

holz sofort intensiv gelb (wie dies auch Lösungen von salzsaurem Anilin thun); die Salze dieser Säure theilen diese Eigenschaft nicht. Eine sehr eigenthümliche Reaction wird bewirkt durch den oxydirenden Einfluss von Kupferchlorid unter gewissen Umständen. Kupferchlorid allein wirkt auf die wässrige Lösung der Säure nicht ein, fügt man aber unter gleichzeitigem Aufkochen Chlorammonium und ein wenig Ammoniak hinzu, so tritt sofort eine tiefrothe Färbung der Flüssigkeit ein. Befreit man die wässrige Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer, so wird die färbende Substanz reducirt, die Lösung erscheint nur schwach bräunlich gefärbt. Schnell jedoch oxydirt sie sich wieder bei der Berührung mit atmosphärischer Luft; an der Oberfläche zeigt sich zunehmend die tiefrothe Färbung, welche völlig beim Schütteln mit Luft oder beim Verjagen des Schwefelwasserstoffs auf dem Wasserbade zurückkehrt. Auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, erhält man neben Chlorammonium den Farbstoff: bei genügendem Zusatz von Kupferchlorid findet sich keine Spur der angewandten Amidobenzolsulfosäure mehr vor. Der Farbstoff ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und färbt diese Flüssigkeiten auch bei bedeutender Verdünnung intensiv roth; in Aether und Benzol ist er vollkommen unlöslich. Zinnchlorür zerstört ihn beim Erwärmen, ebenso concentrirte Salpetersäure; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe auf, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt jedoch unverändert die rothe Färbung ein.

Durch Nitriren der Benzolsulfosäure mittelst rauchender Salpetersäure erhielt ich eine von der oben erwähnten Nitrobenzolsulfosäure verschiedene Säure, aus dieser eine Amidosäure, von welcher ich noch nicht angeben kann, ob sie mit der Schmitt'schen identisch ist, die jedoch ebenfalls die beschriebene Reaction mit Kupferchlorid giebt.

Carlsruhe, Januar 1872, Laboratorium des Polytechnicums.

## 16. Hugo Schiff: Weiteres über das künstliche Coniin.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Etwa  $\frac{1}{2}$  Kilo Butyraldehyd war während der Sommermonate mit weingeistigem Ammoniak der Sonnenhitze ausgesetzt worden. Bei der Verarbeitung der gebildeten Batyraldine erwies sich die im vorigen Jahre angewandte Trennung mittelst Platinchlorids nicht als praktisch. Man entfernte zunächst Weingeist, Ammoniak und nicht angegriffenen Butyraldehyd durch Destillation, erhitze dann den braunen, syrupösen Rückstand einen Tag lang auf 130—150° und trennte dann die flüchtigen Antheile durch Destillation im Wasserdampfströme. Der harzige Rückstand wurde im verschlossenen Gefäss auf's Neue gegen 200° erhitzt und wieder mit Wasserdampf destillirt. Im öligen Destillat

trennte man die basischen Antheile von den reichlich vorhandenen Kohlenwasserstoffen durch Salzsäure, fällte durch Kali und trennte dann durch öftere fraktionirte Destillation in Wasserstoffatmosphäre. So erhielt man allmählig eine zwischen 166 und 170° constant siedende Portion, Zwischenprodukte von 175 bis 195° und auf's Neue constant siedende Antheile zwischen 205 und 215°.

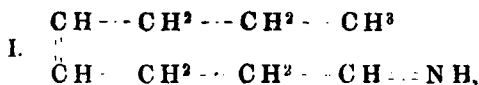
Der bei 166—170°, meist gegen 168°, übergehende Antheil zeigt die Zusammensetzung des Coniins  $C^9H^{15}N$ . Ich habe dem im vorigen Jahre in diesen Berichten (III. S. 946) und in den Annalen der Chemie (157. S. 352) über die Reaktionen des künstlichen Coniins Mitgetheilten kaum etwas hinzuzufügen. Das Verhalten ist im Allgemeinen dasjenige des natürlichen Coniins, wie ich jetzt gefunden habe auch gegen Phosphormolybdänsäure; den früher erwähnten, unbedeutenden Differenzen im Verhalten gegen Salzsäure, Silbernitrat und Goldchlorid muss ich jetzt aber insofern grössere Wichtigkeit beimessen, als diese Differenzen sich constant zeigten.

Vergiftungsversuche wurden wiederholt an Fröschen, Katzen und an einem Hunde angestellt, und es zeigte sich das synthetische Alkaloid als energisch wirkendes Gift, mit den charakteristischen Wirkungen des Coniins.

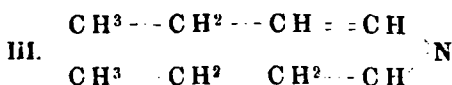
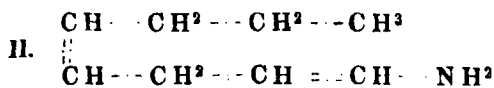
Was die physikalischen Eigenschaften betrifft, so ist der Siedepunkt 168—170° derjenige des natürlichen Coniins; das spec. Gewicht 0,893 bis 0,899 bei 15°. Der Ausdehnungscoefficient fand sich bei der künstlichen Base etwas grösser, die Löslichkeit in Wasser etwas geringer als bei der natürlichen. Die hauptsächlichste Differenz ist aber die, dass das künstliche Alkaloid kein Rotationsvermögen besitzt.

Die Salze zeigen bei beiden Basen wenig Charakteristisches. Das Chlorhydrat der natürlichen Base krystallisirt indessen viel leichter. Die Chloroplatinate zeigen denselben Habitus und beide zersetzen sich in wässriger Lösung in ähnlicher Weise.

Ausser der Formel, welche ich für diejenige des natürlichen Coniins halte,



habe ich in den Annalen der Chemie (157, S. 362) noch zwei andere Formeln:



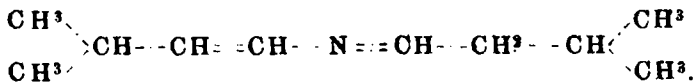
entwickelt und habe es damals unbestimmt lassen müssen, welche von diesen Formeln dem künstlichen Coniin zukomme. Das Verhalten gegen Oenanthol und gegen Jodäthyl haben mich nun gelehrt, dass die synthetische Base keinen ersetzbaren Wasserstoff mehr enthält. Mit Oenanthol erfolgt auch beim Erwärmen keine Wasserausscheidung und mit Jodäthyl bildet sich das Jodür einer Ammoniumbase, deren Oxydhydrat eine sehr stark alkalische, bittere, leicht zersetzbare, syrupöse Flüssigkeit darstellt. Ich kann mich also jetzt bestimmter dahin aussprechen, dass dem künstlichen Coniin die Formel III. zukommt Hiernach ist auch Dibutyraldin,  $C^8 H^{17} NO$ , nicht mit Conhydrin identisch. Ausführlicheres werde ich später in den Annales der Chemie mittheilen. Inzwischen schlage ich für das künstliche Coniin den Namen „Paraconiin“ vor.

Der oberhalb  $200^{\circ}$  siedende Antheil der flüchtigen Basen enthält die vom Tetrabutryraldin,  $C^{16} H^{29} NO$ , sich ableitende Base  $C^{16} H^{27} N$ . Sie bildet sich auch in geringer Menge bei der Destillation des Paraconiins nach der Gleichung:



Sie siedet gegen  $210^{\circ}$  und hat eine Dichte von 0,915 bei  $15^{\circ}$ . Später werde ich auch über diese Base einige weitere Notizen mittheilen.

Ich war gerade mit Vorbereitungen zur Darstellung des dem Valeraldehyd entsprechenden Paraconiins beschäftigt, als mir in diesen Berichten (III. S. 976) eine russische Correspondenz zu Gesicht kam, wonach dieser Theil der Arbeit bereits von Hrn. Ljubavin unternommen worden ist. Die von ihm erhaltene Base  $C^{10} H^{19} N$  ist ohne Zweifel die gesuchte Verbindung mit der Constitutionsformel:



Wahrscheinlich wird sich unter den Produkten der Reaction auch noch die Tetra-Base vorfinden. Chemiker, welche sich im Besitz von optisch aktivem Valeraldehyd befinden, möchte ich auf diesen interessanten Theil der Frage aufmerksam machen. Es wäre sehr möglich, dass der aktive Aldehyd zu dem wirklichen homologen des natürlichen Coniins führte. Ich beabsichtige, zu untersuchen, ob etwa der Dibutyraldehyd,  $C^8 H^{16} O$ , zu einem Coniin führt, welches noch ersetzbaren Wasserstoff enthält.

Florenz. Istituto superiore.