

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

Synthesen in der Tropingruppe.

II. Synthese von monocyclischen Tropinbasen; von *Richard Willstätter*.

Theoretischer Theil.

Nomenclatur. Unter der Bezeichnung „monocyclische Tropinbasen“ sollen die Amine mit Kohlenstoffsiebenring verstanden werden, welche in naher Beziehung zu den eigentlichen bicyclischen Tropinbasen stehen, vornehmlich die bei der erschöpfenden Methylierung der letzteren entstehenden ungesättigten Basen und ihre Isomeren mit anderem Ort der Doppelbindung. Da eine spätere Abhandlung sich mit den sauerstoffhaltigen Basen beschäftigen wird, so handelt es sich hier hauptsächlich um zwei Reihen von ungesättigten Basen, nämlich um die Gruppe von

- 1) Methyltropidin, d. i. Dimethylaminocycloheptadien, $C_7H_9N(CH_3)_2$, und von
- 2) Methyltropan (oder Methylhydrotropidin), d. i. Dimethylaminocyclohepten, $C_7H_{11}N(CH_3)_2$

und ausserdem um die gesättigte Verbindung

- 3) Dimethylaminocycloheptan, $C_7H_{13}N(CH_3)_2$.

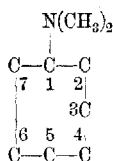
Die von Ladenburg und Merling gebrauchte Bezeichnung Methyltropidin und die entsprechende Benennung Methyltropan beruht auf der Analogie mit dem Dimethylpiperidin; sie ist sehr unzweckmässig¹⁾, aber wohl nicht leicht aus der Welt zu schaffen. Bekanntlich rührt der Name Dimethylpiperidin und demgemäss die Nomenclatur der Producte er-

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 371, Fussnote 1.

Annalen der Chemie **317**. Bd.

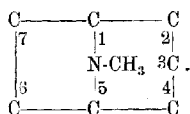
schöpfender Methylierung von Pyrrolidinen, Piperidinen und vielen Alkaloiden davon her, dass A. W. Hofmann das Dimethylpiperidin als ein Homologes des Piperidins auffasste. Es wäre nun sehr wünschenswerth, für diese durch Ringsprengung entstehenden ungesättigten Amine eine abgeänderte Bezeichnung einzuführen, durch welche diese Basen von ihren cyclischen Isomeren unterschieden würden, deren Namen sie unrechtmässig entlehnt haben. Vielleicht würde sich die Anwendung eines Präfixums eignen: ich möchte dafür nach einem freundlichen Rathe des Herrn Prof. A. v. Baeyer die Vorsilbe „des“²⁾ vorschlagen.

Um bei den monocyclischen Basen die Stellung von Doppelbindungen oder von Substituenten anzugeben, sollen die Kohlenstoffatome des Ringes, beginnend mit dem das Stickstoffatom tragenden Kohlenstoff, numerirt werden nach dem Schema:



und es soll C¹ als α -, C² als β -Kohlenstoff u. s. w. gelten.

Ebenso wird für die Bezeichnung der Tropanderivate das folgende Schema zu Grunde gelegt:

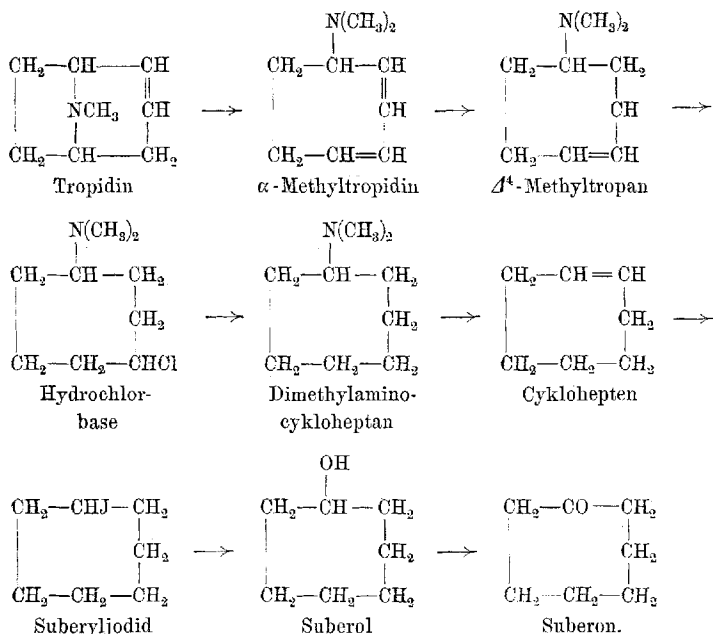


Nachweis des Kohlenstoffringes in den monocyclischen Tropinbasen. Zur Vorbereitung der Synthese des Tropicidins diene die eingehende Untersuchung der erwähnten ungesättigten Basen und der Reactionen, welche von ihnen zu eigentlichen Tropanderivaten führen. Da war es nun zu Beginn der Versuche von Wichtigkeit, eine Bestätigung dafür zu erbringen, dass die monocyclischen Tropinbasen einen Ring von sieben Kohlenstoff-

²⁾ Entsprechend dem lateinischen *dis* und dem französischen *dés*.

atomen enthalten. Die Existenz desselben im Tropin und Ecgonin war aus dem Abbau des Tropins zur normalen Pimelinsäure gefolgert und ist für das Ecgonin durch den Abbau zum Suberon bestätigt worden; während demnach bei den bicyclischen Tropanderivaten kein Zweifel an dem Vorliegen des Siebenringes auftreten konnte, waren Umlagerungen und Systemveränderungen bei den basischen Abbausubstanzen, den Producten der erschöpfenden Methylierung, keineswegs ausgeschlossen. Namentlich schien der Nachweis erforderlich für das α -Methyltropidin, welches sich nach Merling leicht in ein Isomeres mit wesentlich anderen Eigenschaften (β -Methyltropidin) umlagert.

α -Methyltropidin nimmt bei der Reduction zwei At. Wasserstoff auf und liefert Δ^4 -Methyltropan; dieses lagert Chlorwasserstoff an die Doppelbindung an und giebt ein gesättigtes Additionsproduct, 4-Chlordimethylaminocycloheptan. Ersetzt man in der Hydrochlorbase das Halogenatom durch Wasserstoff, was nur schwierig durch die Anwendung von Zinkstaub mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gelang, so kommt man zu der Grundsubstanz der heptacyclischen Tropinbasen, zum Dimethylaminocycloheptan (Tetrahydromethyltropidin). Diese Base aber liess sich leicht identificiren mit dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Producte der Methylierung von Cycloheptanamin (Suberylamin), welches aus Suberon und aus Cycloheptancarbonsäure bereitet war. Ueberdies gab das Reactionsproduct bei der Destillation des quaternären Ammoniumhydroxyds Cyclohepten, den dritten aus Tropin erhaltenen Kohlenwasserstoff des Siebenringes. Mit einer kleinen Menge Cyclohepten wurde durch Ueberführung in Suberyljodid und Suberol und Oxydation des letzteren der Abbau des Tropidins zum Suberon vervollständigt, dessen Phasen durch die folgenden Formeln dargestellt werden:



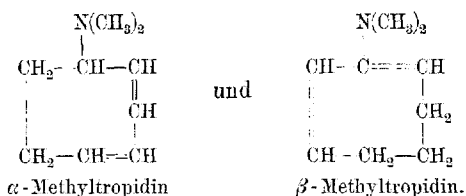
α-Methyltropidin. Der nächstliegende Weg zur Synthese von Tropanverbindungen geht vom Cykloheptadien aus und führt zum Δ^2 -Dimethylaminocyklohepten. Gerade dieses eine Methyltropan aber lässt sich in Folge der Nähe der Doppelbindung zur Aminogruppe nicht in Derivate des bicyclischen Systems umwandeln. Es war deshalb erforderlich, einen weiteren Weg einzuschlagen, auf welchem man vom Tropidin als Ausgangsmaterial zum α -Methyltropidin und dann zu dem leicht in Tropanderivate übergehenden Δ^4 -Methyltropan gelangt.

Das Monohydrobromid des Cykloheptatriens, in der Kälte bei Anwendung der molekularen Menge Bromwasserstoff entstehend, reagiert mit Dimethylamin in Benzollösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter glatter Bildung von Dimethylaminocykloheptadien, ebenso erhält man mit Methylamin das secundäre Methylaminocykloheptadien, ein Isomeres des Tropidins.

Die erstere (tertiäre) Base erweist sich bei directem Vergleiche und bei der Untersuchung der Salze als identisch mit

dem α -Methyltropidin, welches nach G. Merling³⁾ bei der Destillation von Tropidinmethyllumoniumhydroxyd gebildet wird. Eine ausgezeichnete Bestätigung für die Uebereinstimmung bietet die Isomerisation des synthetischen Dimethylaminocykloheptadiëns; beim Erhitzen wandelt es sich in β -Methyltropidin um, das, wie bekannt⁴⁾, durch Säuren und Alkalien in Dimethylamin und Tropilen ($C_7H_{10}O$) gespalten wird.

Für die beiden Methyltropidine kommen acht Constitutionsformeln⁵⁾ von Cykloheptadiënbasen in Betracht. Wenn es nun auch nicht möglich ist, mit voller Sicherheit die Stellung der Doppelbindungen anzugeben, so geht doch aus verschiedenartigen Erwägungen die Wahrscheinlichkeit der folgenden Constitutionsannahmen hervor:



Die von Johannes Thiele⁶⁾ entwickelten Anschauungen über die Anlagerungen an Systeme benachbarter Doppelbindungen führen zu der Folgerung, dass, ebenso wie bei den doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen Butadiën, Cyklopentadiën und Cykloheptadiën⁷⁾ Brom in 1,4-Stellung addirt wird, auch bei Kohlenwasserstoffen mit drei benachbarten Doppelbindungen, also bei Tropiliden, Additionen, z. B. hier von Bromwasserstoff, in 1,6-Stellung erfolgen.

Demnach wird die Bildung des Tropilidenmonohydrobromids und des α -Methyltropidins in folgender Weise zu formuliren sein:

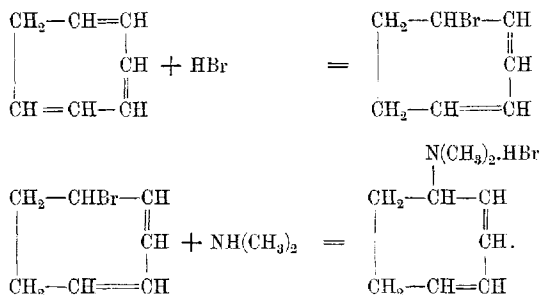
³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3108.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3108.

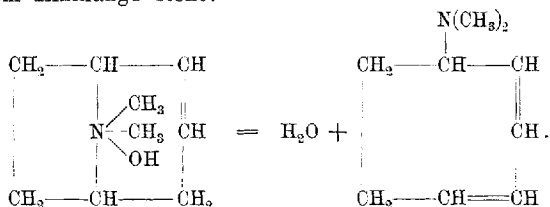
⁵⁾ Wenn man von der Möglichkeit des Auftretens von Allenbindungen absieht.

⁶⁾ Diese Annalen **306**, 87; **308**, 333; **314**, 296.

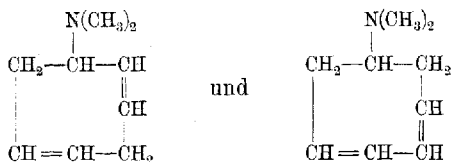
⁷⁾ Vergl. I. Abhandlung und III. Abhandlung, Abschnitt D.



Das α -Methyltropidin ist also wahrscheinlich $\Delta^{2,4}$ -Dimethylaminocycloheptadien, was mit der Entstehung aus Tropidin in gutem Einklange steht:



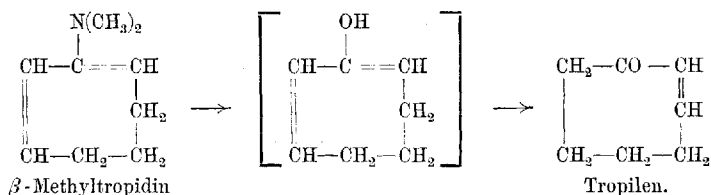
Diese Constitutionsformel des α -Methyltropidins erklärt alle Reactionen der Base und insbesondere die Umwandlungen ihrer Salzsäureadditionsproducte, welche in der III. Abhandlung (Kapitel B) eingehend besprochen werden sollen: nämlich den Uebergang sowohl in Isotropidinchlormethylat wie in Tropidinchlormethylat und die Umwandlung in ψ -Methyltropin. Hingegen sind zwei andere Formeln, welche nach der Bildung der Base aus Tropidin noch in Betracht zu ziehen wären, nämlich:



keinesfalls im Stande, den Uebergang von der Hydrochlorbase aus α -Methyltropidin in Isotropidinchlormethylat zu erklären.

In dem durch Bindungswanderung entstandenen β -Methyltropidin liegt sehr wahrscheinlich das $\Delta^{1,6}$ -Dimethylaminocycloheptadien vor, denn die leichte Abspaltung des basischen Restes deutet darauf hin, dass der Stickstoff in diesem Amin an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom sitzt. Die zweite Doppelbindung muss aber unverändert in $\Delta^2 = \Delta^6$ stehen, da das Spaltungsproduct der Base, das Tropilen, bei der Oxydation Adipinsäure liefert, die Doppelbindung also dem Carbonyl benachbart enthält. Bei der stabilen Atomgruppierung des β -Methyltropidins sind die Doppelbindungen demnach der Amino-Gruppe so sehr als möglich genähert.

Die Umwandlung des β -Methyltropidins in Tropilen veranschaulichen folgende Formeln:

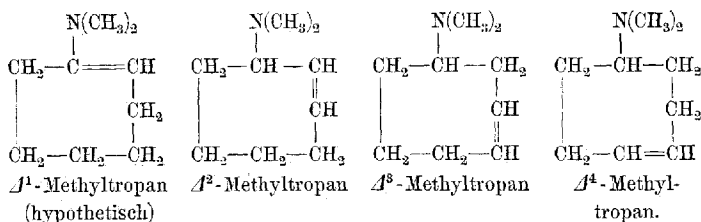


Cykloheptenbasen (Methyltropane).

Bei der erschöpfenden Methylierung von Tropan wurde vor einigen Jahren die dem α -Methyltropidin entsprechende wasserstoffreichere Base $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ erhalten⁸⁾, ein Methylhydrotropidin oder kürzer Methyltropan. Neuerdings sind die isomeren Cykloheptenamine und ihre Umwandlungen in Derivate des Tropans eingehender untersucht worden; nach sieben Bildungsweisen entstanden drei verschiedene Methyltropane, von denen nur eines, die Δ^4 -Base, in reines Tropidin übergeführt werden konnte.

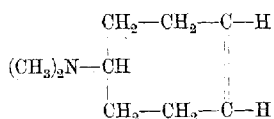
Das Dimethylaminocyklohepten ist in vier isomeren Formen möglich, welche sich durch den Ort der doppelten Bindung unterscheiden, nämlich:

⁸⁾ R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 721.

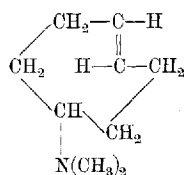


Für zwei von den bekannten Methyltropanen ist die Constitution sicher ermittelt worden, nämlich bei dem Δ^2 - und Δ^4 -Methyltropan, in dem dritten Isomeren liegt sehr wahrscheinlich die Δ^3 -Base vor, während das Δ^1 -Methyltropan noch nicht erhalten worden ist.

Uebrigens ist auch das Auftreten von cis-transisomeren Formen der Methyltropane theoretisch möglich; allein die Betrachtung der folgenden Configurationsformeln

cis- Δ^4 -Methyltropan

und

cis-trans- Δ^4 -Methyltropan

oder besser der Atommodelle zeigt, dass die Bildung der fumaroiden Modification nur durch eine starke Verzerrung des Kohlenstoffringes erfolgen könnte. Derartige Fälle von geometrischer Isomerie sind bei analogen Verbindungen vom Typus der Tetrahydrobenzoesäure noch nicht aufgefunden worden. Auch nach den Bildungsweisen der als Δ^3 - und Δ^4 -Methyltropan bezeichneten Basen erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass sie dieselbe Constitution besitzen und im Verhältniss der Fumar- und Maleinsäure zu einander stehen. Die eine Base entsteht nämlich aus Methyltropidin, die andere aus Methyltropan durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung; von geometrisch isomeren Formen würde aber unter den nämlichen Bedingungen nicht in einem Falle ausschliesslich die cis-, im anderen fast nur die trans-Form auftreten.

Demnach kann die Annahme geometrischer Isomerie ausser Betracht bleiben.

Δ^2 -Methyltropan. Diese in der voranstehenden Arbeit beschriebene Base entsteht:

1) bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Cykloheptenbromid in indifferenten Lösungsmitteln;

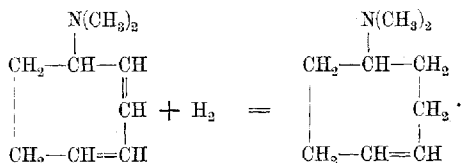
2) bei der Methylierung des aus dem Amid der Δ^2 -Cykloheptencarbonsäure durch Natriumhypobromit gebildeten Δ^2 -Aminocykloheptens und zwar neben Cykloheptadien beim Destilliren des quaternären Ammoniumoxydhydrats;

3) bei der Einwirkung von Dimethylamin auf das Monohydrobromid des Cykloheptadiens in indifferenten Lösungsmitteln.

Diesen Bildungsweisen zufolge enthält die Base die Doppelbindung in Δ^2 . Ihre Entstehung aus Cykloheptadien beweist die Identität des aus Suberon und aus Tropan gebildeten Kohlenwasserstoffes⁹⁾.

Das Δ^2 -Methyltropan addirt Halogenwasserstoff und Brom, die Additionsproducte lassen sich nicht in Ammoniumderivate des Tropans umwandeln.

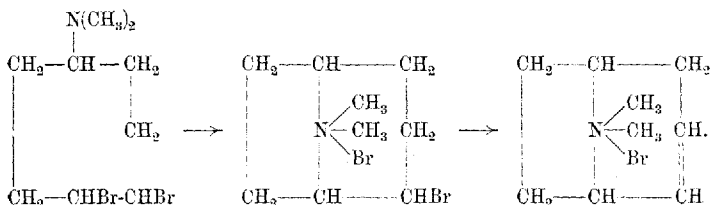
Das Δ^4 -Methyltropan entsteht ganz glatt durch Reduction von α -Methyltropidin mit Natrium in alkoholischer Lösung, indem die doppelt ungesättigte Base quantitativ zwei At. Wasserstoff aufnimmt, nach der Gleichung:



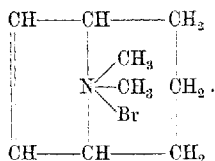
Nach den im Vorausgehenden citirten Untersuchungen von J. Thiele über die Addition an benachbarte Doppelbindungen sollte man eigentlich die Bildung des Δ^3 -Methyltropans durch Anlagerung von Wasserstoff in 1,4-Stellung, d. i. an C² und C⁵ erwarten. Indessen zeigt die Untersuchung des Bromids, dass

⁹⁾ Vergl. den theoretischen Theil der voranstehenden Mittheilung.

die Δ^4 -Base vorliegt. Das Bromid derselben wandelt sich bei Wasserbadtemperatur in Bromtropanbrommetholat um und dieses liefert bei der Abspaltung von Bromwasserstoff mit verdünnter Natronlauge Tropidinhalogenalkylat (vergl. Abhandlung III, C) entsprechend den Formeln:



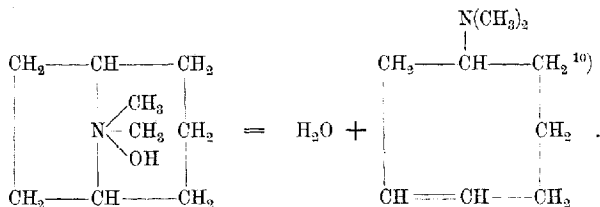
Die Doppelbindung des Methyltropans geht zufolge der Ueberführbarkeit in ein Tropanderivat von C^4 aus; liegt sie zwischen C^4 und C^5 , so enthält das ungesättigte Ammoniumsalz die Doppelbindung im Piperidinringe, wie es bei dem Tropinderivate der Fall ist; befände sich die Doppelbindung zwischen C^4 und C^3 , so fiel dieselbe hingegen bei dem Ammoniumsalz in den Pyrrolidinkern und man käme zum Isotropidinmethylammoniumbromid:



Die Regel der 1,4-Addition, für welche bei mehrfach ungesättigten Basen noch keine Beispiele untersucht worden sind, scheint demnach bei der Reduction des α -Methyltropidins eine Ausnahme zu erleiden. Das Nämliche ist, wie in der III. Abhandlung (Kapitel B) gezeigt wird, bestimmt der Fall bei der Chlorwasserstoffaddition des α -Methyltropidins.

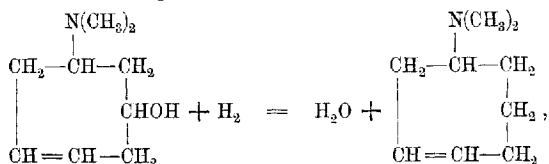
Das Δ^3 -Methyltropan tritt, allerdings nicht durchwegs in reinem Zustande, bei drei Reactionen auf.

1) Bei der erschöpfenden Methylierung von Tropan, nämlich bei der Destillation von Tropanmethylammoniumhydroxyd, nach der Gleichung:



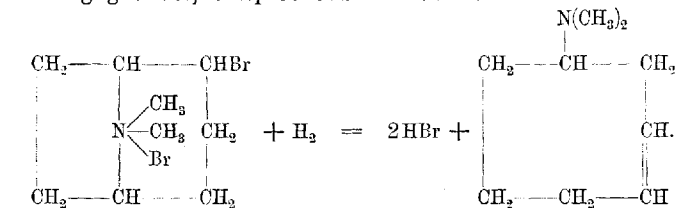
Als Verunreinigung enthält die entstehende tertiäre Base zurückgebildetes Tropan; dagegen war eine merkliche Beimengung der Δ^4 -Base nicht festzustellen.

2) Bei der Reduction von Methyltropin mit Natrium in alkoholischer Lösung:



wobei auch eine kleine Menge der Δ^4 -Base gebildet und ein beträchtlicher Theil des Alkamins unverändert zurückgewonnen wird.

3) Aus Bromtropanbrommethylat, dem Isomerisationsproducte von Δ^4 -Methyltropanbromid, bei der Einwirkung der meisten Reduktionsmittel. Dieses Bromtropanammoniumsalz zeigt ebenso wie die analogen Brom- und Jodverbindungen aus Dimethylpiperidin¹¹⁾ ein sehr merkwürdiges Verhalten bei der Reduction: das an Kohlenstoff und das an Stickstoff gebundene Halogenatom treten gleichzeitig und ohne Ersatz durch Wasserstoff aus; dabei wird der Stickstoffring geöffnet und eine Doppelbindung gebildet, entsprechend den Formeln:



¹⁰⁾ Δ^5 - = Δ^3 -Methyltropan.

¹¹⁾ R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 365.

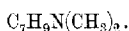
Während aus den Halogenderivaten des Dimethylpiperidins die ursprüngliche Base zurückgebildet wird, entsteht aus dem Bromid des Δ^4 -Methyltropans ein von diesem charakteristisch verschiedenes Isomeres, welches so in reinem Zustande erhalten wird. Bei der Addition und Eliminirung von Brom hat also indirect eine Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden (vergl. Kapitel C der III. Abhandlung).

Das Δ^3 -Methyltropan giebt Brom- und Halogenwasserstoffadditionsproducte, welche sich leicht in bicyclische Tropanderivate umlagern.

Experimenteller Theil.

I. Basen mit zwei Doppelbindungen.

1. Dimethylaminocycloheptadien (α -Methyltropidin),



Darstellung aus Tropidin. Merling¹²⁾ stellte die Base durch Destillation von Tropidinmethylammoniumhydroxyd dar und beobachtete ihre Umlagerung in das isomere β -Methyltropidin beim Erhitzen auf 140—150°; er beschrieb das Platinat und Aurat der α -Base.

Nach den Angaben von Merling dargestellt, enthielt das Amin etwas stickstoffreies Oel (Tropilen), von welchem es durch Aufnehmen in verdünnter Salzsäure, Ausäthern der Lösung und Abscheiden mit Aetzkalkali befreit wurde. Es zeigte sich, dass das α -Methyltropidin, ohne Umlagerung zu erleiden, im Vacuum destillirt und auf diese Weise ganz rein erhalten werden kann. Es siedet constant bei 73° unter 15 mm Druck (Quecksilber im Dampf bis 0°; Badtemperatur 90°) und geht farblos über; das specifische Gewicht der destillirten Base ist $d_4^{14} = 0,9125$.

Das destillirte Methyltropidin enthielt keine Beimengung der β -Base, denn ihre Lösung in verdünnten Mineralsäuren blieb beim Erhitzen klar und gab auch nicht den Geruch von

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3118.

Tropilen. Um die Identität der rohen und der destillirten Base festzustellen, was auch für den Vergleich mit dem Methyltropidin anderer Herkunft von Wichtigkeit war, wurden die Platinsalze und Goldsalze beider Präparate verglichen; sie stimmen überein.

Platinat (aus destillirtem Methyltropidin). Ein sofort ausfallender krystallinischer Niederschlag, der aus mikroskopischen Prismen und Nadelchen besteht. Aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in langen Spiessen, lanzettförmigen Krystallen und Prismen, welche schiefwinklig mit Parallelreihen kleiner Prismen besetzt sind. Schmelzp. 172° unter Zersetzung (nach Merling $173\text{--}174^{\circ}$).

Aurat (aus destillirter Base). Nach Merling sehr schwer löslicher Niederschlag, der beim Erwärmen mit Wasser Gold abscheidet. Letztere Eigenschaft mag durch eine Beimengung von Tropilen bedingt gewesen sein. Das Chloraurat ist in heissem Wasser ohne Zersetzung löslich und in Alkohol spielend leicht löslich; daraus wird es durch Wasser in dünnen, irisirenden Blättchen ausgefällt. Der Schmelzpunkt liegt gegen 100° , ist aber nicht scharf.

Rückbildung aus α -Methyltropidinmethyllumoniumhydroxyd. Die Angaben über den Zerfall dieses Oxydhydrats sind durch die Beobachtung zu ergänzen, dass auch diese doppelt ungesättigte Ammoniumbase bei der Spaltung wenigstens zum kleinen Theil tertiäre Base zurücliefert. Aus 130 g α -Methyltropidin wurden neben 64 g Tropiliden 1,3 g regenerirtes Amin isolirt, das mit Hülfe seines Platindoppelsalzes vom Zersetzungspunkt 172° mit α -Methyltropidin identificirt werden konnte; offenbar entsteht dabei mehr tertiäre Base, aber bei der hohen Temperatur des Processes lagert sie sich theilweise um in β -Methyltropidin, das unter Bildung von Tropilen gespalten wird. So erklärt sich auch die mit Phenylhydrazin nachweisbare, regelmässige Verunreinigung des Tropilidens durch Tropilen.

Synthese aus Cykloheptatrien. Das Monohydrobromid des Kohlenwasserstoffes liefert bei der Einwirkung von Dimethylamin homogenes α -Methyltropidin.

Zunächst brachte ich das Dimethylamin in wasserfreier methylalkoholischer Lösung zur Einwirkung; dabei wurden 55 bis gegen 60 pC. destillierte α -Base gewonnen und es entstand daneben eine grosse Menge von stickstofffreiem Reactionsproduct, in der Hauptsache von dem Methyläther eines ungesättigten Alkohols (Cykloheptadienolmethyläther¹³). Die alkoholische Aminlösung wirkt also partiell wie Alkoholat. Die Darstellung des Methyltropidins liess sich wesentlich verbessern durch die Anwendung einer trocknen Benzollösung des Dimethylamins; in diesem Falle waren keine Nebenproducte zu finden und man bekam das rohe Reactionsproduct in annähernd quantitativer Ausbeute, an destillirter Base bekam ich 21 g aus 28,3 g Bromid, d. i. an 92 pC. der berechneten Menge.

Man giebt zu dem Hydrobromid die abgekühlte Lösung von Dimethylamin in Benzol (circa 25 procentig), etwa drei Mol. der Base enthaltend. Gewöhnlich wird schon nach einigen Augenblicken die Einwirkung bemerklich, die Flüssigkeit erhitzt sich und scheidet krystallinisches Bromhydrat aus und man muss durch energisches Abkühlen verhindern, dass die Reaction zu heftig wird. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist sie beendet; man schüttelt dann die Flüssigkeit, ohne das Abgeschiedene zu isoliren, mit verdünnter Salzsäure durch, beseitigt die Benzolschicht und setzt die Base mit Stangenkali in Freiheit. Zur Reinigung wird das Reactionsproduct mit Baryumoxyd getrocknet und im Vacuum destillirt.

Das Dimethylaminocykloheptadien siedet bei 66° unter 10 mm Druck (Therm. im Dampf bis 12°; Badtemperatur 78°) und geht mit Ausnahme weniger Tropfen innerhalb eines Grades über; das specifische Gewicht, mit dem Sprengel-Landolt'schen Pyknometer bestimmt, ist $d_4^{14} = 0,9113$ und $d_4^{20} = 0,9075$.

¹³) Ein suberonähnlich riechendes Oel vom Siedep. 166° und der Zusammensetzung $C_8H_{12}O$.

0,2433 g gaben 0,7003 CO₂ und 0,2448 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₅ N	Gefunden
C	78,72	78,50
H	11,04	11,18

Die synthetische Base wurde sowohl aus dem vom Suberon herstammenden Cykloheptatrien (22,1 g C₇H₈ gaben 21 g C₉H₁₅N roh) wie auch aus dem Abbaukohlenwasserstoff Tropiliden gewonnen; sie erwies sich in beiden Fällen in ihren sämtlichen Eigenschaften und in den charakteristischen Merkmalen ihrer Salze als vollkommen übereinstimmend mit dem α -Methyltropidin und frei von der β -Base; beim Erhitzen mit Mineral-säuren war weder eine Ausscheidung noch der Geruch von Tropilen wahrzunehmen.

Platinsalz, (C₉H₁₅N.HCl)₂PtCl₄ (aus synthetischem α -Methyltropidin). Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich und scheidet sich in feinen Nadeln und Prismen ab. Umkrystallisiert bildet das Platinat derbe, orangerote Prismen, die seitlich mit Parallelaggregaten kleiner Prismen besetzt sind, und spiess- oder lanzettähnliche Formen. Es ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Aufschäumen bei 172—173°.

0,2912 g gaben 0,0831 Pt.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₂ N ₂ Cl ₆ Pt	Gefunden
Pt	28,48	28,54

Das *Aurat*, C₉H₁₅NHClAuCl₃, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich. Für die Analyse wurde es aus concentrirter alkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällt in Form von bronzegelben, flimmernden Blättchen, die unter dem Mikroskop mitunter sechseckigen Umriss zeigen; es schmolz unscharf bei 99°.

0,2235 g gaben 0,0930 Au.

	Berechnet für C ₉ H ₁₆ NCl ₄ Au	Gefunden
Au	41,32	41,61

Umlagerung in β -Methyltropidin. Für das α -Methyltropidin ist nach Merling¹⁴⁾ die beim Erhitzen stattfindende merkwürdige Umwandlung in ein Isomeres charakteristisch, das durch Säuren und Alkalien in Tropilen und Dimethylamin zerlegt wird.

Diese Reaction zeigte das synthetische Dimethylaminocycloheptadiën. 1 g Base wurde eine halbe Stunde lang unter Rückfluss gekocht und dann destillirt: Siedep. 201° (uncorrigirt) (Siedepunkt der Base nach Merling 204—205°). Das Destillat schied bei kurzem Erwärmen mit Salzsäure Tropilen ab (0,5 g), das den richtigen Siedep. 184° (uncorrigirt) zeigte und die von Ladenburg¹⁵⁾ mitgetheilten Eigenschaften besass.

Die Isomerisation schien hier langsamer und schwieriger einzutreten, als man nach der Beschreibung von Merling erwarten sollte. Ich habe mich deshalb davon überzeugt, dass sich das aus Tropidin gewonnene α -Methyltropidin ebenso verhält, wenn man mit kleinen Mengen der durch Destillation gereinigten Base arbeitet. 1 g zeigte beim Erhitzen keine freiwillige Temperatursteigerung und destillirte unter 190°; das Destillat enthielt nicht viel β -Base. Eine andere Probe wurde fünf Minuten lang zum Sieden erhitzt und enthielt selbst dann noch α -Methyltropidin, das durch sein Platinsalz nachgewiesen werden konnte. Dagegen habe ich mit grossen Mengen der rohen α -Base, also unter den von Merling angegebenen Bedingungen, natürlich dasselbe Bild der Reaction erhalten wie Merling.

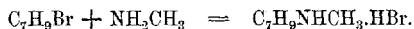
2. Methylaminocycloheptadiën, $C_7H_9.NH(CH_3)$.

Als Material für synthetische Versuche, welche in der vierten Mittheilung zu beschreiben sind, wurde die dem α -Methyltropidin entsprechende secundäre Base dargestellt durch Einwirkung von Methylamin in Benzollösung auf das Monohydrobromid des Tropilidens. Die Reaction verläuft ebenso

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3123.

¹⁵⁾ Diese Annalen **217**, 138.

glatt wie die Bildung des Methyltropidins und scheint auch nicht einmal in untergeordnetem Betrage über die Bildung der secundären Base hinauszugehen, die nach der Gleichung stattfindet:



Angewandt wurde die vier Mol. Methylamin entsprechende Menge der Benzollösung; der Process verläuft ebenso wie bei der Bereitung von Methyltropidin, abgesehen davon, dass sich bromwasserstoffsaurer Salz als Oel ausscheidet, das nur in der Kältemischung erstarrt. Man isolirt das Reactionsproduct in der beschriebenen Weise und reinigt es durch Destillation unter vermindertem Druck; die Base geht vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 65° und 66° (Thermometer im Dampf bis 10°; Badtemperatur 82°) unter 11 mm Druck (bei 82° unter 21,5 mm Druck) über als farbloses, wasserklares Oel (36 g aus 70 g Bromid) von schwach basischem Geruch.

0,3014 g gaben 0,8618 CO₂ und 0,2873 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₃ N	
C	77,94	77,98
H	10,66	10,59

Das Methylaminocycloheptadien löst Wasser in grosser Menge, indessen nur in der Kälte; es ist in kaltem Wasser schwer löslich und noch viel schwerer in heissem. Es zieht begierig Kohlensäure an unter Bildung von syrupösem Carbat, reagirt lebhaft mit Schwefelkohlenstoff sowie mit Phenylsenfölen und liefert ein öliges Nitrosamin.

Die wässrige Lösung der Base giebt mit Pikrinsäure einen öligen Niederschlag. Mit Goldchlorid entsteht eine starke Fällung, die im ersten Augenblick ölig ist und dann rasch in hübschen orangegelben Nadelchen vom Schmelzp. 85° krystallisirt.

Erhitzt man die Base im Reagensrohre zu lebhaftem Sieden, so erleidet sie die nämliche Umlagerung wie α -Methyltropidin, sie liefert ein durch Erwärmen mit Salzsäure unter Bildung

von Tropilen spaltbares Umwandlungsproduct, also das niedrigere Homologe von β -Methyltropidin.

Derivate des Methylaminocykloheptadiäns.

Platinsalz, $(C_8H_{13}N.HCl)_3PtCl_4$. Die Lösung von 0,2 g Base in 2 g dreiprocentiger Salzsäure giebt mit zehuprocentiger Platinchlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag. Aber nach einigen Minuten beginnt das Salz sich in Aggregaten von matt orangefarbenen, flachen, oft rautenförmigen Krystallblättern auszuscheiden. Aus Wasser, worin es bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet das Platinat harte, orangerothe Prismen, welche krystallwasserfrei sind und scharf bei 154—155° schmelzen.

0,2095 g gaben 0,0628 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{28}N_3Cl_6Pt$	
Pt	29,70	29,98

Benzoylverbindung, $C_7H_9.NCH_3.COC_6H_5$. Bei der Benzoylirung nach Schotten-Baumann liefert das secundäre Amin ein beim Schütteln erstarrendes Reactionsproduct; dasselbe ist in Wasser nur spurenweise, in Alkohol sehr leicht, leicht in siedendem Petroläther und schwer in kaltem löslich. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung krystallisirte das Benzoylderivat in länglichen, sechseckigen Blättern aus; für die Analyse wurde es weiter aus Ligroin umkrystallisirt und in langgestreckten, beinahe rechtwinkligen Tafeln erhalten, welche bei 65—67° schmelzen.

0,1916 g gaben 0,5591 CO_2 und 0,1328 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{17}ON$	
C	79,22	79,58
H	7,56	7,70

Phenylsulfoharnstoff, $(C_8H_{12}N)(C_6H_6N)CS$. Fügt man Phenylsenföl zur ätherischen Lösung von Methylaminocykloheptadien, so erhitzt sich die Flüssigkeit und scheidet den Harnstoff als einen Brei farbloser Krystalle aus. Die Verbindung ist in Wasser

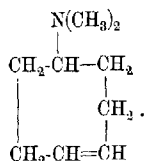
unlöslich, in heissem Alkohol sehr leicht, auch in kaltem leicht und in Essigäther sehr leicht löslich. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich den Sulfoharnstoff immer in zwei Formen¹⁶⁾, die auch einen etwas verschiedenen Schmelzpunkt aufweisen; da aber die getrennten Krystalle der beiden Formen bei weiterem Umkrystallisiren wiederum ähnliche Gemenge liefern, so giebt diese Erscheinung keinen Anlass, an der Einheitlichkeit der Base, gegen welche sonst keine Beobachtung sprach, zu zweifeln. Es entstanden matte, weisse Prismen und Nadeln und Blättchen vom Schmelzp. 117—118° und derbe, durchsichtige, zumcist vierseitige Tafeln vom Schmelzp. 125° bis 126°.

0,1754 g gaben 0,1575 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ S	
S	12,41	12,33

II. Basen mit einer Doppelbindung.

3. *A*⁴-Dimethylaminocyklohepten (*A*⁴-Methyltropen),



Das α -Methyltropidin nimmt bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung glatt zwei At. Wasserstoff auf und geht quantitativ in das *A*⁴-Dimethylaminocyklohepten über, dessen Constitution sich aus den Reactionen seines Bromids ergibt (vergl. darüber die III. Mittheilung). Das Reductionsproduct ist von jeglicher Beimengung des Ausgangsmaterials frei, das sich durch die empfindliche Tropilenreaction auch in

¹⁶⁾ Eine ähnliche Erscheinung beobachteten R. Willstätter und W. Müller bei dem Phenylsulfoharnstoff aus Tryptamin, welcher stets in zwei verschiedenen Formen, allerdings von gleichem Schmelzpunkt, erhalten wurde (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1212).

kleiner Menge nachweisen liesse, und andererseits geht die Reduction auch nicht über die Bildung der einfach ungesättigten Base hinaus. Diese lässt sich nämlich in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Brom geradezu titrieren, indem sie sich mit zwei At. Brom verbindet.

Das Δ^4 -Methyltropan wurde einerseits aus dem durch erschöpfende Methylierung von Tropidin gewonnenen α -Methyltropidin, andererseits aus den synthetischen Präparaten dargestellt und die Basen verschiedener Herkunft¹⁷⁾ genau verglichen, auch in Form ihrer Salze und Additionsproducte, ohne dass irgend eine Differenz zu Tage getreten wäre.

30 g α -Methyltropidin löst man in 150 g absolutem Alkohol und trägt in die an einem gut wirkenden Rückflusskühler siedende Flüssigkeit in rascher Folge 50 g Natrium ein, dessen Auflösung man, wenn die Reaction beginnt träge zu werden, durch allmählichen Zusatz von weiteren 350 g Alkohol befördert. Hierauf destillirt man den Alkohol und die Base mit Wasserdampf ab, neutralisirt das Uebergegangene mit Salzsäure und engt die Lösung auf ein kleines Volumen ein. Durch Eintragen von Stangenkali scheidet man dann die Base aus und hebt sie in der Hauptmenge einfach von der concentrirt alkalischen Lauge ab; Nachwaschen der Lauge und des Trocknsmittels mit Aether liefert noch eine kleine Restportion.

Nach dem Trocknen über Aetzkali destillirt das Δ^4 -Methyltropan fast vollständig bei 185—187° (Quecksilber im Dampf bis 120°; 720 mm Druck; Siedep. 189° corrigirt) ohne Zersetzung als farbloses, tropidinähnlich riechendes Oel (Hauptfraction 25 g) vom spec. Gew. $d_4^{14} = 0,8866$.

I. 0,2401 g gaben 0,6850 CO₂ und 0,2658 H₂O.

II. 0,1635 g „ 15,3 ccm Stickgas bei 19° und 723 mm Druck.

III. 0,2614 g „ 0,7466 CO₂ und 0,2873 H₂O.

¹⁷⁾ Bei den Analysen der Base und mehrerer Derivate soll das Präparat der ersterwähnten Herkunft mit a, das der zweitgenannten mit b bezeichnet werden.

	Berechnet für $C_9H_{17}N$	Gefunden ¹⁸⁾		
		I.	II.	III.
C	77,58	77,81	—	77,90
H	12,33	12,30	—	12,21
N	10,09	—	10,22	—

Die Base ist in kaltem Wasser recht schwer löslich, noch viel schwerer in heissem. In schwefelsaurer Lösung entfärbt sie Permanganat augenblicklich in grosser Menge. Sie giebt krystallinische Niederschläge mit Platinchlorid und Pikrinsäure, dagegen liefert Goldchlorid mit dem Δ^4 -Methyltropan oder mit der Lösung seines Chlorhydrats eine ölige Fällung, die auch bei längerem Stehen nicht krystallisirt, sondern sich langsam unter Abscheidung von Gold zersetzt.

Salze ¹⁹⁾ des Δ^4 -Dimethylaminocykloheptens.

Platinsalz, $(C_9H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in Salzsäure fällt sofort ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag von matt ziegelrother Farbe aus, der sich aus mikroskopischen Prismen zusammensetzt; die zuletzt langsam auskrystallisirenden Antheile bilden glänzende, hellrothe, sechsseitige Pyramiden. Das Platinat ist leicht in heissem (in 7,7—7,8 Theilen siedenden Wassers), schwer in kaltem Wasser löslich; beim Umkrystallisiren erhält man orangegelbe Prismen mit pyramidalen Endigung. Beim Kochen mit Alkohol löst sich sehr wenig von dem Salz und die fast farblose Lösung scheidet hellgelbe, vierseitige Täfelchen aus. Das Platinsalz ist frei von Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 178—179°.

¹⁸⁾ Für Bestimmung I und II diente Präparat a, für III wurde b angewandt.

¹⁹⁾ Der Vergleich und die Unterscheidung der isomeren Methyltropane (Δ^2 -, Δ^3 -, und Δ^4 -) und die Identificirung der auf mehreren Wegen und aus verschiedenartigem Ausgangsmaterial gewonnenen Präparate macht es erforderlich, die Salze dieser Basen möglichst eingehend zu beschreiben.

I. 0,3017 g gaben 0,0858 Pt.

II. 0,1598 g „ 0,0453 Pt.

Berechnet für		Gefunden ²⁰⁾	
$C_{18}H_{36}N_2Cl_3Pt$		I.	II.
Pt	28,32	28,44	28,35

Von dem Salz des Δ^2 -Dimethylaminoocykloheptens unterscheidet sich dieses Chloroplatinat durch seine Schwerlöslichkeit in kalter, verdünnter Salzsäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure löst es sich aber leicht auf und die Lösung giebt erst bei freiwilligem Verdunsten eine Ausscheidung (aus länglichen, sechseitigen Tafeln bestehend), in der nicht die ursprüngliche Substanz, sondern das Platinat des Salzsäureadditionsproductes vorliegt.

0,0760 g gaben 0,0198 Pt.

Berechnet für		Gefunden
$C_{18}H_{38}N_2Cl_3Pt$		
Pt	25,60	26,05

Höchst charakteristisch für das Platinsalz des Δ^4 -Methyltropans ist sein Verhalten bei längerem Erhitzen der Lösung: Kocht man es in wässriger oder verdünnt salzsaurer Lösung einige Zeit über der Flamme oder dampft man es wiederholt ab, so scheidet es sich aus der eingeeengten Flüssigkeit ölig ab, bei rascher wie ganz langsamer Abkühlung. Erwärmt man die Ausscheidung gelinde, so beginnen die Oeltropfen alsbald zu krystallisiren, ebenso bei längerem Stehen. Es bilden sich hauptsächlich dunkelorange-rothe, kuglige Gebilde, denen sich blassgelbliche, ebenfalls kuglige Aggregate beimengen. Das Umwandlungsproduct schmilzt niedriger (bei 155—160° unter Zersetzung) und weist einen höheren Platiningehalt auf (gefunden 30,41 und 30,55 pC.), es liefert nicht beim Aufnehmen mit Salzsäure das ursprüngliche Chloroplatinat zurück.

Pikrat, $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$. Mit Pikrinsäure entsteht auch in grosser Verdünnung eine starke Fällung, die aus feinen

²⁰⁾ Das Platinat für die Analyse I war aus dem Präparat a, für II aus b der Base dargestellt.

Prismen besteht. Das Pikrat löst sich in $7\text{--}7\frac{1}{2}$ Theilen siedenden Wassers, schon viel schwerer in warmem, sehr schwer in kaltem Wasser; aus der heissen Lösung krystallisirt es in sehr langen (es entstanden solche von 15 cm Länge), starren, pleochromatischen Nadeln von goldgelber Farbe. In Alkohol ist es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Schmelzpunkt $163\text{--}165^{\circ}$.

0,1828 g gaben 26,4 ccm Stickgas bei $19,5^{\circ}$ und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$	
N	15,25	15,58

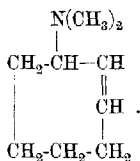
Jodmethylat, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Das Δ^4 -Methyltropan ist das am leichtesten zugängliche Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Cykloheptadien; man vereinigt es mit Jodmethyl und destillirt die aus dem quaternären Jodid mit Silberoxyd entstehende Ammoniumhydroxydlösung.

Das Jodmethylat ist in Wasser sehr leicht, in siedendem Aethylalkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich, leichter in Holzgeist, dagegen selbst in der Wärme sehr schwer in Aceton. Es krystallisirt in schönen, langen, gerade abgestumpften Prismen, die bei $226\text{--}227^{\circ}$ unter Gasentbindung schmelzen.

0,2301 g gaben 0,1916 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NJ}$	
J	45,13	44,99

4. Δ^2 -Dimethylaminocykloheptadien (Δ^2 -Methyltropan).



Zwei Entstehungsweisen dieser Base sind in der voranstehenden Abhandlung beschrieben worden, nämlich:

- 1) die Bildung bei der Einwirkung von Dimethylamin in Benzollösung auf Cykloheptenbromid;

- 2) die Entstehung aus dem Δ^2 -Aminocyklohepten durch erschöpfende Methylierung, und zwar bei der Destillation des Δ^2 -Cykloheptenyltrimethylammoniumhydroxyds.

Diesen Bildungsweisen ist nun noch eine dritte anzufügen, welche für die Constitution des Cykloheptadiens beweisend ist und die Identificirung des auf verschiedenen Wegen gewonnenen Kohlenwasserstoffes ermöglicht. Das Monohydrobromid des Cykloheptadiens reagirt mit Dimethylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur und liefert das Δ^2 -Methyltropan.

Der Versuch wurde in methylalkoholischer Lösung mit einer grösseren Menge Hydrobromid²¹⁾ ausgeführt, wobei in nicht unbeträchtlicher, aber für die Untersuchung nicht ausreichender Menge ein stickstoff- und bromfreies Oel entstand, wahrscheinlich der Methyläther des der Base entsprechenden Cykloheptenols. Glatter verlief bei späteren Versuchen, für welche verschiedenartige Präparate von Hydrotropiliden in kleinen Mengen zur Verfügung standen, die Einwirkung des Amins in Benzollösung; in letzterem Falle betrug die Ausbeute an destillirter Base etwa 90 pC., unter den erstangeführten Bedingungen nur 66 pC. der berechneten Menge.

Das Hydrobromid wurde mit einer 30 procentigen methylalkoholischen Lösung von Dimethylamin, welche drei Mol. der Base enthielt, versetzt; die Flüssigkeit, die sich in einem gut verschlossenen starkwandigen Kölbchen befand, erwärmte sich bald stark und wurde mit Eiswasser gekühlt. Nach dem Stehen über Nacht wurde die gelb gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, angesäuert und von den stickstofffreien Nebenproducten durch wiederholtes Ausäthern befreit; dann isolirte man die Base in der üblichen Weise und destillirte sie nach dem Trocknen mit Aetzbaryt über metallischem Natrium.

²¹⁾ Das Ausgangsmaterial war Cykloheptadien aus Δ^4 -Methyltropan bei diesem ersten Versuche, bei späteren Wiederholungen aber sowohl der Kohlenwasserstoff aus Suberon wie auch Hydrotropiliden aus Tropan, also aus Δ^3 -Methyltropan.

Das Methyltropan destillirte bei 183—184° (Thermometer im Dampf bis 75°; 723 mm Druck; Siedep. 188° corrigirt) als schwach gelblich gefärbtes Oel, es zeigte den eigenthümlichen, stechenden und widerlich basischen Geruch und die übrigen Merkmale des beschriebenen Δ^2 -Amins.

0,1805 g gaben 0,5139 CO₂ und 0,2001 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₇ N	
C	77,58	77,65
H	12,33	12,32

Mit Goldchlorwasserstoffsäure liefert die Base einen dottergelben, krystallinischen Niederschlag, der sich in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löst und in feinen, glänzenden Blättchen krystallisirt. Schmelzp. 93—95°.

Die sichere Identificirung des Δ^2 -Methyltropans gelang durch die Untersuchung des Platinats und des Jodmethylats.

Platinsalz, (C₉H₁₇N.HCl)₂PtCl₄. In siedendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslicher Niederschlag, der aus der warmen Lösung in schön ausgebildeten, orangerothern, spitz endigenden Prismen und in spiessähnlichen Formen krystallisirt. Das Chloroplatinat zeigt die charakteristische Leichtlöslichkeit in Salzsäure; es ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 177—178°.

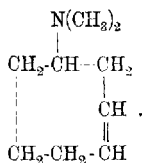
0,2093 g gaben 0,0592 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ PtCl ₆	
Pt	28,32	28,28

Jodmethylat, C₇H₁₁(CH₃)₃NJ. Auf Zusatz von Jodmethyl zur Lösung der Base in Aceton krystallisirt rasch das Ammoniumjodid in schönen vierseitigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 162—163° (Zersetzung) aus; es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

0,2090 g gaben 0,1735 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₂₀ NJ	
J	45,13	44,85

5. *Δ³-Dimethylaminocykloheptadien (Δ³-Methyltropan),*

Mittelst dreier verschiedener Reactionen ist ein drittes Methyltropan erhalten worden, das sich von den beschriebenen Δ^2 - und Δ^4 -Basen bestimmt unterscheidet; von der letzteren am deutlichsten durch die stark abweichenden Eigenschaften des Platinats und Aurats, von dem Δ^2 -Methyltropan dagegen durch das ganze Verhalten der Salzsäure- und Bromadditionsproducte, welche im Gegensatze zu denen des Δ^2 -Amins sich leicht in Ammoniumverbindungen der Tropanreihe umwandeln.

Die Umwandlungen dieser Anlagerungsproducte, welche in der III. Mittheilung besprochen werden, lassen auch Unterschiede erkennen von den Derivaten des Δ^4 -Methyltropans und stehen im Einklang mit der allein übrig bleibenden Annahme für die Constitution des dritten Isomeren: die Doppelbindung befindet sich an der dritten Stelle vom stickstofftragenden Kohlenstoffatom an gerechnet.

Uebrigens hat die Untersuchung dieser Additionsproducte Zweifel an der Einheitlichkeit der Δ^3 -Base erweckt, welche ich bereits in einer vorläufigen Mittheilung²²⁾ ausgedrückt habe. In der That zeigen die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Präparate Differenzen. Wenn ich nun auch für einige bei dem Bromid angestellten Beobachtungen keine ganz befriedigende Erklärung geben kann, so habe ich immerhin aus dem gründlichen Studium der Salze dieses Δ^3 -Amins die feste Ueberzeugung gewonnen, dass bei einer von den drei Darstellungen, nämlich nach dem dritten Verfahren eine ganz reine Verbindung entsteht. Andererseits gelang es mit vieler Mühe, in dem nach der einfachsten Methode (erstes Verfahren)

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 138.

gewonnenen Δ^3 -Methyltropan eine bestimmte Verunreinigung zu erkennen, und zwar durch eine kleine Menge Tropan, während sich in dem nach dem zweiten Verfahren gewonnenen Präparat eine Beimengung der Δ^4 -Base nachweisen lässt.

Es sollen nun die zu dem Δ^3 -Dimethylaminocykloheptadien führenden Wege beschrieben und die dabei beobachteten Abweichungen hervorgehoben werden.

a. Darstellung durch erschöpfende Methylierung von Tropan.

Ueber die Methylierung von Hydrotropidin und das dabei entstehende Analogon des Dimethylpiperidins habe ich vor einigen Jahren berichtet und auch die Salze des „Methylhydrotropidins“ beschrieben²³⁾. Ich habe diese Base und ihre Derivate vergleichsweise nochmals untersucht und möchte die früheren Angaben nur hinsichtlich der Reinheit des Präparates ergänzen.

Das Pikrat²⁴⁾ erweist sich bei mikroskopischer Betrachtung auch nach wiederholtem Umkrystallisiren als nicht völlig homogen; man bemerkt hauptsächlich dünne, lange Blätter, auf welchen kleine, scharf ausgebildete, dreiseitige Prismen in freilich relativ recht geringer Menge sitzen.

Um die Verunreinigung der Δ^3 -Base zu identificiren, wurden 2,5 g derselben in das Platindoppelsalz übergeführt.

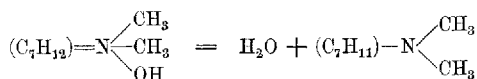
Dieses erlitt bei längerem Kochen mit Wasser keine Veränderung, enthielt demnach nicht das Platinat der Δ^4 -Base in nachweisbarer Menge. Die ganze Menge des Platinats unterwarf ich der fractionirten Krystallisation; ich zerlegte es zunächst in zehn Fractionen, von denen die letzte, welche auch die reichlichste war, als die leichtest lösliche weiter verarbeitet wurde (1 g). Sämmtliche Fractionen zeigten übrigens fast übereinstimmend den Schmelz- und Zersetzungsp. 191—193°. Die zehnte Fraction wurde für sich ferner fractionirt krystallisirt

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 721.

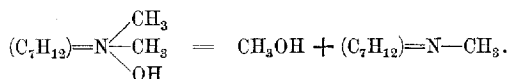
²⁴⁾ Es sei hier nochmals auf einen schon mitgetheilten Druckfehler bei der Beschreibung des Pikrats, loc. cit. Seite 726, hingewiesen; liess Schmelzp. 155° statt 115°.

und lieferte fünf neue Fractionen, von welchen die letzte (die Laugenportion) weiter verwendet wurde; sie wurde 13 Mal umkrystallisirt, stets unter Verwerfung der zuerst abgeschiedenen Antheile. Dabei war aus dem schwerlöslichen, orangegelben bis ziegelrothen Salze nun schliesslich fast 0,02 g eines dunkler gefärbten, in kaltem Wasser beträchtlich leichter löslichen Platinats erhalten worden, das eine so frappante Aehnlichkeit mit dem Tropanplatinat aufwies, dass an der Identität nicht gezweifelt werden kann. Diese 29. Fraction zeigte nämlich die für das Tropansalz²⁵⁾ so charakteristische Dimorphieerscheinung, die sich dann beliebig oft wiederholen liess: die concentrirte heisse Lösung schied lange Prismen und Nadeln aus, die beim Erkalten der Flüssigkeit fast plötzlich in kleine, dunkler gefärbte Täfelchen zerfielen.

Es ist daraus zu schliessen, dass bei dem Zerfall des Tropanmethyllammoniumhydroxyds, der übrigens erst bei starker Concentration eintritt, neben der Hauptreaction:



in untergeordnetem Maasse die Rückbildung von Tropan aus der Ammoniumbase einherläuft; diese Nebenreaction ist durch folgende Gleichung auszudrücken:



Diese Nebenreaction entspricht der Rückbildung tertiärer Base, die in der späteren Phase der erschöpfenden Methylierung neben der überwiegend stattfindenden Kohlenwasserstoffspaltung allgemein beobachtet wird, da es eben sehr viel leichter ist, die tertiäre Base neben dem Kohlenwasserstoff aufzufinden.

Die Beobachtung des Auftretens von Tropan scheint insofern von Bedeutung zu sein, als sie auf die Möglichkeit des

²⁵⁾ R. Willstätter und F. Igler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1175.

Vorkommens der tertiären cyclischen Basen in den ungesättigten Spaltungsbasen vom Typus des Dimethylpiperidins hinweist.

Einen zweiten derartigen Fall, den ich neuerdings genauer beobachten konnte, möchte ich hier erwähnen.

ψ -Tropin liefert bei erschöpfender Methylierung ψ -Methyltropin, das in der IV. Mittheilung beschrieben wird. Bei Verarbeitung von 32 g ψ -Tropin erhielt ich einen Vorlauf, welcher bei wiederholter Destillation ungefähr beim Siedepunkt des Ausgangsmaterials überging (circa 1 g). Daraus wurde durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid in Benzollösung das Benzoylderivat dargestellt; dasselbe erwies sich als ein Gemenge, aus welchem sich mit Bromwasserstoffsäure das charakteristische, recht schwer lösliche Hydrobromid des Benzoyl- ψ -tropeins²⁶⁾ abscheiden liess (0,6 g). Das zur Identificirung noch aus diesem gewonnene Chlorhydrat bildete durchsichtige Täfelchen von rhombenförmigem Umriss, die bei 268° unter Zersetzung schmolzen.

0,1729 g gaben 0,0871 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{19}NO_3.HCl$	
Cl	12,61	12,40

Es lag mithin das Benzoylderivat von regenerirtem ψ -Tropin vor.

b. Bildung durch Reduction von Methyltropin.

Während α -Methyltropidin durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung reines Δ^4 -Methyltropan liefert, erhält man bei derselben Behandlung von Methyltropin neben unverändertem Ausgangsmaterial die stellungisomere (Δ^3)-Base.

20 g Methyltropin wurden in 100 g absoluten Alkohols gelöst und in die siedende Lösung 30 g Natrium in kleinen Stücken rasch eingetragen; die Auflösung des Metalls, welche wohl in Folge der Wasserabspaltung sehr lebhaft stattfindet, wird durch portionenweises Zufügen von 170 g Alkohol zu

²⁶⁾ Vergl. C. Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2336.

Ende geführt; dann destillirt man Alkohol und Base mit Wasserdampf über und engt das neutralisirte Destillat ein. Die wie üblich isolirte Base erwies sich bei der Destillation als ein Gemenge von niedrig siedender, leichtflüssiger Base, welche sauerstofffrei ist, und von hochsiedendem, syrupösem Alkamin. Am besten lässt sich die Trennung beider durch kurz dauernde Destillation mit Wasserdampf aus verdünnter wässriger Lösung, welche kein Aetzkali enthält, bewerkstelligen.

Auf diese Weise erhielt ich 6,4 g Methyltropan, welche bei 185—188° (uncorrigirt) als farbloses, leicht flüssiges Oel von narkotischem Geruche destillirte. Sie war in Wasser schwer löslich und gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung unbeständig.

0,1793 g gaben 0,5118 CO₂ und 0,1980 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₇ N	Gefunden
C	77,58	77,85
H	12,33	12,27

Die Eigenschaften des Platinats und Aurats zeigen, dass hier nicht die wohlcharakterisirte Δ^4 -Base vorliegt; wohl aber verräth sich eine kleine Beimengung derselben bei der genaueren Untersuchung des Platinsalzes. Immerhin folgt aus der Bildung dieses neuen Reductionsproductes, dass nicht etwa Methyltropan zuerst in der Natriumalkoholatlösung Wasser abspaltet und dann reducirt wird; bei einem Versuche mehrstündigen Erhitzens des Alkamins mit der Auflösung von Natrium in Alkohol wurde es in der That unverändert wiedergewonnen.

Das *Platinatz*, (C₉H₁₇N.HCl)₂PtCl₄, ist ein sofort ausfallender Niederschlag von orangerothen Nadeln und Prismen, der sich aus Wasser, worin er in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist, gut umkrystallisiren lässt. Das Platinat ist in Salzsäure schwer löslich, beim wiederholten Abdunsten oder längerem Kochen mit Wasser bilden sich ebenso wie dies bei dem Salz des Δ^4 -Methyltropans beobachtet wurde,

Oeltropfen, dann dunkelrothe, kuglige Aggregate mit hellgelben Beimengungen — indessen nur in geringer Menge, welche auf eine Beimengung hinweist, während der grössere Theil unverändert auskrystallisirt.

0,2512 g gaben 0,0712 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{36}N_2Cl_6Pt$	
Pt	28,32	28,34

Das *Goldsalz*, $C_9H_{17}N.HCl.AuCl_3$, bildete eine im ersten Augenblick ölige, rasch krystallisirende Fällung, welche dann aus dottergelben, krystallinischen Flocken bestand; das Aurat ist in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, viel leichter löslich in Alkohol. Der Schmelzpunkt war unscharf bei $65-66^\circ$, beträchtlich niedriger als bei dem aus dem reinsten Präparate von Δ^3 -Base dargestellten Chloraurat.

0,2301 g gaben 0,0946 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{18}NCl_4Au$	
Au	41,15	41,11

c. Darstellung durch Reduction von Bromtropanmethylammoniumbromid.

Die dritte Methode zur Gewinnung von Δ^3 -Dimethylaminocyklohepten ist bei weitem die umständlichste, aber sie führt zu der reinen Base; sie besteht in der Reduction von Bromtropanbrommethylat, welches sich aus dem Bromid des Δ^4 -Methyltropans durch Umlagerung (durch intramolekulare Alkylierung, vergl. Mittheilung III) bildet.

5 g Bromammoniumsalz werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Zinkgranalien versetzt und zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; dann macht man die Flüssigkeit stark alkalisch, destillirt die Base mit Wasserdampf ab und engt das mit Salzsäure genau neutralisirte Destillat stark ein. Durch Sättigen der concentrirten Lösung mit Aetzkali und Abheben oder bei der geringen Menge besser durch

Ausäthern wird die Base isolirt. Die reine Hauptfraction betrug nur wenig mehr als 1 g.

Die meisten anderen Reductionsmittel wirken ebenso auf das Ammoniumbromid ein, ähnlich wie bei der analogen Rückbildung des Dimethylpiperidins aus reinem Brom- und Jodadditionsproduct²⁷⁾. So reducirt z. B. Natriumamalgam das Bromid sehr rasch im nämlichen Sinne.

Auch das aus der Δ^3 -Base selbst bei der Bromaddition entstehende Bromtropanmethyllummoniumbromid liefert bei der Reduction die Δ^3 -Base zurück.

Das Δ^3 -Methyltropan wurde über Baryumoxyd getrocknet und zur Befreiung von den letzten Spuren Wasser zweimal über metallischem Natrium destillirt; der Siedepunkt ist von dem der Isomeren kaum verschieden, er wurde mit einer allerdings geringen Substanzmenge bei 188° (corrigirt) gefunden; zur Ermittlung des specifischen Gewichts diente die frisch destillierte Base; $d_4^{14} = 0,8899$.

0,1688 g gaben 0,4822 CO₂ und 0,1876 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₇ N	
C	77,58	77,91
H	12,33	12,35

Die Base ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen stark. Sie entfärbt in schwefelsaurer Lösung Kaliumpermanganat und in bromwasserstoffsaurer Brom sofort.

Von den Salzen ist das Platinat besonders zur Identificirung geeignet.

Salze des Δ^3 -Dimethylaminocycloheptens (der Darstellung c).

Das *Platinsalz*, (C₉H₁₇NHCl)₂PtCl₄, bildet einen aus mikroskopischen Prismen bestehenden, reichlichen Niederschlag von ziegelrother Farbe. Das Salz ist in siedendem Wasser ziemlich leicht, aber schon in Wasser von 95—90° viel schwerer

²⁷⁾ R. Willstätter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 365.

und in kaltem sehr schwer löslich, noch etwas schwerer als das Platinat der A^4 -Base. Von dem letzteren unterscheidet es sich ganz sicher dadurch, dass es bei häufigem Eindunsten oder Abkochen der wässrigen Lösung und auch bei stundenlangem Erhitzen unter Rückfluss ganz unverändert bleibt. Zum Unterschiede von dem Salz des A^3 -Methyltropans ist das Chloroplatinat auch in Salzsäure schwer löslich.

Beim Umkrystallisiren erhält man bis zur letzten Laugenportion lauter gleichartige und einheitliche Krystallisationen von schönen, luftbeständigen und krystallwasserfreien Prismen, Schmelzp. $191-192^{\circ}$ unter Zersetzung.

0,2267 g gaben 0,0639 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{26}N_2Cl_6Pt$	
Pt	28,32	28,19

Goldsalz, $C_9H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Ein goldgelber, krystallinischer Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser schmilzt und ziemlich leicht Gold abscheidet. Das Aurat ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem auch noch schwer, dagegen wesentlich leichter in Alkohol²⁸⁾ löslich; aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheidet Wasser das Salz in sternförmigen Aggregaten zugespitzter Prismen ab, welche für die Analyse rasch isolirt wurden. Der Schmelzpunkt dieser Krystallisation lag bei $77,5-78,5^{\circ}$ (bald darauf tritt Zersetzung ein), doch erlaubte mir die kleine Menge des empfindlichen Präparates nicht, dasselbe weiter zur Schmelzpunktsconstanz umzukrystallisiren.

0,1480 g gaben 0,0612 Au.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{18}NCl_4Au$	
Au	41,15	41,35

²⁸⁾ Die Angabe bei dem Aurat des Methyltropans aus Tropan (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 726) bezog sich auf das getrocknete Salz („in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich“); viel leichter als in trockenem Zustande ist das Goldsalz im frisch gefällten löslich.

Das *Pikrat*, $C_9H_{17}N.C_6H_3O_7N_3$, stellt eine schön gelbe, flockige Fällung dar, die in Wasser in der Kälte sehr schwer, in der Siedehitze noch ziemlich schwer löslich ist. Beim Umkrystallisiren scheidet die warme Lösung gleichartige, glänzende, lange Nadeln aus, welche bei circa $157-158^0$, kurz vorher erweichend, schmelzen.

0,1377 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 10^0 und 725 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{20}O_7N_4$	
N	15,25	15,42

Das *Chlorhydrat* ist in Wasser spielend leicht löslich und hinterbleibt beim Eindunsten als Syrup, der sich in ein Aggregat farbloser, mikroskopischer Nadeln und Blättchen umwandelt; es ist hygroskopisch.

Jodmethylat, $C_9H_{17}N.CH_3J$. Aus Aethylalkohol, worin es sich heiss sehr leicht, kalt ziemlich beträchtlich löst, krystallisiert das Jodmethylat in farblosen Nadeln, Schmelzpunkt je nach dem Erhitzen bei $236-240^0$ unter Zersetzung. In Aceton ist das Ammoniumjodid in der Wärme schwer löslich, aber immerhin leichter als das Derivat der Δ^4 -Base; beim Erkalten krystallisiert nur ein Theil aus, hauptsächlich in sehr langen Nadeln.

0,1683 g gaben 0,1399 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{20}NJ$	
J	45,13	44,91

Um die Unterscheidung der drei beschriebenen stellungs-isomeren Methyltropane zu erleichtern, gebe ich in der beifolgenden Tabelle eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der Basen, ihrer Salze und Additionsproducte²⁹⁾.

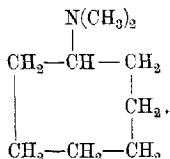
²⁹⁾ Das Experimentelle über die Additionsproducte des Δ^4 - und Δ^3 -Methyltropans enthält die nachstehende Abhandlung.

	Δ^2 -Dimethyl-aminocyclohepten	Δ^3 -Dimethyl-aminocyclohepten	Δ^4 -Dimethyl-aminocyclohepten
Constitutionsformel	$ \begin{array}{c} \text{N(CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{N(CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{N(CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} \end{array} $
Bildungen	1) aus Cycloheptenbromid mit Dimethylamin, 2) durch Alkylierung von Δ^2 -Cycloheptenylamin, dem Producte der Einwirkung von Hypobromit auf Δ^2 -Cycloheptencarbonsäureamid, 3) aus dem Monohydrobromid des Cycloheptadiäns verschiedener Herkunft	1) durch erschöpfende Methylierung von Tropan, 2) durch Reduction von Methyltropin mit Natrium und Alkohol, 3) durch Reduction von Bromtropanbrommethyleat	durch Reduction von α -Methyltropidin mit Natrium und Alkohol
Siedep. (corr.)	188°	188—189°	189°
Spec. Gew. d $\frac{14}{4}$	0,8842	0,8899	0,8866
Chloroplatinat	Schmelzp. (Zers.) 177—178°. In Salzsäure sehr leicht löslich. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert	Schmelzp. (Zers.) 191—192°. In Salzsäure schwer löslich. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert	Schmelzp. (Zers.) 178—179°. In Salzsäure schwer löslich. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt
Chloraurat	krystallinischer Niederschlag, bei 94—95° schmelzend	rasch krystallisierende Fällung, bei ca. 79° schmelzend	ölige Fällung, nicht krystallisierend

	Δ^2 -Dimethylaminocyclohepten	Δ^3 -Dimethylaminocyclohepten	Δ^4 -Dimethylaminocyclohepten
Pikrat	sehr schwer lösl. Nadeln vom Schmelzp. 162° bis 163°	sehr schwer lösl. Nadeln vom Schmelzpunkt circa $157-158^\circ$	sehr schwer lösl. Nadeln vom Schmelzp. 163° bis 165°
Jodmethylat	vierseitige Täfelchen vom Schmelzp. $162-163^\circ$	Nadeln vom Schmelzp. 236° bis 240°	Prismen vom Schmelzp. 226° bis 227°
Chlorwasserstoffadditionsproduct	giebt ein krystallinisches Aurat	giebt ein krystallinisches Aurat	giebt ein öliges Aurat
	nicht isomerisierbar	lagert sich um in Tropanchlor-methylat	wandelt sich um in Tropanchlor-methylat
Bromadditionsproduct	Das Bromid ist nicht umwandlungsfähig in ein Ammoniumsalz	Das Bromid verwandelt sich in ein Bromtropanbrom-methylat, das durch Abspaltung von Bromwasserstoff unreines Tropidinmethyllummoniumsalz liefert	Das Bromid verwandelt sich in ein reines Bromtropanbrommethylat, das durch Bromwasserstoffabspaltung <i>homogenes</i> Tropidinmethyllummoniumsalz liefert.

III. Die gesättigte Base.

6. Dimethylaminocycloheptan,



Als Grundlage für die Synthese von α -Methyltropidin und Δ^4 -Methyltropan diente der Nachweis, dass diese Basen den Kohlenstoffsiebenring des Tropans noch enthalten. Durch Reduction des Δ^4 -Dimethylaminocycloheptens zur gesättigten Base und Identificirung mit dem bei der Methylierung von Suberyl-

amin entstehenden tertiären Amin wurde der Beweis dafür erbracht.

Das Δ^4 -Methyltropan, welches ja selbst durch Reduction der doppelt ungesättigten Base mit Natrium und Alkohol entsteht, liess sich nicht direct weiter reduciren; statt dessen führt die Addition von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung und Reduction der Hydrochlorbase mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure zu der um zwei At. Wasserstoff reicheren cyclischen Base.

10 g Δ^4 -Methyltropan wurden in 50 g concentrirter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit unter Kühlung durch Eiskochsalzmischung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die Lösung stand acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossenen Gefässe; dann machte ich sie mit der grössten Vorsicht unter starker Kühlung alkalisch und extrahirte sie rasch mit abgekühltem Aether. Der ätherischen Lösung aber wurde die Hydrochlorbase sofort wieder entzogen durch Ausschütteln mit 50 g abgekühlter verdünnter Jodwasserstoffsäure; die vom Aether getrennte saure Lösung befreite ich mittelst eines Luftstromes von dem letzten Reste Aether und sättigte sie unter Kühlung mit gasförmigem Jodwasserstoff³⁰⁾. Darauf blieb die Flüssigkeit unter genügend häufig erneuerter Eiskühlung abermals zwei Tage stehen und wurde dann mit 25 g Zinkstaub in ganz kleinen Portionen während mehrerer Stunden unter beständigem Kühlen und Rühren mit der Turbine versetzt; dabei stieg die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° und es fand eine ruhige Einwirkung des Zinkstaubs statt. Zur Beendigung der Reduction brachte ich die Flüssigkeit unter fernerem Rühren zuerst eine Stunde in ein gelinde erwärmtes,

³⁰⁾ Reducirt man alsbald die mit Jodwasserstoff gesättigte Lösung, so ist die Ausbeute an gesättigtem Reductionsproducte nicht unbeträchtlich schlechter. Sehr wahrscheinlich aber wird sich der geschilderte Process vereinfachen lassen durch Anlagerung von Jodwasserstoff (statt des Chlorwasserstoffes) und Reduction mit Zinkstaub in der jodwasserstoffsäuren Lösung.

dann in das siedende Wasserbad, bis aller Zinkstaub gelöst und nur farbloses Jodzinkdoppelsalz ausgeschieden war. Die Base isolirte ich nun durch Versetzen der Flüssigkeit mit überschüssigem Alkali und Destillation mit Wasserdampf; da aber eine Probe des Reactionsproductes in schwefelsaurer Lösung eine nicht unbeträchtliche Menge Permanganat entfärbte, wurde das ganze Destillat mit einem grossen Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Permanganat bis zum dauernden Stehenbleiben der rothen Farbe versetzt. Abermals wurde die Base aus der Flüssigkeit durch Zufügen von viel Alkali und Destillation mit Wasserdampf entfernt, das mit Salzsäure angesäuerte Destillat eingeengt, mit Stangenkali versetzt und das ölig abgeschiedene Amin im Tropftrichter abgehoben. Die Ausbeute an der mit Baryumoxyd getrockneten Base betrug 5,5 g; sie wurde über Natrium destillirt und ging constant über bei 186° (Thermometer im Dampf bis 80°; 720 mm Druck; Siedep. 190°, corrigirt) als farbloses, narkotisch riechendes Oel vom spec. Gew. $d_4^{14} = 0,868$.

0,1916 g gaben 0,5380 CO₂ und 0,2316 H₂O.

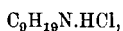
	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₃ N	
C	76,47	76,58
H	13,59	13,55

Die Base besitzt also die Zusammensetzung des Dimethylaminocykloheptans und sie stimmt auch in ihren Eigenschaften und namentlich in den Merkmalen ihrer Salze und des Jodmethylats durchaus überein mit dem in der vorausgehenden Abhandlung beschriebenen Producte der Methylierung von Cykloheptanamin.

Gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ist das Amin völlig beständig.

Es löst in der Kälte nur wenig Wasser auf, noch viel weniger in der Hitze und es ist in Wasser fast unlöslich.

Das Chlorhydrat des Dimethylaminocykloheptans,



bleibt beim Eindunsten der wässrigen Lösung in weissen Krystallnadeln zurück; es zerfliesst an der Luft rasch und ist in Wasser spielend leicht, auch in Alkohol leicht löslich. Nur aus concentrirter alkoholischer Lösung liess es sich durch wasserfreien Aether ausfällen und zwar in Form farbloser Krystallblättchen und dünner, rechteckiger und trapezförmiger Täfelchen.

0,1252 g gaben 0,1005 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCl}$	
Cl	19,95	19,86

Mit Goldchlorid giebt die Lösung des Chlorhydrats einen im ersten Augenblick öligen Niederschlag, der sich rasch in krystallinische Flocken verwandelt. Das Aurat schmilzt beim Erwärmen mit Wasser und löst sich ziemlich schwer in heissem Wasser, äusserst schwer in kaltem; es krystallisirt aus der warmen Lösung in glänzenden Blättchen.

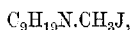
Mit Pikrinsäure giebt selbst eine verdünnte Lösung des Chlorhydrats momentan einen krystallinischen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser leicht löst und daraus in federartig gruppirten, matten, langen Nadeln krystallisirt.

Platinsalz, $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}.\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Mit Platinchlorid entsteht ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag; das Platinat löst sich in Wasser in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer, leichter in Salzsäure. Aus der Lösung in heissem Wasser krystallisirt es in orangeröthen Blättern und Täfelchen, welche unter dem Mikroskope die Flächen einer abgestumpften Pyramide erkennen lassen. Es ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Zersetzung zwischen 190° und 193° .

0,1201 g gaben 0,0340 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Pt}$	
Pt	28,16	28,31

Das Jodmethylat des Dimethylaminocykloheptans,



bildete glänzende, farblose Prismen, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich waren und gegen 260° (unter Zersetzung) schmolzen.

0,2387 g gaben 0,1966 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{NJ}$	
J	44,81	44,50

Abbau der gesättigten Base zum Cyklohepten (C_7H_{12}) und Suberon.

Das beschriebene Jodmethylat lieferte beim Behandeln mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd die Lösung des Cykloheptyltrimethylammoniumhydroxyds, das bei der Destillation in Trimethylamin und ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfiel. Derselbe destillierte über Natrium bei $114\text{--}115^\circ$ (corrigirt) und stimmte mit dem von Markownikoff³¹⁾ beschriebenen *Cyklohepten* (vom Siedep. $114,5\text{--}115^\circ$, Thermometer im Dampf) überein.

0,1801 g gaben 0,5756 CO_2 und 0,2031 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	C_7H_{12}	
C	87,39	87,16
H	12,61	12,64

Nur eine kleine Menge Kohlenwasserstoff (0,85 g) stand mir für die Ueberführung in Suberon zur Verfügung und ich musste auf die Analyse des Ketons und seiner Derivate verzichten; indessen schien mir die Identität aus den Eigenschaften des Semicarbazons und der Benzylidenverbindung zur Genüge hervorzugehen.

Das Cyklohepten wandelte sich beim Digeriren mit Eisessig-Jodwasserstoff in Suberyljodid um, welches ich mit Silberacetat behandelte; die ungereinigte Acetylverbindung wurde

³¹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **49**, 429.

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

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

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

III. Synthese des Tropans und Tropicidins;

von *Richard Willstätter*.

Allgemeiner Theil.

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

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

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

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