

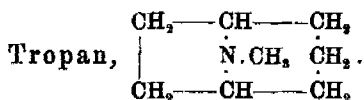
^{*)} Ber. 25, 3069 (1892).

stanten festgestellt und die Ursache hierfür in dem eigenartigen Bau dieser Substanzen gesucht hat.

Um hier Sicherheit zu schaffen und spektrochemische Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiet zu ermöglichen, war zunächst zu untersuchen, ob Abkömmlinge des Tropans regelmäßig niedrigeres Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, als nach den spektrochemischen Regeln zu erwarten ist, und vielleicht auch bei verwandten Systemen, wie beispielsweise bei den Angehörigen der Granatanin-Gruppe, die gleiche Erscheinung auftritt. Andererseits war zu prüfen, ob die Substanzen, aus deren Ringsystemen sich die Moleküle der Tropanderivate zusammensetzen, d. h. die Pyrrolidine und Piperidine und deren N-Methylderivate, im Gegensatz zu jenen Körpern stets optisch normal sind. Endlich war festzustellen, welchen Einfluß der Ersatz der Gruppe $>N.CH_3$ durch ein anderes Radikal, z. B. ein *gem.* Dimethyl $>C(CH_3)_2$, auf die optischen Eigenschaften solcher polycyclischer Verbindungen ausübt. Hier boten sich die Abkömmlinge des Camphers als die nächstliegenden Vergleichsobjekte dar.

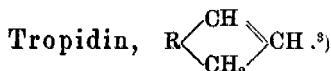
Ein Teil des zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragen erforderlichen Materials konnte der Literatur, namentlich den Untersuchungen von Eykman, entnommen werden, jedoch waren in manchen Fällen Kontrollbestimmungen wünschenswert. Für die eigenen Untersuchungen wurden mir kostbare Präparate von den Herren Gadamer und Willstätter, sowie von den Firmen E. Merck und Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt, wofür ich meinen wärmsten Dank sage. Ebenso danke ich Frä. Dr. Lechner und Herrn Dr. Krollpfeiffer aufrichtig für ihre Unterstützung bei der Darstellung weiterer Präparate und bei der Bestimmung von Dichten und Brechungsindizes bei hoher Temperatur.

Präparate.

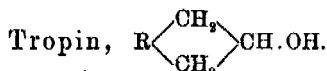


Die eine der untersuchten Proben war in der Merckschen Fabrik frisch bereitet worden und erwies sich als sehr rein,

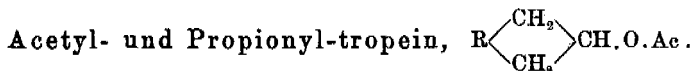
denn die Kontrollbestimmungen der nochmals über Natrium destillierten Substanz stimmten fast vollkommen mit denen an der ursprünglichen Probe überein. Fast die gleichen Werte lieferte auch ein Präparat, das Herr Alsfield im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut dargestellt hatte. Beide Proben waren frei von ungesättigter Substanz. Ihre Dichte war $d_4^{20} = 0,931$ und $0,932^1$, was befriedigend mit der früheren Beobachtung von Willstätter²⁾ stimmt, aus der sich $d_4^{20} = 0,930$ berechnet.



Auch von dieser Verbindung kamen frische Präparate von E. Merck und Herrn Alsfield zur Untersuchung, deren Konstanten fast identisch waren. Die Dichte beider Proben: $d_4^{20} = 0,953$ und $0,952$ war etwas höher als der seinerzeit von Eykman⁴⁾ gefundene Wert $0,946$.



Der an einem reinen Präparat von E. Merck für die Dichte gefundene Wert $d_4^{99,5} = 1,0164$ stimmt vortrefflich mit Eykmans Bestimmung $d_4^{76} = 1,0392$ überein, denn wenn man diesen Wert auf $99,5^\circ$ umrechnet, erhält man $d_4^{99,5} = 1,016$. Dagegen weichen die Bestimmungen der Indizes etwas voneinander ab, denn aus den Eykmanschen Beobachtungen ergibt sich beispielsweise $n_D^{99,5} = 1,4760$, statt $1,4792$.



Beide Ester, die von Herrn Alsfield dargestellt wurden, sind Öle und konnten daher bei Zimmertemperatur unter-

¹⁾ Alle neuen Dichteangaben sind auf den luftleeren Raum bezogen.

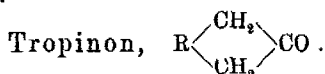
²⁾ Ann. Chem. 317, 326 (1901).

³⁾ Der Raumerparnis halber wird in den Formeln der Tropan-

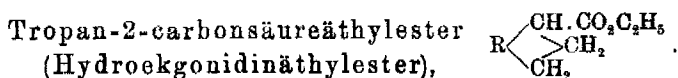
derivate die Molekülhälfte $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ | \quad \quad \quad \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \end{array}$ mit R bezeichnet.

⁴⁾ Ber. 25, 3073 (1892).

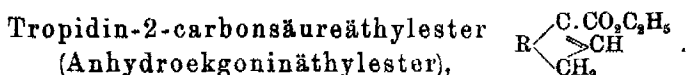
sucht werden. Herr Alsfeld wird diese Körper an anderer Stelle beschreiben.



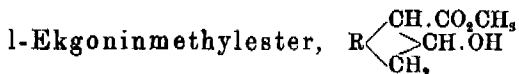
Ein Präparat von E. Merck wurde im Wasserstoffstrom destilliert und ging konstant bei 218—218,5° über. Obwohl das Tropinon schon bei 41° schmilzt, untersuchte man die Substanz im strömenden Wasserdampf, da auch andere Tropinonabkömmlinge auf etwa 100° erhitzt werden mußten, und im allgemeinen Indizes und Dichte sich unter diesen Bedingungen rascher und leichter bestimmen lassen als bei Temperaturen zwischen etwa 50—90°.



Von dieser Verbindung kamen zwei Präparate zur Untersuchung, die von Herrn K. John im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut hergestellt worden waren. Die Proben siedeten unter 15 mm Druck bei 137—139° und lieferten fast identische Werte. Auch Kontrollbestimmungen, die später mit einem Merckschen Präparat ausgeführt wurden, fielen ganz ähnlich aus.



Auch von dieser Substanz standen zwei Präparate von Herrn John zur Verfügung, die einmal im ursprünglichen Zustande und ein zweites Mal nach erneuter Destillation im Vakuum untersucht wurden. Sämtliche Beobachtungsreihen stimmten gut überein. Die Siedepunkte der verschiedenen Proben entsprachen den Literaturangaben; beispielsweise wurde Siedep.₁₃ = 137—138° gefunden.



Das von der Firma E. Merck gelieferte Präparat war ein gelbes Öl, dessen Färbung so stark war, daß nur n_D und n_D bestimmt werden konnten. Von dem Versuch einer Destillation

im Vakuum wurde auf sachverständigen Rat wegen der großen Empfindlichkeit der Substanz abgesehen.

Tropinon-2-carbonsäureäthylester, $R \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \text{CO}$.

Obwohl das Präparat, das gleichfalls von E. Merck stammte, etwas bräunlich gefärbt war, konnte in diesem Falle noch H_β gemessen werden. Die Bestimmungen wurden rasch unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt, da das Öl begierig Wasser anzieht und dabei in ein festes Hydrat übergeht.

Tropacocain, $R \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$,

d- ψ -Cocain und (d + l)- ψ -Cocain, $R \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Sämtliche Präparate stammten von der Firma E. Merck und wurden im strömenden Wasserdampf untersucht. Das Tropacocain besaß den allgemein in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 49° . Das (d + l)- ψ -Cocain schmolz bei $81,5^\circ$, wie auch Willstätter und Baumer¹⁾ kürzlich fanden. Das d- ψ -Cocain erweichte gegen 40° und war bei 41° klar geschmolzen. Einhorn und Markquardt²⁾ geben $43\text{--}45^\circ$ unter vorhergehendem Erweichen an, während Silbermann und Giesel³⁾ den Schmelzpunkt bei $46\text{--}47^\circ$ fanden. Da der Körper nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann, und das Präparat im übrigen einen guten Eindruck machte, kam es im ursprünglichen Zustand zur Untersuchung.

Pseudopelletierin, $\begin{array}{ccccc} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2 \\ & \text{CH}_2 & & \text{N} \cdot \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \\ & \text{CH}_3 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2 \end{array}$.

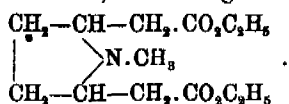
Ein Mercksches Präparat wurde im Vakuum destilliert, wobei es unter 10 mm Druck ohne Vor- und Nachlauf bei $121,4\text{--}122^\circ$ übergang. Der Schmelzpunkt lag bei $48\text{--}49^\circ$.

¹⁾ Ann. Chem. 422, 34 (1921).

²⁾ Ber. 23, 981 (1890).

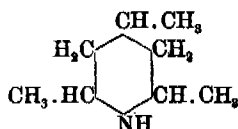
³⁾ Ber. 23, 509 (1890).

N-Methylpyrrolidin-2,5-diessigsäurediäthylester,



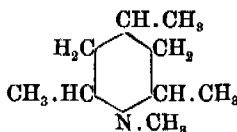
Ein Präparat von Herrn Willstätter wurde einmal im ursprünglichen Zustand, ein zweites Mal nach einer Destillation im Vakuum untersucht. Die Substanz ging unter 11 mm Druck bei 163,8—164,8° über, was mit Willstätters¹⁾ Beobachtung: Siedep.₉ = 162,5°, genügend übereinstimmt.

2,4,6-Trimethylpiperidin
(sym. Copellidin),



Der Körper wurde in der üblichen Weise durch Reduktion des sym. Collidins mit Natrium und siedendem Alkohol gewonnen und dreimal über metallischem Natrium destilliert. Das Präparat siedete bei 145—147° (Jaeckle²⁾: 145—148° und besaß die Dichte $d_4^{20} = 0,831$.

N-Methyl-2,4,6-trimethyl-
piperidin (N-Methyl-sym-copellidin),



Beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen von Copellidin und Jodmethyl siedete das Gemisch auf und erstarrte alsbald zu einer festen Masse. Nach mehrstündigem Stehen löste man das Produkt in Wasser, entfernte Spuren von Öl durch Filtrieren, nahm die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base in Äther auf, trocknete über Ätzkali, verjagte den Äther und rektifizierte den Rückstand zweimal über metallischem Natrium.

Die Base ist ein farbloses Öl, das bei 153—155° siedet; für die Dichte wurde $d_4^{20} = 0,823$ gefunden.

0,1092 g gaben 9,45 ccm N bei 18° und 751,5 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$:

N 9,9

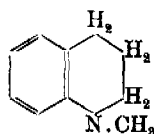
Gefunden:

9,8 %

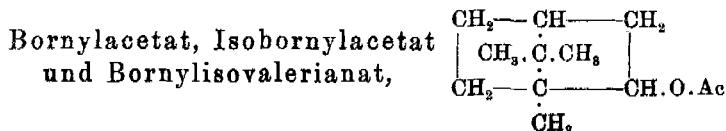
¹⁾ Ann. Chem. 422, 26 (1921).

²⁾ Ann. Chem. 246, 43 (1888).

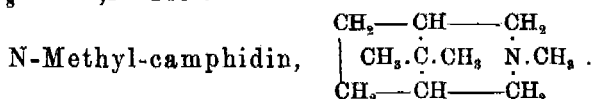
N-Methyl-tetrahydrochinolin
(Kairolin),



Das nach der Vorschrift von Feer und Koenigs¹⁾ durch Reduktion von Chinolinjodmethylat dargestellte Präparat siedete bei 244,5° und besaß bei 20° das spez. Gew. 1,021, was mit den Angaben in der Literatur gut übereinstimmt.²⁾



Hochprozentige Präparate dieser Substanzen, die von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt waren, wurden durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt. Folgende Siedepunkte wurden beobachtet: Bornylacetat: Siedep.₉ = 89°; Isobornylacetat: Siedep.₉ = 88–89°; Bornylisovalerianat: Siedep.₈ = 117,5–118°.



Zunächst wurde nach der Vorschrift von Tafel und Eckstein³⁾ durch elektrolytische Reduktion von Camphersäureimid Camphidin dargestellt.⁴⁾ Das, leider nur in sehr mäßiger Ausbeute erhaltene, Produkt entsprach in jeder Beziehung der von jenen Autoren gegebenen Beschreibung. Zur Methylierung verrieb man es unter Wasserkühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl. Unter lebhafter Erwärmung wurde das Gemisch halbflüssig und erstarrte dann sofort zu einer harten Masse, die man in wenig kaltem Wasser

¹⁾ Ber. 18, 2388 (1885).

²⁾ Brühl, Z. phys. Chem. 22, 390 (1897).

³⁾ Ber. 34, 3274 (1901).

⁴⁾ Da das hiesige Chemische Institut für derartige Operationen nicht eingerichtet ist, hatte Hr. Prof. Erich Müller die Güte, die Elektrolyse in seinem Laboratorium durch Hrn. Dr. Ing. Friedrich Müller ausführen zu lassen. Beiden Herren sage ich hierfür aufrichtigen Dank.

löste. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen, über Ätzkali getrocknet und dann rektifiziert wurde. Der Siedepunkt lag bei etwa 195—197°, konnte jedoch wegen der geringen Menge nicht genau bestimmt werden.

Nachdem Dichte und Brechungsindizes bestimmt waren, wurde die Substanz zum zweiten Mal destilliert, wobei sie bei der gleichen Temperatur überging. Da die Konstanten dieses zweiten Destillates von denen des ersten etwas, wenn auch nur unbedeutend, abwichen, wurde die Verbindung ein drittes Mal, und zwar über Natrium, destilliert. Dichte und Indizes dieses Endproduktes waren so gut wie identisch mit denen des zweiten Destillates; das Präparat durfte daher als rein angesehen werden.

0,0974 g gaben 6,9 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{21}N$:
N 8,4

Gefunden:
8,3 %

Das Methylcamphidin ist im Gegensatz zu der bei 186° schmelzenden Stammsubstanz ein farbloses Öl, das wie diese campherähnlich riecht, doch ist der Geruch beider Basen etwas verschieden. In Wasser ist das Methylcamphidin wenig löslich, erteilt ihm aber stark alkalische Reaktion. Mit Sublimat und Platinchlorwasserstoffsäure gibt es ähnliche Niederschläge wie das Camphidin. Sein Pikrat krystallisiert aus heißem Wasser in kurzen feinen Nadelchen vom Schmp. 234°, während das Pikrat der Stammbase bei 240—241° schmilzt und in längeren, haarfeinen Nadeln krystallisiert. Beide Schmelzpunkte sind übrigens nicht ganz scharf; ein Gemisch der beiden Pikrate schmolz zwischen 225° und 230°.

Beobachtungsmaterial.

Die an den vorstehend aufgezählten Substanzen ausgeführten Bestimmungen sind in der Tabelle I zusammengestellt; nur von den Beobachtungsreihen, die lediglich zur Kontrolle dienten und mit den ursprünglichen im wesentlichen übereinstimmten, sind die meisten fortgelassen worden. Beobachtungen anderer Forscher und die aus ihnen berechneten Zahlen sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

Tabelle

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew	t	d ₄ ^t	n _D ^t	n _D ^t
1	Tropan	C ₈ H ₁₅ N ^{III} . . .	125,13	10,5 ⁰ 21,6 ⁰	0,9886 0,9307	1,47950 1,47427	1,48187 1,47659
2	Tropidin	C ₈ H ₁₅ N ^{III} F . . .	123,11	18,4 ⁰ 10,5 ⁰	0,9535 0,9609	1,48752 1,49199	1,49037 1,49486
3	Tropin	C ₈ H ₁₅ O'N ^{III} . . .	141,13	99,8 ⁰ 76 ⁰	1,0161 1,0392	1,47917 1,48686	1,48118 —
4	Acetyl tropein	C ₁₀ H ₁₇ O'O'N ^{III} . . .	183,15	15,4 ⁰	1,0627	1,47456	1,47687
5	Propionyl tropein	C ₁₁ H ₁₉ O'O'N ^{III} . . .	197,16	19,6 ⁰	1,0399	1,47208	1,47434
6	Tropinon	C ₈ H ₁₃ O'N ^{III} . . .	139,11	99,6 ⁰	0,9872	1,45975	1,46205
7	Tropan-2-carbonsäure- äthylester (Hydroekgoni- dinäthylester)	C ₁₁ H ₁₉ O'O'N ^{III} . . .	197,16	20,5 ⁰ 15,0 ⁰	1,0408 1,0468	1,47272 1,47588	1,47562 1,47805
8	l-Ekgoninmethylester . . .	C ₁₀ H ₁₇ O'O'O'N ^{III} . . .	199,15	20,5 ⁰	1,1468	1,48474	1,48765
9	Tropidin-2-carbonsäure- äthylester (Anhydro- ekgoninäthylester)	C ₁₁ H ₁₇ O'O'N ^{III} . . .	195,15	21,3 ⁰ 11,7 ⁰	1,0625 1,0721	1,49173 1,49615	1,49480 1,49930
10	Tropinon-2-carbonsäure- äthylester	C ₁₁ H ₁₇ O'O ₂ N ^{III} . . .	211,15	20,8 ⁰ 18,7 ⁰	1,1207 1,1228	1,49225 1,49312	1,49537 1,49626
11	Tropacocain	C ₁₅ H ₁₉ O'O'N ^{III} F ₃ . . .	245,16	100,1 ⁰	1,0426	1,50440	1,50801
12	d-ψ-Cocain	C ₁₇ H ₂₁ O ₂ O ₂ N ^{III} F ₃ . . .	303,18	99,6 ⁰	1,1020	1,49862	1,50218
13	(d + l)-ψ-Cocain	C ₁₇ H ₂₁ O ₂ O ₂ N ^{III} F ₃ . . .	303,18	99,5 ⁰	1,1026	1,49867	1,50209
14	Pseudopelletierin	C ₈ H ₁₅ O'N ^{III} . . .	153,13	99,5 ⁰	1,0014	1,47351	1,47596
15	1,2,5-Trimethyl-pyrrolidin	C ₇ H ₁₅ N ^{III} . . .	113,13	9,2 ⁰	0,8149	1,43345	—
16	N-Methyl-pyrrolidin- diessigsäurediäthylester	C ₁₃ H ₂₃ O ₂ O ₂ N ^{III} . . .	257,26	15,4 ⁰ 15,5 ⁰	1,0490 1,0472	1,45872 1,45723	1,46113 1,45969
17	N-Methylpiperidin	C ₈ H ₁₅ N ^{III} . . .	99,11	21,6 ⁰ 12,2 ⁰	0,8184 0,8230	1,43516 1,43928	1,43779 —
18	sym. Copellidin	C ₈ H ₁₇ N ^{II} . . .	127,15	19,0 ⁰	0,8315	1,44113	1,44354
19	N-Methyl-sym.-copellidin	C ₉ H ₁₉ N ^{III} . . .	141,16	19,7 ⁰	0,8231	1,44063	1,44299
20	Tetrahydrochinolin	C ₉ H ₁₁ N ^{II} F ₃ . . .	133,10	23,9 ⁰	1,0546	1,58675	1,59331
21	N-Methyl-tetrahydro- chinolin	C ₁₀ H ₁₁ N ^{III} F ₃ . . .	147,12	17,3 ⁰ 23,1 ⁰	1,0236 1,0191	1,57620 1,57354	1,58268 1,58015
22	Tetrahydroisochinolin . . .	C ₉ H ₁₁ N ^{II} F ₃ . . .	133,10	23,1 ⁰	1,0642	1,57418	1,57982
23	Bornyläthyläther	C ₁₉ H ₃₃ O ^c . . .	182,18	24,7 ⁰ 26,6 ⁰	0,8969 0,8967	1,45329 1,45232	1,45554 1,45462
24	Bornylacetat	C ₁₂ H ₂₀ O'O'' . . .	196,16	22,6 ⁰	0,9833	1,45998	1,46225
25	Isobornylacetat	C ₁₂ H ₂₀ O'O'' . . .	196,16	23,4 ⁰	0,9807	1,45978	1,46191
26	Bornylisovalerianat	C ₁₆ H ₂₆ O'O'' . . .	238,21	22,2 ⁰	0,9487	1,45779	1,46001
27	N-Methylcamphidin	C ₁₁ H ₂₁ N ^{III} . . .	167,18	19,0 ⁰ 20,8 ⁰	0,9011 0,8998	1,47378 1,47311	1,47625 1,47552

1) Eykman, Ber. 25, 3073 (1892).

2) Eykman, a. a. O., S. 3071.

3) Brühl, Z. f. phys. Chem. 22, 390f. (1897).

I.

n_{β}^t	n_{γ}^t	M_{α}		M_D		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$M_{\gamma}-M_{\alpha}$		EM_{α}	EM_D	$EM_{\beta}-EM_{\alpha}$	$EM_{\gamma}-EM_{\alpha}$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1,48845	1,49394	38,50	37,84	38,68	38,00	0,67	0,60	1,07	0,97	-0,66	-0,68	-0,07	-0,10	1
1,48818	1,48854		37,80		37,96		0,61		0,97	-0,70	-0,72	-0,06	-0,10	
1,49793	1,50417	33,00	37,17	38,22	37,35	0,77	0,67	1,21	1,07	-0,83	-0,87	-0,10	-0,14	2
1,50257	1,50898		37,17		37,35		0,68		1,08	-0,83	-0,87	-0,09	-0,13	
1,48766	1,49269	40,02	39,40	40,21	39,54	0,68	0,59	1,09	0,94	-0,62	-0,67	-0,09	-0,15	3
1,49559	—		39,05		—		0,60		—	-0,97	—	-0,08	— ¹⁾	
1,48321	—	49,34	48,48	49,59	48,69	0,84	0,76	1,34	—	-0,86	-0,90	-0,08	—	4
1,48089	1,48591	53,93	53,10	54,19	53,32	0,91	0,83	1,45	1,33	-0,83	-0,87	-0,08	-0,12	5
1,46910	—	38,50	38,58	38,69	38,74	0,69	0,67	1,09	—	+0,08	+0,05	-0,02	—	6
1,48197	1,48719	53,93	53,11	54,19	53,39	0,91	0,89	1,45	1,39	-0,82	-0,80	-0,02	-0,06	7
1,48448	1,48968		53,11		53,32		0,82		1,31	-0,82	-0,87	-0,09	-0,14	
—	—	50,86	49,75	51,12	50,00	0,85	—	1,35	—	-1,11	-1,12	—	—	8
1,50300	—	53,43	53,26	53,72	53,54	1,00	1,04	1,60	—	-0,17	-0,18	+0,04	—	9
1,50768	1,51462		53,19		53,48		1,04		1,67	-0,24	-0,24	+0,04	+0,07	
1,50432	—	53,94	54,69	54,20	54,98	0,92	1,13	1,47	—	+0,75	+0,78	+0,21	—	10
1,50353	—		54,67		54,96		1,11		—	+0,78	+0,76	+0,19	—	
1,51840	1,52707	68,64	69,67	69,06	70,10	1,42	1,63	2,28	2,63	+1,03	+1,04	+0,21	+0,35	11
1,51199	1,51959	79,48	80,73	79,95	81,22	1,59	1,82	2,55	2,85	+1,25	+1,27	+0,23	+0,30	12
1,51193	1,51996	79,48	80,69	79,95	81,16	1,59	1,81	2,55	2,90	+1,21	+1,21	+0,22	+0,35	13
1,48289	1,48861	43,10	42,94	43,31	43,13	0,76	0,73	1,21	1,17	-0,16	-0,18	-0,03	-0,04	14
1,44218	—	36,08	36,11	36,27	—	0,65	0,64	1,01	—	+0,03	—	-0,01	— ²⁾	15
1,46765	1,47305	66,96	67,01	67,28	67,31	1,12	1,12	1,78	1,79	+0,05	+0,03	$\pm 0,00$	+0,01	16
1,46607	1,47148		66,94		67,25		1,11		1,79	-0,02	-0,03	-0,01	+0,01	
—	1,44951	31,49	31,61	31,65	31,78	0,58	—	0,90	0,91	+0,12	+0,13	—	+0,01 ³⁾	17
1,44846	—		31,69		—		0,58		—	+0,20	—	$\pm 0,00$	— ²⁾	
1,44982	1,45524	40,35	40,39	40,54	40,53	0,67	0,69	1,06	1,12	+0,04	+0,04	+0,02	+0,06	18
1,44952	1,45471	45,28	45,28	45,50	45,47	0,79	0,80	1,24	1,26	-0,03	-0,03	+0,01	+0,02	19
1,61093	1,62721	41,26	42,40	41,56	42,79	0,97	1,41	1,55	2,35	+1,14	+1,23	+0,44	+0,80 ⁴⁾	20
1,60057	—	46,19	47,58	46,52	48,01	1,09	1,63	1,73	—	+1,39	+1,49	+0,54	—	21
1,69789	1,61213		47,61		48,06		1,64		2,58	+1,42	+1,54	+0,55	+0,85 ⁵⁾	
—	1,60681	41,26	41,28	41,56	41,61	0,97	—	1,55	1,90	+0,02	+0,05	—	+0,35 ⁴⁾	22
1,46131	1,46591	54,63	54,93	54,86	55,17	0,81	0,84	1,33	1,32	+0,30	+0,31	+0,03	-0,01	23
1,46024	1,46488		54,85		55,09		0,82		1,31	+0,22	+0,23	+0,01	-0,02	
1,46827	1,47319	54,63	54,64	54,87	54,87	0,82	0,84	1,35	1,34	+0,01	$\pm 0,00$	+0,02	-0,01	24
1,46798	1,47275	54,63	54,76	54,87	54,98	0,82	0,84	1,35	1,33	+0,13	+0,11	+0,02	-0,02	25
1,46590	1,47068	68,43	68,49	68,72	68,77	1,04	1,04	1,69	1,65	+0,06	+0,05	$\pm 0,00$	-0,04	26
1,48308	1,48869	52,29	52,12	52,54	52,35	0,89	0,87	1,41	1,40	-0,17	-0,19	-0,02	-0,01	27
1,48230	1,48767	—	52,13	—	52,36	—	0,87	—	1,37	-0,16	-0,18	-0,02	-0,04	

³⁾ Brühl, Z. f. phys. Chem. 16, 216f. (1895).

⁴⁾ Brühl, a. a. O., S. 218f.

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$ $-\Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma$ $-\Sigma_a$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{N.CH}_3 \quad \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,6°	+0,06	+0,04	- 3°/o	—	—	—	-0,25
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{N.CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,5^\circ \\ 15,0^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,42 \\ -0,42 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,41 \\ -0,44 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 2^\circ/\text{o} \\ -10^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 4^\circ/\text{o} \\ -10^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,041 \\ 1,042 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,476 \\ 1,476 \end{array} \right.$	-0,4
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH.CO}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N.CH}_3 \quad \text{CH.OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	20,5°	-0,56	-0,56	—	—	1,147	1,488	-0,55
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{N.CH}_3 \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 21,8^\circ \\ 11,7^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,09 \\ -0,12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,09 \\ -0,12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 4^\circ/\text{o} \\ + 4^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ + 4^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,064 \\ 1,064 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,495 \\ 1,496 \end{array} \right.$	-0,1
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{N.CH}_3 \quad \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,8^\circ \\ 18,7^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,36 \\ +0,35 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,37 \\ +0,36 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +23^\circ/\text{o} \\ +21^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,122 \\ 1,122 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,496 \\ 1,496 \end{array} \right.$	+0,35
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{N.CH}_3 \quad \text{CH.O.COOC}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	100,1°	+0,42	+0,42	+15°/o	+15°/o	—	—	+0,1
12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH.CO}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N.CH}_3 \quad \text{CH.O.COOC}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,6°	+0,41	+0,42	+14°/o	+12°/o	—	—	+0,1
13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH.CO}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N.CH}_3 \quad \text{CH.O.COOC}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,5°	+0,40	+0,40	+14°/o	+14°/o	—	—	+0,1
14	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{N.CH}_3 \quad \text{CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	99,5°	-0,10	-0,12	- 4°/o	- 8°/o	—	—	-0,4
15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{N.CH}_3 \end{array}$	9,2°	+0,03	—	- 2°/o	—	—	—	+0,0

Tabelle II (Fortsetzung).

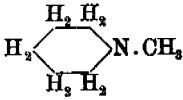
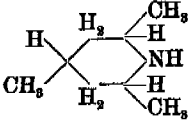
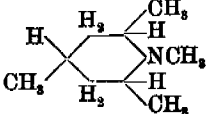
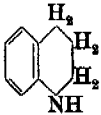
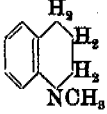
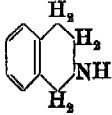
Nr.	Formel	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$ $-\Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma$ $-\Sigma_a$	d_4^{30}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
16	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \qquad \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 15,4^\circ \\ 15,5^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,02 \\ -0,01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,02 \\ -0,01 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \pm 0\% \\ - 1\% \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 0\% \\ + 1\% \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,045 \\ 1,044 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,459 \\ 1,458 \end{array} \right.$	$\pm 0,0$
17		$\left\{ \begin{array}{l} 21,6^\circ \\ 12,2^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,12 \\ +0,20 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,13 \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ \pm 0\% \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 1\% \\ - \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,820 \\ 0,817 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,450 \\ - \end{array} \right.$	$+0,15$
18		19,0°	+0,03	+0,03	+ 3%	+ 6%	0,831	1,443	+0,05
19		19,7°	-0,02	-0,02	+ 1%	+ 2%	0,823	1,443	-0,0
20		23,9°	+0,86	+0,92	+45%	+52%	1,058	1,595	+0,9
21		$\left\{ \begin{array}{l} 17,3^\circ \\ 23,1^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,94 \\ +0,96 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +1,01 \\ +1,05 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +50\% \\ +50\% \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ +49\% \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,021 \\ 1,022 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,582 \\ 1,582 \end{array} \right.$	$+1,0$
22		23,1°	+0,02	+0,04	-	+23%	1,067	1,581	+0,05
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 24,7^\circ \\ 26,6^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,16 \\ +0,12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,17 \\ +0,13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 4\% \\ + 1\% \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 1\% \\ - 2\% \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,901 \\ 0,902 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,458 \\ 1,458 \end{array} \right.$	$+0,15$
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	22,6°	+0,01	$\pm 0,00$	+ 2%	- 1%	0,986	1,463	$\pm 0,0$

Tabelle II (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t	$E\Sigma_o$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$ - Σ_α	$E\Sigma_\gamma$ - Σ_α	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{10}$
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	23,4°	+0,07	+0,06	+ 2°/o	- 1°/o	0,984	1,463	+0,05
26	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	22,2°	+0,03	+0,02	± 0°/o	- 2°/o	0,951	1,471	+0,0
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,0^\circ \\ 20,8^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,10 \\ -0,10 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,11 \\ -0,11 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 2^\circ/\text{o} \\ - 2^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - 1^\circ/\text{o} \\ - 3^\circ/\text{o} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,900 \\ 0,900 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,476 \\ 1,476 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,1 \\ -0,1 \end{array} \right.$

Bei den ersten 8 in der Tabelle verzeichneten Substanzen ist ohne weiteres erkennbar, daß ihr Brechungs- und Zerstreuungsvermögen hinter der Norm zurückbleiben, denn alle diese Verbindungen weisen Depressionen der spezifischen Refraktion und Dispersion auf, die sich meist mit geringen Schwankungen um die Mittelwerte $E\Sigma_{\text{Refr.}} = -0,5$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = -9^\circ/\text{o}$ gruppieren. Nur das Tropidin (Nr. 2), Tropin (Nr. 3) und Tropinon (Nr. 6) weichen hiervon nach unten und nach oben etwas ab. Daß gerade das Tropin stärkere Depressionen besitzt, ist nicht auffällig, da man auch in anderen Körperklassen, z. B. bei den Cyclohexanderivaten, beobachtet hat, daß Carbinole vielfach niedrigere $E\Sigma$ -Werte haben als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe und Ketone.¹⁾ Beim Tropinon ist zunächst zu berücksichtigen, daß der Körper bei rund 100° untersucht wurde, von den Werten für $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ daher ungefähr 0,3 abzuziehen ist, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Die dann noch verbleibenden kleinen Abweichungen

¹⁾ Vgl. z. B. Auwers, Ann. Chem. 410, 315, 316, 318 (1915).

vom Mittel mögen auf Rechnung der besonderen Natur dieses Ketons zu setzen sein.

Dagegen könnte es scheinen, als ob in den Verbindungen Nr. 9—13 Tropanderivate ohne die für die ersten 8 Substanzen charakteristischen Depressionen vorlägen. In Wirklichkeit sind jedoch hier die Depressionen nur durch andere Einflüsse verdeckt. Das Tropacocain (Nr. 11) und die beiden ψ -Cocaine (Nr. 12 und 13) enthalten nämlich in ihrer Benzoylgruppe ein konjugiertes System und sollten als Benzoessäureester bei der hohen Untersuchungstemperatur eine Exaltation der spezifischen Refraktion von etwa $+0,8$ aufweisen, da der Normalwert für dergleichen Ester bei Zimmertemperatur etwa $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0,5$ beträgt¹⁾ und hierzu ein Zuschlag von etwa $+0,3$ kommt. Der Dispersionsüberschuß sollte 25—30% betragen. Vergleicht man mit diesen Werten die Ergebnisse der Beobachtungen, so erkennt man, daß die $E\Sigma$ -Werte dieser 3 Verbindungen tatsächlich in ganz der gleichen Weise herabgedrückt sind, wie die der einfacher gebauten Abkömmlinge des Tropans.

Über den Anhydroekgoninester (Nr. 9) wurde schon eingangs gesprochen. Als Ester mit einer doppelt gestörten

—CH=C—C=O
Konjugation $\begin{array}{c} | \quad | \\ R \quad OR \end{array}$ kämen ihm ungefähr Exaltationen

von $+0,4$ für die spezifische Refraktion und $+16\%$ für die spezifische Dispersion zu, während sich $-0,09$ und $+4\%$ ergeben haben. Der charakteristische Einfluß des Tropanskeletts liegt also wiederum klar zutage. Umgekehrt beweist auf Grund des jetzt vorliegenden Materials das spektrochemische Verhalten des Esters, daß sich die Doppelbindung im Anhydroekgonin in α -Stellung zum Carboxyl befindet; ein Schluß, der durch den Vergleich mit dem zweifach hydrierten Ester (Nr. 7) in erwünschter Weise bestätigt wird.

Daß der Tropinoncarbonsäureester (Nr. 10) statt Depressionen leichte Exaltationen aufweist, ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß diese Verbindung als β -Ketonsäureester mehr oder weniger weitgehend enolisiert sein wird, und die

¹⁾ Vgl. Auwers und Eisenlohr, Dies. Journ. [2] 84, 29 (1911).

Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OR} \end{array}$ die spektrochemischen Exal-
 tationen sehr stark steigert.¹⁾²⁾

Von besonderer Bedeutung ist, daß sich das Pseudo-
 pelletierin (Nr. 14) trotz des etwas abweichenden Baues
 seines Ringsystems in seinem spektrochemischen Verhalten eng
 an die Tropanderivate anschließt.

Dagegen sind, wie die Beobachtungen an den Substanzen
 Nr. 15—19 beweisen, monocyclische Pyrrolidine und
 Piperidine spektrochemisch völlig normal; auch wenn sie
 am Stickstoff methyliert und in beiden ortho-Stellungen zum
 Stickstoff substituiert sind, in ihrer Struktur also bis auf
 den fehlenden zweiten Ring den Gliedern der Tropanreihe
 ähneln.

Ebensowenig sind anscheinend beim Chinolin und Iso-
 chinolin und deren Abkömmlingen (Nr. 20—22) Anomalien
 zu erwarten, die mit denen der Tropanderivate zu vergleichen
 wären, wenn sie auch im einzelnen ihre Besonderheiten bieten.
 Es lag daher zunächst kein Anlaß vor, diese Körper spektro-
 chemisch näher zu untersuchen, doch soll dies unter einem
 anderen Gesichtspunkt später geschehen.

¹⁾ Auwers, Ber. 44, 3514 (1911).

²⁾ Berechnet man aus den für den Ester gefundenen Daten und
 dem $E_{\Sigma D}$ -Wert der Enolform des Acetessigesters (+1,08) unter Annahme
 einer Depression der Tropanderivate von -0,5, -0,6 oder -0,7 den
 vermutlichen Enolgehalt des Tropinoncarbonsäureesters, so findet man
 55—68% Enol. Dagegen ergaben sich aus Titrationen des Esters mit
 Brom noch höhere Werte (70—89%), und beim Chlorhydrat des Esters
 zeigte die Bromtitration sogar 92—94% Enol an. Dieser Widerspruch
 kann dadurch bedingt sein, daß in diesem Falle die Grundlage der
 spektrochemischen Rechnung sehr unsicher ist. Auch ist es denkbar,
 daß die von Willstätter, Ann. Chem. 422, 17 (1921), angenommene
 Absättigung zwischen der Enolgruppe und dem Stickstoff die sonst zu
 erwartende spektrochemische Wirkung des Hydroxyls am konjugierten
 System abschwächt, und aus diesem Grunde die Berechnung des Enol-
 gehaltes einen zu niedrigen Wert ergibt. Andererseits könnte aber
 durch diese Eigentümlichkeit der Struktur auch der Verlauf der Brom-
 titration beeinflusst, und dadurch eine zu starke Enolisierung des Körpers
 vorgetäuscht werden. Auf jeden Fall ist aber die Verbindung weit
 stärker enolisiert als der Acetessigester und dessen Alkylderivate.

Die letzten Körper der Tabelle (Nr. 23—27) schließlich zeigen, daß Ringsysteme, wie sie im Tropan und Granatanin vorliegen, allein nicht die Ursache der spektrochemischen Eigentümlichkeit ihrer Angehörigen sind, denn die Äther und Ester des Borneols, sowie das Methylcamphidin verhalten sich spektrochemisch normal. Allerdings liegen die $E\Sigma$ -Werte dieser letzten Verbindung ein wenig unter Null, aber diese geringen Abweichungen lassen sich nicht mit den ausgeprägten Depressionen der Tropanderivate vergleichen und beruhen vermutlich darauf, daß im Molekül dieser Base gleichzeitig ein *gem.* Dimethyl und eine Methylimidogruppe vorhanden sind, wodurch eine verhältnismäßig dichte Zusammenlagerung dreier Methyle hervorgerufen wird. Daß aber Anhäufung von Alkylen auf engem Raum unter Umständen sogar zu recht kräftigen Depressionen führen kann, ist vielfach beobachtet worden.

Das Methylcamphidin verdient besonderes Interesse, weil es in seiner Konstitution dem Tropan nahe steht, in seinem spektrochemischen Verhalten aber trotzdem von ihm abweicht. Die Verschiebung der Methylimidogruppe im Ring bewirkt also eine Änderung des spektrochemischen Charakters. Eine genauere Untersuchung würde in rein chemischer und physiologischer Hinsicht voraussichtlich das gleiche ergeben, denn Tafel und Eckstein geben an, daß die Stammsubstanz, das Camphidin, und ebenso die beiden Camphidone campherähnliche Eigenschaften besitzen.

Das Endergebnis dieser Untersuchung besteht somit darin, daß Verbindungen, deren Moleküle einen sieben- oder achthgliedrigen Ring mit einer NCH_3 -Gruppe als Brücke enthalten, tatsächlich, wie es bereits die ersten Eykmanschen Beobachtungen vermuten ließen, durch eine gemeinsame spektrochemische Anomalie ausgezeichnet sind. An der Allgemeinheit der Erscheinung braucht, nachdem sie bei 14 Substanzen ausnahmslos nachgewiesen werden konnte, nicht mehr gezweifelt zu werden; erwünscht wäre nur, wenn gelegentlich noch weitere Glieder der Granataninreihe untersucht würden und ferner festgestellt werden könnte, ob auch die Nor-Derivate jener Verbindungen, die an Stelle der Methylimido- die Imidogruppe enthalten, ähnliche Depressionen aufweisen. Die Beträge, um welche die $E\Sigma$ -Werte der Refraktion und Dispersion

bei den Tropan- und Granatanin-Derivaten herabgedrückt werden, im Mittel $-0,5$ und -9% , sind groß genug, um als Hilfsmittel bei Fragen der Strukturbestimmung dienen zu können, wenn auch Vorsicht bei seiner Anwendung geboten ist. Vom spektrochemischen Standpunkt aus ist die Tatsache sehr bemerkenswert, daß optisch normale fünf- und sechsgliedrige stickstoffhaltige Ringe durch ringförmige Angliederung gesättigter oder ungesättigter Kohlenstoffketten in Gebilde mit einer typischen spektrochemischen Anomalie verwandelt werden können; ein Vorgang, für den Analogien bis jetzt nicht bekannt sind.
