure, habe ich die Anlagerung von Bromwasserstoff an die letztere und die Wiederabspaltung untersucht. Das Additionsproduct ist von der bekannten  $\alpha$ -Bromcykloheptancarbonsäure<sup>56)</sup> verschieden und enthält das Halogen nach allen Erfahrungen in der  $\beta$ -Stellung.

Je 10 g  $\Delta^1$ -Cykloheptencarbonsäure (zweimal umkrystallisirt, Schmelzp. 50—51°) werden mit 50 ccm bei 0° gesättigter Eisessig-Bromwasserstoffsäure zehn Stunden lang im Einschlussrohre im Wasserbade erhitzt; auf Zusatz von Wasser zum erkalteten Röhreninhalt fällt die bromhaltige Säure als schweres Oel aus. Nachdem man den grössten Theil der Essigsäure mit Soda vorsichtig abgestumpft hat, äthert man die gebromte Säure aus und wäscht die Aetherlösung des öfteren mit Wasser durch. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterlässt beim Eindunsten die gebromte Säure als permanganatbeständige, braun gefärbte Flüssigkeit. Bei der Destillation im Vacuum ging die Säure unter 25 mm Druck bei 167—168° (Badtemperatur 180°) als nicht krystallisirendes, farbloses, charakteristisch riechendes Oel über, indessen offenbar nicht ganz ohne Zersetzung. Die Säure gab einen zu niedrigen Bromgehalt; sie enthielt als Verunreinigung eine kleine Menge Lacton und ungesättigter Säure. Zur Reinigung nahm ich die Substanz in verdünnter eiskalter Sodalösung auf und versetzte dieselbe nach Beseitigung der unlöslichen Beimengung mit Permanganat bis zum Stehenbleiben der rothen Farbe, säuerte möglichst rasch wieder an und isolirte die  $\beta$ -Bromsäure in der nämlichen Weise wie oben.

0,2837 g gaben 0,2389 AgBr (nach Carius).

<sup>56)</sup> Diese Annalen **280**, 149.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{13}O_2Br$	
Br	36,17	35,84

Möglicherweise liegt in dieser Substanz, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen war, ein Gemenge der beiden cis-transisomeren Formen vor.

### 9. Ueberführung von $\Delta^1$ - in $\Delta^2$ -Cycloheptencarbonsäure.

Die  $\beta$ -Bromcycloheptancarbonsäure liefert bei der Abspaltung von Bromwasserstoff mit Hilfe von Chinolin ein Gemenge, in dem die  $\Delta^2$ -Cycloheptencarbonsäure durch Umwandlung in das isomere  $\gamma$ -Lacton nachweisbar war und aus dem schliesslich die  $\Delta^2$ -Säure in reinem Zustande isolirt werden konnte.

Die aus 20 g  $\Delta^1$ -Säure bereitete  $\beta$ -Bromsäure, d. i. etwa 31,5 g permanganatbeständige Rohsäure, wurden mit 147 g (d. i. acht Mol) Chinolin sehr langsam zum Sieden erhitzt und dann 20 Minuten lang unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbte. Nach dem Erkalten säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirte die ausgeschiedene Säure mit Aether; die beim Eindunsten der mit Schwefelsäure und Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibende Säure (19,5 g) wurde destillirt (Hauptfraction 17,0 g).

Das Destillat war ein beim Abkühlen grossentheils erstarrendes Gemenge von  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Säure; durch Abkühlen und scharfes Abpressen auf dicken Thonplatten entzog ich dem Gemenge den Hauptantheil (13 g) der  $\Delta^1$ -Säure und wiederholte mit demselben den Weg der Addition und Abspaltung von Bromwasserstoff; aus der aufs Neue isolirten halogenfreien Säure schied ich abermals durch Abpressen zwischen Thonplatten 8 g  $\Delta^1$ -Säure ab und führte damit ein drittes Mal Anlagerung und Abspaltung von Bromwasserstoff aus. Das Gemenge der dann erhaltenen entbromten Säuren lieferte noch fast 3 g nicht ganz reine  $\Delta^1$ -Säure (Schmelzp. 45—48°) zurück.

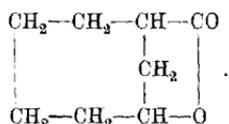
Die Thonplatten von den drei Operationen wurden extrahirt und dem gewonnenen Oele zuerst noch beträchtliche Antheile von ziemlich reiner, dann von stark verunreinigter  $A^1$ -Säure entzogen; endlich ergab aber die Krystallisation in der Kälte eine bei  $16-18,5^{0\ 57)}$  schmelzende Fraction (6,1 g, d. i. über  $30\text{ pC.}$  der angewandten  $A^1$ -Säure), deren Amid den richtigen Schmelzpt.  $157-159^0$  nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte und die sich mit der  $A^2$ -Cykloheptencarbonsäure identisch erwies.

Folgende Tabelle giebt einen Ueberblick über das Verfahren:

1) a. 20 g $A^1$ -S. $\rightarrow$ hydrobroms. $\rightarrow$	19,5 g bromfr. Säuregemenge roh <u>17,0 g Hauptfract. d. dest. Säure</u>
	b. 13 g kryst. $A^1$ -Säure + c. 3,7 g ölige Säure
2) b. 13 g $A^1$ -S. $\rightarrow$ hydrobroms. $\rightarrow$	12,6 g roh bromfr. Säuregemenge <u>11,2 g Hauptfract. d. dest. Säure</u>
	d. 8 g kryst. $A^1$ -Säure + e. 3,1 g ölige Säure
3) d. 8 g $A^1$ -S. $\rightarrow$ hydrobroms. $\rightarrow$	8 g roh entbromt. Säuregemenge <u>6,5 g Hauptfract. d. dest. Säure</u>
	f. 2,9 g kryst. $A^1$ -Säure + g. 3,1 g ölige Säure
Vereinigt: c + e + g = 9,9 g	
	↓
	h. 2,1 g $A^1$ -Säure vom Schmelzpt. $40-50^0$ ,
	i. 0,7 g unreine $A^1$ -Säure vom Schmelzpt. $34-47^0$ ,
	k. 0,2 g Gemenge von $A^1$ - und $A^2$ -Säure
	und
	l. 6,1 g $A^2$ -Säure vom Schmelzpt. $15-18,5^0$ .

Ein Theil der erhaltenen  $A^2$ -Carbonsäure wurde durch Umwandlung in das isomere  $\gamma$ -Lacton charakterisirt und bei einer Wiederholung des beschriebenen Processes dienten 2,5 g der aus  $\beta$ -Bromcyklopentancarbonsäure gebildeten bromfreien, ungesättigten Säure zur Ueberführung in das Lacton durch Erhitzen mit Schwefelsäure; dasselbe entstand aus dem Gemenge in einer Ausbeute von 0,4 g.

<sup>57)</sup> Der Schmelzpunkt der reinen Säure ist  $18-20^0$  nach W. Braren und E. Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 687.

10. *Lacton der  $\gamma$ -Oxyzykloheptancarbonsäure,*

Nach der Methode von R. Fittig<sup>58)</sup> gelingt es leicht, die  $\Delta^2$ -Cykloheptancarbonsäure zum Lacton der  $\gamma$ -Oxyzykloheptancarbonsäure zu isomerisiren.

2 g  $\Delta^2$ -Säure werden 15 Minuten lang mit 12 g Schwefelsäure, die aus gleichen Volumen reiner Säure und Wasser bereitet ist, unter recht häufigem Schütteln gekocht, dann nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, wieder zehn Minuten unter Rückfluss gekocht und nach abermaligem Erkalten ausgeäthert. Beim Kochen mit der Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit dunkel und es entwickelt sich etwas schweflige Säure, die Substanz geht nicht in Lösung. Den Rückstand der ätherischen Lösung behandelt man mit Sodalösung, die wenig Oel und etwas Harz aufnimmt; das wieder mit Aether isolirte Lacton erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse (1,5 g).

Das  $\gamma$ -Lacton ist in alkoholischer Lösung gegen Permanganat im Sinne der v. Baeyer'schen Reaction beständig; es ist mit Wasserdampf mit eigenthümlichem Geruche flüchtig und zeigt die typischen Lactoneigenschaften<sup>59)</sup>.

In Alkohol, Aceton, Benzol und Essigäther ist das Lacton schon in der Kälte sehr leicht löslich, dagegen in Petroläther äusserst schwer, auch bei Siedetemperatur schwer und in Wasser kalt unlöslich, in der Hitze recht schwer löslich; beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es sofort. Der Körper lässt sich am besten umkrystallisiren aus Gemischen von Benzol und Ligroin; daraus krystallisirt er bei starkem Abkühlen in Büscheln sehr schöner, durchsichtiger, glänzender, zuge-

<sup>58)</sup> Diese Annalen **283**, 47, 51.

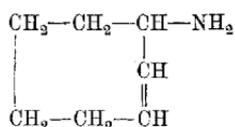
<sup>59)</sup> Ich bin damit beschäftigt, dieses  $\gamma$ -Lacton noch eingehender zu untersuchen.

spitzter Prismen und schmilzt, zuvor erweichend, bei 103° bis 104°.

0,2718 g gaben 0,6802 CO<sub>2</sub> und 0,2097 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	
C	68,51	68,25
H	8,65	8,65

### 11. Δ<sup>2</sup>-Aminocyklohepten,



Das umkrystallisirte Amid (vom Schmelzp. 158—159°) der Δ<sup>2</sup>-Cykloheptencarbonsäure bearbeitet man in Mengen von 10 g mit der aus 16,1 g Aetzkali, 11,5 g Brom (ein Mol. Br, vier Mol. KOH) und 258 g Wasser unter Kühlung bereiteten Hypobromitlösung, indem man für möglichst feine Vertheilung des schwer löslichen Amids Sorge trägt — ebenso wie dies bei der Darstellung von Cyklohepten aus dem Amid der gesättigten Säure beschrieben worden ist. Die Flüssigkeit, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur milchig zu trüben beginnt, wird fünf Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt, dann das entstandene Amin, dem etwas Isonitril sich beimengt, mit Wasserdampf abdestillirt. Das mit Salzsäure neutralisirte Destillat befreit man durch Ausäthern von Verunreinigungen, dampft es ein und erhält so ein krystallinisches Chlorhydrat, das leicht durch Auslaugen mit Alkohol von einer kleinen Menge Salmiak befreit werden kann.

Die Reaction verläuft viel weniger glatt bei dem ungesättigten Amid als bei dem gesättigten; dementsprechend ist die Ausbeute in diesem Falle viel schlechter als bei dem Cykloheptanamin und die alkalische Mutterlauge scheidet beträchtliche Mengen (10 bis über 20 pC.) Amid beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln aus, das der Reaction entgangen

ist und nun unter dem Einflusse der alkalischen Lösung die Umlagerung in  $\Delta^1$ -Cykloheptencarbonsäureamid<sup>60)</sup> erlitten hat.

Aus 80 g Amid erhielt ich so 18 g Chlorhydrat des ungesättigten Amins, d. i. 21,2 pC. der berechneten Menge und daraus 12 g reine Hauptfraction der Base (18,8 pC. der Theorie). Spätere Versuche mit einigen viel kleineren Portionen lieferten etwas bessere Ausbeute.

Das Chlorhydrat des Cykloheptenamins wurde in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Kali gesättigt und die ausgeschiedene Base ohne Lösungsmittel im Tropftrichter abgehoben, mit Aetzbaryt getrocknet und im Wasserstoffstrome destillirt.

Das Cykloheptenin siedet bei 163° (724 mm Druck; Quecksilber im Dampf bis 105°; Siedep. 166° corrigirt) und geht constant über als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Terpenbasen, besonders an Dihydrocarvylamin erinnert.

0,1774 g gaben 0,4899 CO<sub>2</sub> und 0,1845 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N	
C	75,56	75,32
H	11,81	11,66

Mit Aetherdampf ist die Base leicht flüchtig; sie zieht Kohlensäure mit grosser Begierde an und bildet ein in schönen Nadeln krystallisirendes Carbat, das sich in Wasser leicht löst und das beim Liegen an der Luft sich langsam verflüchtigt.

Das  $\Delta^2$ -Cykloheptenin löst eine sehr beträchtliche Menge Wasser auf, die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig; in Wasser ist das Amin in der Kälte schwer, noch schwerer in der Hitze löslich.

In schwefelsaurer Lösung entfärbt die Base Permanganat sofort und in grosser Menge.

---

<sup>60)</sup> Versuche über das Verhalten des  $\Delta^1$ -Amids gegen unterbromigsaures Alkali sind im Gange.

Derivate des  $\Delta^2$ -Aminocycloheptens.

*Chlorhydrat*,  $C_7H_{11}NH_2 \cdot HCl$ . Das Salz ist hygroskopisch und löst sich in Wasser spielend leicht, in Aethylalkohol und Holzgeist sehr leicht. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es auf Zusatz von Aether in Büscheln glänzender, feiner Nadeln und langer, dünner Platten. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $172-174^\circ$ .

0,1784 g gaben 0,1710 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{14}NCl$	
Cl	24,01	23,71

*Platinsalz*,  $(C_7H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . In Wasser, ebenso in Salzsäure und in Alkohol ist das Chloroplatinat leicht löslich; aus der eingeeengten Lösung scheidet es sich in dünnen, flimmernden Krystallblättern aus, die unter dem Mikroskope keine scharfen Umrisse zeigen. Für die Analyse wurde das Salz aus Wasser umkrystallisirt; es ist krystallwasserfrei und schmilzt bei  $208-210^\circ$  unter Zersetzung.

0,1892 g gaben 0,0589 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{26}N_2Cl_6Pt$	
Pt	30,83	31,03

*Goldsalz*,  $C_7H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen reichlichen, bronzegelben, dünnblättrigen Niederschlag, der nach dem Trocknen über Schwefelsäure direct analysirt wurde, da beim Umkrystallisiren Zersetzung eintrat, so dass eine Beimengung von metallischem Gold kaum zu vermeiden war. Das Aurat ist in heissem Wasser leicht, in Aceton sehr leicht löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $120-121^\circ$ .

0,1627 g gaben 0,0714 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{14}NCl_4Au$	
Au	43,71	43,88

*Phenylsulfoharnstoff*,  $(C_7H_{11}NH)(C_6H_5NH)CS$ . Die primäre Base vereinigt sich in ätherischer Lösung mit Phenylsenfölen unter starker Erwärmung und die Flüssigkeit lässt bald schöne, farblose Nadeln und vierseitige Blättchen ausfallen. Der Harnstoff ist in heissem Wasser ganz wenig, in kaltem gar nicht löslich, dagegen in kaltem Alkohol leicht, in heissem Alkohol und Essigäther sehr leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Beim Umkrystallisiren aus verdünnter weingeistiger Lösung erhält man dünne, sechseckige Täfelchen (mit zwei langen und zwei kurzen Seiten). Der Schmelzpunkt ist scharf  $129,5—130^{\circ}$ .

0,1926 g gaben 0,1808  $BaSO_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{18}N_2S$	
S	13,02	12,89

*Jodmethylat des  $A^2$ -Dimethylaminocykloheptens*,  $C_7H_{11}(CH_3)_3NJ$ .

Bei dem Abbau des Cykloheptenamins zum Cykloheptadien durch erschöpfende Methylierung gewinnt man das quaternäre Jodid, welches mit dem im Vorausgehenden beschriebenen  $A^2$ -Cykloheptenyltrimethylammoniumjodid volle Uebereinstimmung zeigte.

Das Ammoniumsalz der neuen Darstellung ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton schwer löslich und krystallisirt in vierseitigen Täfelchen, die bei  $162—163^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen (verknistern).

0,2123 g gaben 0,1772 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{20}NJ$	
J	45,13	45,10

Das *Aurat*, welches aus diesem Jodid durch Digeriren mit Chlorsilber und Fällen mit Goldchlorid entstand, bestätigt gleichfalls die Identität der beiden Jodmethylate. Es bildete sehr dünne, glänzende, goldgelbe Blättchen, welche in siedendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich waren und bei  $143—144^{\circ}$  schmolzen.

Diese Uebereinstimmung ist beweisend für die Constitution der Base, welche Cykloheptenbromid bei der Einwirkung von Dimethylamin liefert.

### 12. *Tropilenamin*, $C_7H_{11}.NH_2$ .

Ein primäres ungesättigtes Amin von der Zusammensetzung des Dimethylaminocykloheptens erhielt ich durch Reduction des Phenylhydrazons des Tropilens; dasselbe ist der  $\Delta^2$ -Base sehr ähnlich, aber wider Erwarten doch von ihr verschieden, wie man beim Vergleich der Derivate bemerkt.

Vermischt man Tropilen mit der molekularen Menge, also mit dem gleichen Gewicht, Phenylhydrazin, so bildet sich sofort das Phenylhydrazon, indem sich die Flüssigkeit höher als  $60^\circ$  erhitzt und Wasser ausscheidet; das rohe Hydrazon diente für die Reduction.

Das Phenylhydrazon aus 6 g Tropilen wurde in 120 ccm Weingeist und 26 ccm Eisessig gelöst und in die Flüssigkeit unter starkem Rühren mit der Turbine und unter Kühlung mit Eiswasser 125 g Amalgam (vierprocentig) in kleinen Portionen eingetragen; das Amalgam zerfloss rasch und wurde ohne Entbindung von Wasserstoff aufgezehrt. Dann wurden 13 g Eisessig hinzugesetzt und bei Zimmertemperatur wieder 62,5 g Natriumamalgam eingetragen; endlich fügte man noch ein weiteres Mal unter Erwärmen im Wasserbade auf etwa  $70^\circ$  dieselben Mengen (13 bezw. 62,5 g) Eisessig und Amalgam hinzu, die Beendigung der Reduction verrieth sich durch starkes Schäumen der Flüssigkeit.

Der Alkohol wird mit Wasserdampf entfernt und das Gemenge der Basen aus alkalischer Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Man trennt die alicyclische Base vom Anilin, indem man das Gemenge mit verdünnter Salzsäure genau bis zum Eintritt neutraler Reaction versetzt und dann das Anilin durch Ausäthern beseitigt.

Das mit Baryt getrocknete Tropilenamin beginnt bei  $161^\circ$  zu sieden und destillirt zum weitaus grössten Theile bei  $163^\circ$

(Quecksilber im Dampf bis  $60^{\circ}$ , 724 mm Druck) als farbloses Oel, dessen Geruch lebhaft an Dihydrocarvylamin erinnert. (Hauptfraction 1,2 g; die Ausbeute war durch die Bildung einer beträchtlichen Menge Harz bei der Reduction beeinträchtigt.)

0,2033 g gaben 0,5621  $\text{CO}_2$  und 0,2098  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden
C	75,56	75,41
H	11,81	11,57

Das freie Tropilenamin scheint sich von dem  $A^2$ -Cykloheptenamin nicht zu unterscheiden.

Es ist in schwefelsaurer Lösung ganz unbeständig gegen Kaliumpermanganat.

Das Tropilenamin löst Wasser auf bis zum gleichen Gewicht, in der Kälte; diese Lösung (aber nicht die von wenig Wasser in der Base) trübt sich beim gelindesten Erwärmen milchig. Durch mehr Wasser wird die Base als leichtes Oel abgeschieden, sie ist ihrerseits in Wasser schwer löslich.

An der Luft zieht Tropilenamin stark Kohlensäure an unter Bildung eines allmählich (langsamer als das der  $A^2$ -Base) krystallisirenden Carbamats, das hygroskopisch ist und mit der Zeit verdunstet.

Eine kleine Menge des Amins gab mit salpetriger Säure ein stickstoffreies, suberonähnlich und stechend riechendes Oel, das gegen Permanganat nicht ganz beständig und gegen Aldehyd- und Ketonreagentien indifferent war, also kein Suberon enthielt.

#### *Derivate des Tropilenamins.*

Das *Chlorhydrat* krystallisirt in farblosen Nadeln, ist sehr zerfliesslich und leicht löslich in Alkohol.

*Platinsalz*,  $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N.HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Ein Niederschlag von dünnen flimmernden Blättchen, der aus siedendem Wasser, worin er sehr leicht löslich ist, in derselben Form krystallisirt. In kaltem Wasser ist das Chloroplatinat schwerer löslich als das

des  $\Delta^2$ -Amins. Es schmilzt unter Zersetzung unscharf bei 227—229°, vorher erweichend.

0,1569 g gaben 0,0481 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{28}N_2Cl_6Pt$	
Pt	30,83	30,66

*Goldsalz*,  $C_7H_{13}N.HCl.AuCl_3$ . Krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol und Aceton spielend leicht, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer, aber doch beträchtlich löslich ist. Das Salz krystallisirt aus siedendem Wasser in schön goldgelben, dünnen Blättchen. Der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisiren bedeutend; er liegt bei 190—191° (unter Zersetzung, welche lange zuvor beginnt).

0,1346 g gaben 0,0857 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{14}NCl_4Au$	
Au	43,71	43,61

*Phenylsulfoharnstoff*,  $(C_7H_{11}NH)(C_6H_5NH)CS$ . Vereinigt man Tropilenamin und Phenylsenföf in ätherischer Lösung, so krystallisirt der Sulfoharnstoff langsam aus in stark lichtbrechenden, prächtig ausgebildeten rhombenförmigen Tafeln, Prismen und obeliskenhähnlichen Formen. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol entstehen rautenförmige Täfelchen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei dem Harnstoff aus  $\Delta^2$ -Aminocyclohepten; der Schmelzpunkt ist von dem des letzteren verschieden, wenn auch nur um fünf Grad; er liegt scharf zwischen 124° und 125° und bleibt beim Umkrystallisiren constant.

0,1848 g gaben 0,1718  $BaSO_4$ .

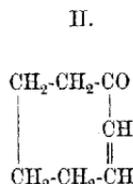
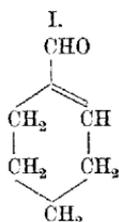
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{18}N_2S$	
S	13,02	12,77

### 13. *Reduction von Tropilen.*

Da die Reduction des Tropilenphenylhydrazons zum Tropilenamin mit Rücksicht auf dessen Beziehung zum  $\Delta^2$ -Cyclohepten-

amin hier zu beschreiben war, mögen auch die Andeutungen, welche ich über die Reduction des Tropilens selbst vor einigen Jahren an anderer Stelle<sup>61)</sup> gemacht habe, etwas ergänzt werden.

Wenn man die Beobachtung von G. Ciamician und P. Silber<sup>62)</sup> zu Grunde legt, dass Tropilen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Adipinsäure liefert, so sind für dasselbe zwei Auffassungen möglich: die alte Merling'sche<sup>63)</sup>, wonach es ein Tetrahydrobenzaldehyd wäre und zwar dann nur der  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzaldehyd<sup>64)</sup> (Formel I),



oder meine auf den Abbau des Tropins zur Pimelinsäure gegründete Annahme<sup>65)</sup>, dass das Tropilen  $\Delta^1$ -Cykloheptonon sei (Formel II), für welche einige Eigenschaften der Substanz geltend gemacht wurden (z. B. Bildung einer Oxymethylen- und einer Benzalverbindung). Indessen spricht auch Einiges in dem Habitus der Substanz dafür, dass sie ein Aldehyd sei: der entschieden aldehydähnliche Geruch und die Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel.

Man sollte eine Entscheidung von der Reduction des Tropilens erwarten.

Viele Reduktionsmittel, so Natrium in alkoholischer oder in feuchter ätherischer Lösung, Natriumamalgam u. a. wirken auf Tropilen ein unter Bildung von syrupösen hochmolekularen

<sup>61)</sup> Verhandlungen d. Gesellsch. Deutsch. Naturforscher u. Aerzte; Versammlung z. Düsseldorf, 1898, II, 108.

<sup>62)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 486 und Gazz. chim. ital. **26**, II, 151; vergl. A. Ladenburg, diese Annalen **217**, 139.

<sup>63)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3116.

<sup>64)</sup> Vergl. R. Willstätter, Habilitationsschrift, München 1896, Seite 19.

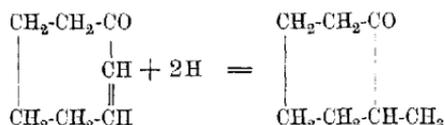
<sup>65)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1544.

Substanzen, was nach den schönen Arbeiten von C. Harries<sup>66)</sup> über die Reduction von  $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen zu gesättigten Doppelketonen sehr wohl verständlich ist.

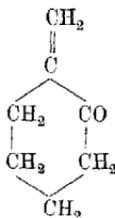
Hingegen giebt die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ein einfaches Resultat; es entsteht ein Reductionsproduct  $C_7H_{12}O$  und zwar sicher kein Aldehyd, sondern ein gesättigtes Keton, aber wider Erwarten nicht Suberon, sondern ein Isomeres, das sich durch seinen um fast  $10^0$  niedrigeren Siedepunkt sowie durch den Schmelzpunkt und die Löslichkeit seines Semicarbazons bestimmt vom Cykloheptanon unterscheidet.

Das Keton zeigt sehr grosse Aehnlichkeit mit den drei Methylcyklohexanonem, über welche eine umfangreiche Literatur existirt und es ist höchst wahrscheinlich mit einem der Methylcyklohexanone identisch.

Man muss wohl annehmen, dass bei der Reduction des Tropilens eine Umlagerung stattfindet, die zu einer Verwandlung des Kohlenstoffsiebenringes in den methylyrten Sechsring führt:



Weniger plausibel ist die Annahme, dass die Ringverwandlung schon früher, bei der Bildung des Tropilens, stattgefunden habe, ähnlich wie man bei der Entstehung von Dihydrobenzaldehyd anzunehmen hat. Von den Methylcyklohexanonem mit einer Doppelbindung im Ringe kann keines Adipinsäure liefern; deren Bildung würde vielmehr nur noch erklärt werden durch die Constitutionsformel eines pulegonartigen Methylenecklohexanons:



<sup>66)</sup> Diese Annalen **296**, 295.

Jedenfalls ist die Reduction des Tropilens zu einem gesättigten Keton ein ausreichender Beweis gegen die Berechtigung einer Aldehydformel.

*Keton*,  $C_7H_{12}O$ . Nach dem Vorbild der Reduction des Carvons nach Wallach<sup>67)</sup> wurden 5 g Tropilen mit 75 g Eisessig und 25 g Wasser unter Zusatz von 25 g Zinkstaub vier Stunden am Rückflusskühler gekocht; in einem anderen Falle diente Zinkstaub mit wasserfreiem Eisessig bei Wasserbadtemperatur zur Reduction. Das Reductionsproduct wurde aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat, da das ausgeschiedene Oel sich nicht ganz permanganatbeständig erwies, nach Zusatz von Soda mit Permanganat bis zum andauernden Bestehen der rothen Farbe versetzt, was rasch erreicht war. Die Substanz wurde abermals mit Wasserdampf destillirt, im Tropftrichter abgehoben und mit Kaliumcarbonat getrocknet.

So erhielt ich das Reductionsproduct als farbloses, leichtbewegliches Oel von reinem intensivem Suberongeruch; bei wiederholter Destillation ging es zum grössten Theile bei  $169^{\circ}$  bis  $170^{\circ}$  (corrigirt) über, während Suberon bei  $179^{\circ}$  (corrigirt) siedet.

0,2615 g gaben 0,7162  $CO_2$  und 0,2530  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{12}O$	
C	74,92	74,70
H	10,81	10,75

Das Verhalten des Reductionsproductes ist zweifellos das eines Ketons; es ist permanganatbeständig, wirkt überhaupt nicht reducirend und geht beim Behandeln mit Silberoxyd und anderen Reductionsmitteln nicht in eine einbasische Säure über; von Salpetersäure wird es oxydirt, aber es entsteht nicht ein einheitliches Oxydationsproduct, sondern ein Gemenge mehrerer krystallinischer Säuren. Das Keton giebt mit Bisulfit ein kry-

<sup>67)</sup> Diese Annalen **279**, 377.

stallinisches Additionsproduct, es reagirt mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid.

*Semicarbazon*,  $C_7H_{12}.CH_3ON_3$ . Das Semicarbazon dieses Ketons unterscheidet sich von dem direct damit verglichenen Suberonsemicarbazon<sup>68)</sup> schon durch seine weit geringere Löslichkeit in Methylalkohol. Es löst sich darin in der Wärme leicht, in der Kälte schwer und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln und dünnen sechskantigen Blättchen vom Schmelzpunkt 185—186° (bei langsamem Erhitzen), während das Suberonderivat bei 163—164° schmilzt.

0,1576 g gaben 37,1 ccm Stickgas bei 22° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{15}ON_3$	
N	24,88	25,12

#### 14. Abbau von *A*<sup>2</sup>-Aminocyclohepten zum Cycloheptadien.

*Methylierung.* Man vermischt 12 g Cycloheptenamin mit 36 g Methylalkohol und fügt zuerst 15 g (ein Mol.) Jodmethyl, mit 7,5 g Holzgeist verdünnt, hinzu, dann, wenn die Reaction vorüber, alternirend in ganz kleinen Portionen 30 g Jodmethyl, entsprechend verdünnt, und 12,2 g Aetzkali in 48 g Holzgeist gelöst. Schliesslich lässt man die Flüssigkeit unter Rückfluss im Wasserbade kochen und in dieselbe im Laufe einiger Stunden noch einen Ueberschuss von zwei Mol. Jodmethyl und zwei Mol. Aetzkali, also 30 g Jodmethyl und die methylalkoholische Lösung von 12,2 g Aetzkali eintropfen; dabei tritt neutrale Reaction ein.

Man fügt noch etwas Alkali hinzu und entfernt den Holzgeist mit Wasserdampf; es geht mit diesem kaum eine Spur Base über, die Reaction hat also quantitativ zum Ammoniumsalz geführt. Natronlauge fällt dieses nach dem Erkalten völlig aus, man saugt das Jodid an der Pumpe möglichst scharf ab, wäscht es mit etwas Aceton und trocknet es auf Thon.

<sup>68)</sup> Wallach, diese *Annalen* **289**, 346; R. Willstätter, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **31**, 2508.

Da das Jodmethylat noch Alkali und Jodkalium enthält, wird es vor der Umwandlung in das Oxydhydrat am besten durch Extraction mit einer grossen Menge Chloroform gereinigt. Die Chloroformlösung dampft man im Vacuum zur Trockne ein, nimmt das Jodmethylat mit Wasser auf und vertreibt noch anhaftendes Chloroform durch Kochen.

Das Jodid liefert nun mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd das Ammoniumhydroxyd, welches bei der Destillation unter Bildung von Cykloheptadien zerfällt. Die Ausbeute an letzterem belief sich auf 6,9 g, d. i. 67 pC. der Theorie; die Differenz von der berechneten Menge rührte hauptsächlich von der Rückbildung tertiärer Base her, die im Betrage von über 1 g isolirt wurde und anscheinend bei der Verwendung des nicht völlig ätzalkalifreien Salzes reichlicher entstanden war, als bei der Destillation des aus reiner Dimethylaminobase gewonnenen Ammoniumoxydhydrats.

Behufs Isolirung der tertiären Base engte man das vom Kohlenwasserstoff geschiedene, angesäuerte Destillat bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure ein und schied das Amin mit Aetzkali ab; das erhaltene Oel von narkotischem und stechendem Geruch zeigte beim Vergleich seiner Salze völlige Uebereinstimmung mit dem aus Cykloheptenbromid gebildeten  $A^2$ -Dimethylaminocyklohepten.

Das *Platindoppelsalz* war in heissem Wasser leicht, in kaltem recht schwer löslich und krystallisirte aus der warmen Lösung in spitz endigenden Prismen und Spiessen vom Schmelzpunkt  $177-178^{\circ}$  (unter Zersetzung; gleichzeitig mit dem beschriebenen Platinat der  $A^2$ -Base). Es zeigte die charakteristische Leichtlöslichkeit in Salzsäure.

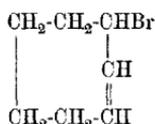
*Cykloheptadien.* Der mit Chlorcalcium getrocknete Kohlenwasserstoff destillirte über Natrium fast gänzlich zwischen  $118^{\circ}$  und  $119^{\circ}$  (Quecksilber im Dampf; 720 mm Druck) und zeigte sämtliche Eigenschaften des Hydrotropilidens.

0,1562 g gaben 0,5104  $\text{CO}_2$  und 0,1501  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{10}$	
C	89,27	89,12
H	10,73	10,67

Dieses Präparat des Cykloheptadiens diente weiterhin zu der Umwandlung in Tropiliden und  $\alpha$ -Methyltropidin (5 g  $C_7H_{10}$  gaben 2,4 g  $C_7H_8$  und 1,5 g  $C_9H_{15}N$ ).

15. *Hydrobromid des Cykloheptadiens (Bromcyklohepten),*



Das Cykloheptadien addirt in der Kälte rasch Bromwasserstoff und giebt quantitativ ein Monohydrobromid.

Zu dem Kohlenwasserstoff wurde unter Kühlung das  $2\frac{1}{2}$ -fache der theoretisch erforderlichen Menge einer 40 procentigen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig tropfenweise zugefügt und die Flüssigkeit öfters durchgeschüttelt; ein zu Boden sinkendes, stark lichtbrechendes Oel schied sich ab. Nach drei Stunden versetzte ich im Scheidetrichter die Flüssigkeit mit Eisstückchen und Eiswasser; dabei zeigte es sich, dass die Anlagerung quantitativ verlaufen war, denn die Oberfläche der Flüssigkeit trug kein Oel, sondern die ganze Menge desselben befand sich am Boden des Gefässes. Man nimmt das Bromid mit Aether auf, wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser, dann mit sehr verdünnter, eiskalter Sodalösung und wiederum mit Wasser durch, trocknet sie mit Chlorcalcium und dunstet den Aether im Vacuum ab.

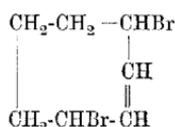
Das Hydrobromid destillirt unter 12 mm Druck constant bei  $85^\circ$  (Quecksilber im Dampf; Badtemperatur  $100^\circ$ ) als farblos, lichtbrechendes Oel von schwachem, aber anhaftendem Geruch und hinterlässt nur wenig dickflüssigen Rückstand.

0,3685 g gaben 0,3934 AgBr (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{11}Br$	
Br	45,70	45,43

Das Bromid reducirt Permanganat und entfärbt in Eisessiglösung Brom augenblicklich; es reagirt mit rauchender Salpetersäure schon in der Kälte sehr heftig. Mit Dimethylamin liefert es  $\Delta^2$ -Dimethylaminocyclohepten.

16. *Dibromid des Cycloheptadiëns (1,4-Dibromcyclohepten),*



Die Addition von zwei At. Brom bewirkt man zweckmässig nach der ausgezeichneten Vorschrift, welche J. Thiele<sup>69)</sup> für die Darstellung von Butadiëndibromid gegeben hat. Man darf dabei nicht mit grossen Portionen arbeiten, da sonst erheblich mehr Tetrabromid des Cycloheptadiëns entsteht.

Die Lösung von 10 g Kohlenwasserstoff in 100 g alkoholfreiem, trockenem Chloroform hielt ich während der Operation dauernd bei  $-5^\circ$ . Durch den Stopfen des Gefässes ging die Führung des Frankenstein'schen Rührers, durch dessen Rohr langsam die Lösung von 17 g Brom (trocken, frei von Schwefelsäure) in 68 g Chloroform eintropfte, etwa in anderthalb Stunden. Das Brom wird sofort entfärbt und es treten nur Spuren von Bromwasserstoff auf. Man dunstet die Chloroformlösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur ein und erhält das rohe Bromid in berechneter Ausbeute.

Bei der Fractionirung im Vacuum geht unter Hinterlassung eines nicht gerade beträchtlichen, dunkelgefärbten und dick-syrupösen Rückstandes die Hauptmenge und dann bei wiederholter Destillation fast die ganze Menge des Bromids constant über bei  $123^\circ$  unter 15 mm Druck (Quecksilber im Dampf bis  $0^\circ$ , Badtemperatur  $135^\circ$ ) und unter 23 mm bei  $132^\circ$  (Oelbad  $155^\circ$ ).

Die Ausbeute an einmal fractionirter Substanz betrug 22 g d. i. 81,5 pC. der berechneten Menge.

<sup>69)</sup> Diese Annalen **308**, 339.

0,3013 g gaben 0,4435 AgBr (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{10}Br_2$	
Br	62,96	62,64

Das Dibromid ist ein ziemlich dickflüssiges, farbloses Oel von anhaftendem, süßlichem Geruch; an der Luft färbt es sich rasch dunkel und entwickelt nach längerem Stehen Bromwasserstoff; es ist mischbar mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; auf der Haut bewirkt es Brennen. Gegen Permanganat ist das Bromid natürlich ganz unbeständig, es entfärbt Brom in Eisessiglösung.

*Cykloheptadiëntetrabromid*,  $C_7H_{10}Br_4$ . Der Kohlenwasserstoff addirt in verschiedenen Lösungen vier At. Brom, aber langsamer und weniger glatt als zwei At.; es gelang nicht, das Tetrabromid in krystallisirter Form zu erhalten.

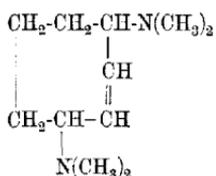
0,4 g Cykloheptadien wurden in 3,6 g Eisessig gelöst und unter Kühlung 1,4 g Brom in 12,6 g Eisessig eingetrofft; nach Zusatz von circa 9 g Bromlösung wurde das Brom weit langsamer aufgenommen und die Farbe blieb gelb. Man fällt das Bromid durch Eis und Eiswasser aus, isolirt es mit Hilfe von Aether und befreit es für die Analyse von den letzten Antheilen des Lösungsmittels und von Feuchtigkeit, indem man durch das Oel einen trocknen Luftstrom unter vermindertem Druck passiren lässt.

Das Tetrabromid bildete ein farbloses, nicht erstarrendes Oel und erwies sich als beständig gegen Kaliumpermanganat; die Analyse gab kein scharfes Resultat, zeigte aber, dass vier At. Brom addirt worden sind.

0,2178 g gaben 0,3928 AgBr (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{10}Br_4$	
Br	77,27	76,75

---

III. **Cykloheptatriën aus Cykloheptadiën.**17. *1,4-Tetramethyldiaminocyklohepten,*

Beim Behandeln des Cykloheptadiëndibromids mit Dimethylamin entsteht hauptsächlich ein Diamin, das eine Umwandlung des doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffes in den dreifach ungesättigten vermittelt. Da ich für diese Reaction einen besseren Weg auffand, habe ich das als Zwischenproduct erhaltene Diamin nicht eingehender untersucht.

50 g Dibromid versetzte ich unter Eiskühlung mit methylalkoholischer<sup>70)</sup> Dimethylaminlösung (vier Mol. in 20 procentiger Lösung) und liess die sich erwärmende Flüssigkeit im verschlossenen Kolben über Nacht stehen; das Gemenge der entstandenen Basen wurde dann von den in Mineralsäuren unlöslichen, stickstofffreien und sauerstoffhaltigen Oelen getrennt, die in reichlicher Menge als Nebenproduct auftraten. Weder die letzteren, noch das basische Reactionsproduct ist frei von Brom. Dieses (24,7 g) zeigte sich bei der Destillation zusammengesetzt aus einer kleineren Menge Monoamin und einer überwiegenden von Diamin.

Die Hauptfraction destillirte, nicht constant siedend, zwischen 225° und 235° (18 g) als leichtflüssiges, ammoniakalisch riechendes, wasserlösliches Oel und bestand vermuthlich aus einem Gemisch der beiden cis-transisomeren Diamine.

I. 0,1184 g gaben 0,3139 CO<sub>2</sub> und 0,1306 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2019 g „ 28,9 ccm Stickgas bei 16° und 718,5 mm Druck.

<sup>70)</sup> Die Anwendung von Dimethylamin in Benzollösung, welche vortheilhafter ist, wurde erst später gefunden.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,41	72,31	—
H	12,19	12,26	—
N	15,40	—	15,76

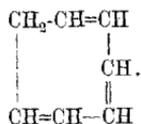
Das Tetramethyldiaminocyclohepten vereinigt sich mit Jodmethyl, und das neutral reagirende, pulverige Additionsproduct lässt sich ohne weitere Reinigung mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd in das Oxydhydrat umwandeln. Dieses zerfällt bei der Destillation in Trimethylamin und ungesättigten Kohlenwasserstoff, der aus dem angesäuerten Destillat abgehoben, getrocknet und mehrmals über metallischem Natrium destillirt wurde. Der Kohlenwasserstoff war zunächst durch höher siedende, sauerstoffhaltige Beimengungen verunreinigt, die sich indessen durch Fractionirung beseitigen liessen; er zeigte dann den Siedep.  $114^{\circ}$  (Quecksilber im Dampf bis  $90^{\circ}$ , 721 mm Druck) und die Zusammensetzung des *Tropilidens*.

0,1606 g gaben 0,5352  $CO_2$  und 0,1269  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_7H_8$	Gefunden
H	8,78	8,86

Die Identität des Kohlenwasserstoffes mit dem Tropiliden anderer Darstellung ergab sich aus seiner Ueberführung in  $\alpha$ -Methyltropidin durch Addition von Bromwasserstoff und Einwirkung von Dimethylamin auf das Hydrobromid.

### 18. *Cykloheptatriën,*



Das 1,4-Dibromid des Cykloheptadiëns verliert bei der Einwirkung von Chinolin glatt zwei Mol. Bromwasserstoff und giebt den Kohlenwasserstoff  $C_7H_8$ , d. i. das von A. Ladenburg<sup>71)</sup> entdeckte Tropiliden.

<sup>71)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2129 und diese Annalen **217**, 132. Annalen der Chemie **317**. Bd.

10 g Dibromid, durch wiederholte Fractionirung im Vacuum gereinigt, werden in einem Fractionirkolben, dessen Ablaufrohr schräg emporgerichtet und in geeigneter Weise mit einem Rückflusskühler verbunden ist, mit 40 g Chinolin ganz langsam erwärmt. Bei mässiger Wärme beginnt die Reaction, welche sich durch die eintretende Dunkelfärbung der Flüssigkeit kenntlich macht, und sie wird lebhaft bei 150—165°, so dass die Flüssigkeit schon bei dieser Temperatur stark zu sieden beginnt; dann wird die Flüssigkeit nur noch etwa sechs Minuten lang in lebhaftem Sieden erhalten.

Darauf wird der Kühler abgenommen und die Flüssigkeit aus dem Fractionirkolben so lange abdestillirt und in verdünnte Schwefelsäure geleitet, als das Destillat noch Unlösliches enthält; der Kohlenwasserstoff geht zuerst über und seine letzten Antheile werden mit den ersten Antheilen von abdestillirendem Chinolin herübergespült.

Man hebt den Kohlenwasserstoff in einem kleinen Tropftrichter ab, wäscht ihn mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser durch und trocknet ihn über geschmolzenem Chlorcalcium; er enthält keine Spur Brom und die Ausbeute ist fast quantitativ (3,4 g statt der berechneten 3,6 g; im Ganzen lieferten mir 70 g Dibromid 23,9 g Kohlenwasserstoff).

Das synthetische Cykloheptatrien zeigt genau den Siedepunkt, den eigenthümlichen, lauchartigen und zugleich an Toluol erinnernden Geruch und alle übrigen Merkmale des Tropilidens; in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether bleibt es (ebenso wie Cykloheptadien) flüssig. Es wird über metallischem Natrium, das nicht auf den Kohlenwasserstoff einwirkt, destillirt und geht fast vom ersten bis zum letzten Tropfen constant über bei 113—114° (Quecksilber im Dampf bis 75°; 724 mm Druck; Siedep. 116° (corrigirt); Siedep. des Tropilidens (aus Tropidiu) nach Ladenburg<sup>72)</sup> 114° (uncorrigirt?), nach

---

<sup>72)</sup> Diese Annalen **217**, 133.

Merling<sup>73)</sup> 117<sup>0</sup> (749 mm Druck), nach einer eigenen neuen Bestimmung 115,5—116,5<sup>0</sup> corrigirt).

0,2392 g gaben 0,7972 CO<sub>2</sub> und 0,1893 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Gefunden
C	91,22	90,90
H	8,78	8,87

Die Dichte des Cykloheptatriëns wurde unmittelbar nach seiner Darstellung ermittelt:  $d_4^0 = 0,9082$ , während Ladenburg<sup>72)</sup> für das Tropiliden den etwas höheren Werth  $d_4^0 = 0,9129$  angegeben hat. Das specifische Gewicht des synthetischen Kohlenwasserstoffes stieg beträchtlich beim Aufbewahren in einem mit Kork verschlossenen Gefässe.

Beim Stehen an der Luft verharzt das Cykloheptatriën, während es in zugeschmolzenen Glasröhren unverändert bleibt; es scheint keine Neigung zur Polymerisation zu besitzen. In alkoholischer Lösung gab es mit Schwefelsäure die wenig charakteristische dunkelrothbraune Färbung, mit Natriumäthylat intensive dunkelbraune Färbung.

Das aus Suberon hergestellte Cykloheptatriën<sup>74)</sup> diente zur Ueberführung in Monohydrobromid,  $\alpha$ -Methyltropidin,  $\Delta^4$ -Dimethylaminoeyklohepten, Tropan und Tropidin und liess bei diesen Reactionen gegenüber dem daneben angewandten Tropiliden keinen Unterschied erkennen. Das ist für die Identität der Kohlenwasserstoffe beweisend.

Herr Prof. J. F. Eykman hatte die Güte, auch die refractometrischen Constanten des auf diesem Wege dargestellten Cykloheptatriëns zu bestimmen. Für die erhaltenen Werthe gilt Aehnliches, wie für die Untersuchung des doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Die Molekularrefractionen zeigen

<sup>73)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3121.

<sup>74)</sup> Mit Brom erhielt ich mehrere krystallisirende Bromide, deren Beschreibung ich aufschieben muss, da ich über ihre Entstehungsbedingungen noch keine ausreichenden Angaben machen kann.

gegenüber den Zahlen, welche Herr Eykman<sup>75)</sup> früher mit einem Merling'schen Präparate erhalten, Abweichungen, die durch den verschiedenen Zustand der Reinheit dieser Präparate bedingt sein mögen, indessen zeigen die für die Frage der Identität entscheidenden Dispersionen zweifellose Uebereinstimmung.

*Cykloheptatriën, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.*

	H <sub>β</sub>	H <sub>α</sub>	A	H <sub>β</sub> - H <sub>α</sub>
M. G. = 92	1,53688	1,51751	1,49392	0,01937
d <sub>17,5°</sub> = 0,8929	55,32	53,32	50,89	2,00 . . . . (n - 1) MV
	32,17	31,20	29,99	0,97 . . . . $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot MV$
M. V. = 103,04	72,45	70,01	67,01	2,47 . . . . $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot MV$

Herr Prof. Eykman bemerkt zu diesen Bestimmungen, dass der Kohlenwasserstoff C<sub>7</sub>H<sub>10</sub> mit zwei Doppelbindungen eine fast völlig gleiche Dispersion aufweise wie Toluol, das Cykloheptatriën aber eine viel höhere Dispersion; dies spreche gegen die Brühl'sche optische Theorie der Doppelbindungen im Benzol.

Die wichtigsten Constanten der heptacyklischen Kohlenwasserstoffe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

		Siedepunkt
Cykloheptan <sup>75)</sup> (Suberan)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	117—117,5° (Therm. i. Dampf; 743 mm)
Cyklohepten <sup>77)</sup> (Suberylen)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	114,5—115° (Therm. i. Dampf)
Cykloheptadien (Hydrotropiliden)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	120—121° corr.
Cykloheptatriën (Tropiliden)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	116° corr.

<sup>75)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3069.

<sup>76)</sup> Nach Markownikoff, Journ. f. pract. Chem. (II) **49**, 427.

<sup>77)</sup> Nach Markownikoff, Journ. f. pract. Chem. (II) **49**, 429.

		Spec. Gew.	Brechungs- index
Cykloheptan <sup>76)</sup> (Suberan)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	$d_0^0 = 0,8253$	—
Cyklohepten <sup>77)</sup> (Suberylen)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	$d_0^0 = 0,8407$	—
Cykloheptadien (Hydrotropiliden)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	$d_0^0 = 0,8810$	$n_D = 1,49597$
Cykloheptatrien (Tropiliden)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	$d_0^0 = 0,9083$	$n_D = 1,51751$

19. *Monohydrobromid des Cykloheptatriens*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br.

Da der ungesättigte Kohlenwasserstoff schon in der Kälte zwei Mol. Bromwasserstoff aufnimmt, lässt man zur Darstellung des Monohydrobromids nur die molekulare Menge Bromwasserstoff mit einem kleinen Ueberschuss einwirken; die Bildung des Dihydrobromids ist zwar nicht vollständig zu vermeiden, indessen kann man dieses Nebenproduct durch Fractionirung im Vacuum von dem in guter Ausbeute gebildeten viel niedriger siedenden Hydrobromid trennen.

Zu 20 g Cykloheptatrien fügt man unter guter Kühlung 45 g 40 procentige Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig und zwar die ganze Menge auf einmal; es wird zunächst keine Einwirkung bemerklich und die Flüssigkeit bleibt in der Kälte auch beim Schütteln in zwei Schichten getrennt. Man digerirt dieselbe sofort zehn Minuten lang in der Schüttelmaschine; während die Flüssigkeit sich auf Zimmertemperatur und dann in Folge der eintretenden Reaction noch ein wenig höher erwärmt, vereinigen sich die zwei Schichten zu einer klaren Lösung, welche sich übrigens wieder scheidet, wenn man sie abkühlt. Nach zwei Stunden langem Stehen bei Zimmertemperatur riecht die Flüssigkeit stark nach dem Bromid und raucht nur noch schwach; auch findet selbst bei starkem Abkühlen nicht mehr Scheidung in zwei Schichten statt, sondern nur Auskrystallisiren von Eisessig.

Jetzt wird das Hydrobromid durch Zusatz von Eis abge-  
schieden, wobei fast nur untersinkendes Oel ausfällt, und mit

Aether isolirt, die ätherische Lösung wird wiederholt mit Eiswasser, sehr verdünnter eiskalter Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Aether im Vacuum abdestillirt ist, wobei man den durchgehenden Luftstrom wohl trocknet, hinterbleibt das Bromid als klares, hellgelbliches Oel. Durch einmalige Fractionirung unter vermindertem Druck erhielt ich 24,5 g Monohydrobromid (d. i. 65 pC. der Theorie) und 4 g Dihydrobromid (die Menge des ersteren schwankte bei mehreren Versuchen zwischen 23,6 g und 25,9 g, die des letzteren zwischen 3,7 und 6,3 g); ersteres ist zunächst etwas trübe und nicht ganz analysenrein, bei wiederholter Destillation aber siedet es constant und ist völlig rein.

Das Monohydrobromid siedet unter 8—9 mm Druck bei 74—75° (Quecksilber im Dampf bis 0°; Oelbad 90°) oder unter 20,5 mm Druck bei 87° (Oelbad 107°); es ist ein klares, fast farbloses Oel von intensivem, anhaftendem Geruch und besitzt die Dichte  $d_4^{14} = 1,4003$ .

0,3471 g gaben 0,3791 AgBr (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_9Br$	
Br	46,21	46,48

#### 20. *Dihydrobromid des Cykloheptatriëns, $C_7H_{10}Br_2$ .*

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Monohydrobromids entsteht das Dihydrobromid in untergeordnetem Betrag, dagegen in sehr guter Ausbeute (über 80 pC. der Theorie), wenn man einen Ueberschuss von concentrirtem Bromwasserstoff-Eisessig einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur auf den Kohlenwasserstoff einwirken lässt; die Isolirung erfolgt wie bei dem Monohydrobromid.

Das Dihydrobromid ist ein farbloses, stark lichtbrechendes schweres Oel von durchdringendem, eigenthümlichem Geruch und vom Siedep. 125—126° unter 15 mm Druck (Quecksilber im Dampf; Badtemperatur 145°). Wahrscheinlich besteht es

aus einem Gemenge von geometrischen Isomeren, denn man bemerkt beim Destilliren stets das Uebergehen von krystallinischen Antheilen, die in der Kälte in der öligen Hauptmenge gelöst werden.

0,1424 g gaben 0,2100 AgBr (nach Carius).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{10}Br_2$	
Br	62,96	62,76

Das Dihydrobromid reducirt Permanganat sofort und addirt in Eisessiglösung Brom.

Von dem 1,4-Dibromid des Cykloheptadiëns, welches den nämlichen Siedepunkt zeigt, ist es höchst wahrscheinlich verschieden; denn es gelang bei der Einwirkung von Methylamin<sup>78)</sup> auf das Dihydrobromid nicht, Isotropidin oder überhaupt tertiäre Base zu isoliren, während hierbei das Entstehen von Isotropidin für das Hydrotropilidendibromid charakteristisch ist.

---

<sup>78)</sup> Der Versuch ist in methylalkoholischer Lösung ausgeführt worden.