Mittheilungen.

136. A. W. Hofmann: Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXLIX; in der Sitzung vom 14. März vorgetragen vom Verfasser.)

2. Coniin.

In der glatten Loslösung der Kohlenwasserstoffgruppe vom Stickstoffe des Piperidins, welche bei der erschöpfenden Behandlung dieser Base mit Jodmethyl erfolgt, lag eine Aufforderung, auch andere Basen mit Hülfe dieses Verfahrens, welches man ein Verdrängungsverfahren nennen könnte, zu prüfen.

Zunächst mögen hier einige Mittheilungen über das Coniin Platz finden, welches, wie aus den folgenden Darleguugen erhellt, mehr noch als man bisher anzunebmen geneigt war, was sowohl die Eigenschaft als die Zusammensetzung angeht, an das Piperidin sich anschliesst.

Die von Giesecke im conium maculatum entdeckte, später von Geiger näher untersuchte Pflanzenbase ist bereits vielfach Gegenstand der chemischen Forschung gewesen. Ortigosa¹) hat für dieselbe die Formel

C₈ H₁₆ N

aufgestellt. Blyth²) ist bei seiner sehr eingehenden Untersuchung des Coniins zu einer Formel gelangt, welche neben 17 Atomen Wasserstoff 17 Atome Kohlenstoff (C = 6) enthält, sich daher in unserer heutigen Schreibweise gar nicht wiedergeben lässt. Gerhardt³) mit dem ihm eigenen Scharfblick verwarf die eine wie die andere Formel und entschied sich für den Ausdruck:

C₈ H₁₅ N,

welcher auch von v. Planta und Kekulé⁴) bei ihren Untersuchungen adoptirt worden und seitdem in alle Lehrbücher übergegangen ist.

Was die Constitution des Coniins anlangt, so hatte ich 5) schon in meiner ersten Arbeit über die Einwirkung der Alkylhalogenide auf die Ammoniake die Beobachtung mitgetheilt, dass sich Coniin und Nicotin mit Jodäthyl zu krystallisirbaren Verbindungen einigen. Bei der genaueren Untersuchung der Coniinverbindung wurden die beiden

¹⁾ Ortigosa, Ann. Chem. Pharm. XLII, 813.

²⁾ Blyth, Ann. Chem. Pharm. LXX, 73.

³⁾ Gerhardt, Laur. u. Gerh. C.R. 1849, 878.

⁴⁾ v. Planta u. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. LXXXIX, 129.

⁵⁾ Hofmann, Anu. Chem. Pharm. LXXX, 346.

oben genannten Forscher zu der Ansicht geführt, dass in dem Coniin eine secundäre Base von der Formel

vorliege.

Die abweichenden analytischen Ergebnisse, zu welchen Ortigosa und Blyth gelangt waren, glaubten v. Planta und Kekulé durch die Annahme erklären zu dürfen, dass in dem rohen Coniin eine ganze Reihe homologer Basen, jedenfalls die Glieder

enthalten sei, und eine Stütze für diese Annahme in der Beobachtung zu finden, dass sie bei dem Studium der Einwirkung des Jodäthyls auf das Rohconiin zwei verschiedenen Ammoniumjodiden begegnet waren, von denen das eine sich von dem Coniin selbst, das andere von einem dem Coniin beigemischten Methylconiin ableiten lässt.

Die Formel C₈ H₁₅ N hat auch bei allen Anläufen zur Synthese des Coniins den Chemikern vor Augen geschwebt. Bekanntlich hat Hugo Schiff ¹) vor einiger Zeit ein Ammoniakderivat des Butylaldehyds von dieser Formel dargestellt, welches, da seine Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit denen des Coniins zeigten, einen Augenblick für Coniin gehalten wurde, bis sich bei eingehenderer Untersuchung ergab, dass diese Base ein tertiäres Amin ist, während die secundäre Natur des Coniins nicht bezweifelt werden kann. Die aus dem Butylaldehyd gewonnene Base, welche man gleichwohl immer noch als eine mit dem Coniin isomere betrachten musste, hat seitdem den Namen Paraconiin erhalten. Und als der Verfasser ²) noch jüngst erst, gelegentlich einiger Versuche über das Crotonylamin, darauf aufmerksam machte, dass die secundäre Base Dicrotonylamin die Zusammensetzung des Coniins habe,

$$(C_4 H_7)_2 H N = C_8 H_{15} N,$$

stützte sich diese Auffassung ebenfalls auf die allgemein angenommene Formel der Schierlingsbase.

Die im Nachfolgenden näher zu beschreibenden Versuche haben aber zu der Ueberzeugung geführt, dass die bisher angenommene Formel des Coniins eine irrige ist. Diese Base enthält 2 Atome Wasserstoff mehr, als man bisher geglaubt hat, und findet daher in der Formel

$$C_8 H_{17} N = (C_8 H_{16})^{II} H N$$

ihren Ausdruck.

Ueberblickt man die analytischen Ergebnisse der Untersuchung des Coniins, zumal die von Blyth bei der Analyse der Base selbst erhaltenen Werthe, so ist der höhere Wasserstoffgehalt bereits ent-

¹⁾ Schiff, diese Berichte III, 946 u. V, 43.

²⁾ Hofmanu, diese Berichte XII, 992.

schieden angezeigt. Wenn man bisweilen einen niedrigeren Wasserstoffgehalt gefunden hat, als der neuen Formel entspricht, so mag dies theilweise durch den Umstand bedingt sein, dass das Wasser selbst wasserstoffärmer als das Coniin ist. Ein Gehalt an Wasser, dessen letzte Antheile nur schwierig entfernt werden können, musste daher den Wasserstoffgehalt niedriger erscheinen lassen, als er ist. Ausserdem zieht das Coniin sehr leicht Kohlensäure an, so dass auch in dieser Eigenschaft eine Fehlerquelle für die Analyse liegt. Auch das Platinsalz ist wegen seiner ausserordentlichen Löslichkeit nur wenig für die Untersuchung geeignet. Daher zeigen denn auch die Analysen sowohl der Base selbst als des Platinsalzes recht erhebliche Abweichungen. Dagegen schien die Untersuchung des chlor- und bromwasserstoffsauren Coniins grössere Aussicht auf Erfolg zu bieten. Das

Coniin, welches für die im Folgenden beschriebenen Versuche gedient hat, stammte aus dem Merck'schen Laboratorium in Darmstadt; es war eine völlig einheitliche Substanz, welche nach dem sorgfältigen Entwässern zunächst durch Kalihydrat, dann durch Natrium bei nahezu der Siedetemperatur, constant zwischen 167° und 169° siedete; es wurden beiläufig 30 bis 40 g zu diesem Versuche Niedriger oder höher siedende Homologe, wie v. Planta und Kekulé in dem von ihnen untersuchten übrigens aus derselben Quelle stammenden Präparate annahmen, waren in dieser Flüssigkeit nicht vorhanden. Auf eine an Herrn Dr. Wilh. Merck, den heutigen Chef des Hauses, gerichtete Anfrage, ob bei der Darstellung der Schierlingbase vielleicht niedriger oder höher siedende Basen aus der Rohbase durch Destillation abgeschieden würden, erhielt ich die Antwort, dass in den Werkstätten der Fabrik eine derartige Scheidung nicht bewerkstelligt werde, dass das im Handel vorkommende Product vielmehr die einzige Base sei, welche mittelst des dort eingehaltenen Verfahrens aus dem Schierling gewonnen wird.

Chlorwasserstoffsaures Coniin wird leicht erhalten, wenn man Coniin in wasserfreiem Aether löst und diese Lösung mit trockner Salzsäure behandelt. Augenblicklich scheidet sich das Salz als eine blendendweisse Krystallmasse aus, welche man nur abzufiltriren hat. Das chlorwasserstoffsaure Coniin ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich löslich, allein es zeigt nicht die geringste hygroskopische Beschaffenheit. Für die Analyse wurde es bei $100^{\,0}$ getrocknet. Den Formeln $C_8\,H_{1\,5}\,N$. HCl und $C_8\,H_{1\,7}\,N$. HCl entsprechen folgende Werthe:

Theorie				Versuch			
C_8	96	59.44	$\mathbf{C_{s}}$	96	58.72	58.76	
C ₈ H ₁₆ N	16	9.90	H_{18}	18	11.01	10.96	
N	14	8.68	N	14	8.57		
Cl	35.5	21.98	Cl	35.5	21.70	_	21.48
_	161.5	100.00		163.5	100.00		

Bromwasserstoffsaures Coniin. Von diesem Salze gilt was von dem entsprechenden Chlorhydrat gesagt worden. Man erhält es auch, und zwar sehr rein, — allerdings mit einem kleinen Opfer an Coniin — indem man Brom tropfenweise zu einer ätherischen Coniinlösung setzt, so lange dieselbe entfärbt wird. Es entsteht ein in Aether lösliches Substitutionsproduct, während sich gleichzeitig das Bromhydrat ausscheidet. Auch dieses Salz kann ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden. Die Formeln

 $C_8\,H_{1\,5}\,N\,.\,H\,\text{Br}\quad\text{und}\quad C_8\,H_{1\,7}\,N\,.\,H\,\text{Br}$ verlangen folgende Werthe

Theorie					Ve	rsuch		
C_8	96	46.40	C_8	96	46.15	46.30		
H ₁₆	16	7.76	H ₁₈	18	8.65	8.68	_	
N	14	6.80	N	14	6.74		_	_
Br	80	38.84	\mathbf{Br}	80	38.46	– 8	3 8.4 6	38.08
-	206	100.00	-	208	100.00			

Die vorstehenden analytischen Zahlen, zumal die Wasserstoffbestimmungen sprechen unzweideutig für die Formel mit 17 Atomen Wasserstoff; allein das Ergebniss der im Folgenden beschriebenen Versuche scheint mir indirecte Beweise für dieselbe beizubringen, welche vielleicht noch schwerer ins Gewicht fallen.

Einwirkung des Jodmethyls auf das Coniin.

Dimethylconylammoniumjodid. Ich kann mich bei der Darlegung des Verhaltens des Coniins zum Jodmethyl kurz fassen, da es demjenigen des Piperidins vollkommen ähnlich ist. Man hat sich nicht dabei aufgehalten, das Methylconiin zu isoliren, sondern ist alsbald auf das von der Theorie angedeutete Jodid des Dimethylconylammoniums losgesteuert. Es bildet sich unter lebhafter Reaction neben den jodwasserstoffsauren Salzen des Coniins und Methylconiins.

$$3(C_8H_{16})^{II}HN + 3CH_3I = (C_8H_{16})^{II}(CH_3)_2NI + (C_8H_{16})^{II}CH_3N . HI + (C_8H_{16})^{II}HN . HI$$

Aus absolutem Alkohol wird das Jodid in sehr schönen luftbeständigen Krystallen erhalten, welche sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lassen. Der Formel

$$(C_8 H_{16})(C H_3)_2 NI = C_{10} H_{22} NI$$
 entspricht folgende Zusammensetzung:

	Tł	neorie		Versuch	
$\mathbf{C_{10}}$	120	42.40	42.23		-
H_{22}	22	7.77	7.97		
N	14	4.95	-	_	-
1	127	44.88		44.49	44.60
	183	100.00			

Das Jodid zeigt die bekannten Eigenschaften der völlig substituirten Ammoniumjodide. Das durch Entjodung mit Silberoxyd erbaltene Hydroxyd liefert bei der Destillation — dem Verhalten der entsprechenden Piperidinverbindung analog — weder Methylalkohol noch einen Kohlenwasserstoff, sondern eine flüchtige, eigenthümlich, kaum mehr nach Coniin riechende Base, welche entwässert, constant bei 182° siedet und sich bei der Analyse, wie dies nicht anders zu erwarten war, als

Dimethylconiin erwies. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse eines schwer löslichen, in schönen Nadeln krystallisirenden Platinsalzes festgestellt, welches im Wasserbade zu einer tief orangerothen Flüssigkeit schmolz, ohne aber hierbei eine Zersetzung zu erleiden. Der Formel

2[(C₈ H₁₅ CH₃) CH₃ N . HCl] PtCl₄

entsprechen folgende Werthe:

Theorie				Versuch			
C_{20}	240	33.24	33.20	_	_		
H_{44}	44	6.09	6.10	_	-	-	
N_2	28	3.88		_	_	_	
Pt	197	27.29		27.26	27.16	27.19	
Cl ₆	213	29.50	_		_	_	
	722	100.00					

Die Zerlegung des Hydroxyds des Dimethylconylammoniums durch die Wärme ist also derjenigen der entsprechenden Piperidinverbindung vollkommen analog; es bildet sich Wasser und Dimethylconiin

$$(C_8H_{16})^{\pi}(CH_3)_2NOH = (C_8H_{15}CH_3)^{\pi}CH_3N + H_2O.$$

Die Spaltung des Jodids kann auch durch Natronhydrat bewerkstelligt werden. Wenn wir in der eben angeführten Formel des Dimethylconiins die zweite Methylgruppe in dem bivalenten Atom-complex C_8H_{16} figuriren lassen, so liegt dieser Auffassung die wahrscheinliche Annahme zu Grunde, dass man in dieser Verbindung ein vollkommenes Analogon des Dimethylpiperidins vor sich hat.

Bei Behandlung des Dimethylconiins mit Jodmethyl entsteht das Trimethylconylammoniumjodid. Die Einwirkung ist immer noch heftig genug; beim Erkalten gesteht die anfangs flüssige Verbindung zu einer starren weissen Masse

$$(C_8H_{15}CH_3)^{TC}CH_3N + CH_3I = (C_8H_{15}CH_3)^{TC}(CH_3)_2NI$$

Das Salz ist in Wasser und selbst in absolutem Alkohol ausserordentlich löslich. Durch Aether wird es aus dieser Lösung wieder als Oel gefällt, welches nur langsam erstarrt und beim Erwärmen auf 100° wieder schmilzt. Es schien daher zweckmässig die Zusammensetzung des Jodids durch die Analyse des entsprechenden Platinsalzes festzustellen. Zu dem Ende wurde das Jodid mittelst Chlorsilbers in das Chlorid umgewandelt und letzteres mit Platinchlorid gefällt. Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter löslich in Weingeist; es wird am schönsten durch Fällung der heissen, verdünnten weingeistigen Lösung des Chlorids gewonnen; beim Erkalten setzen sich glänzende Blättchen ab, welche bei 100°, ohne zu schmelzen, getrocknet werden können. Dem Salze

$$2[(C_8H_{15}CH_3)^{II}(CH_3)_2NCI]$$
 PtCl₄

entsprechen folgende Werthe:

	Th	eorie		Versuch	
C_{22}	264	35.20	35.04	_	_
H48	48	6.40	6.49	_	
N ₂	28	3.73	_		_
Pt	197	26.27		26.15	26.21
Cl ₆	213	28.40		_	_
	750	100.00			

Im Hinblick auf die in der Piperidinreihe beobachteten Erscheinungen konnte die Spaltung des dem beschriebenen Jodide entsprechenden Hydroxyds nicht mehr zweifelhaft sein. Man durfte mit Zuversicht erwarten, dass sich einerseits Dimethylconiin und Methylalkohol, andererseits Trimethylamin und ein Kohlenwasserstoff C₈H₁₄, Conylen, bilden werde:

$$(C_8H_{15}CH_3)^{\pi}(CH_3)_2NOH = (C_8H_{15}CH_3)^{\pi}CH_3N + CH_3OH$$

 $(C_8H_{15}CH_3)^{\pi}(CH_3)_2NOH = (CH_3)_3N + C_8H_{14} + H_2O.$

Diese Erwartung ist denn auch nicht getäuscht worden. Was die Untersuchung des Destillationsproductes und die Scheidung seiner einzelnen Componenten anlangt, so darf auf das, was in der Mittheilung¹) über das Piperidin gesagt worden ist, verwiesen werden. Hier werde nur noch erwähnt, dass sowohl das in dem ersten Processe zurückgebildete Dimethylconiin als auch das in dem zweiten erzeugte Trimethylamin durch Zahlen identificirt worden sind. Für die oben (S. 709) bei der Analyse des Dimethylconiins angeführte dritte Platinbestimmung war das Dimethylconiin durch Destillation der trimethylirten Ammoniumbase gewonnen worden. Das gleichzeitig auftretende Trimethylamin lieferte das schöne Platinsalz, welches für diese Base charakteristisch ist. Es enthielt 37.00 pCt. Platin, während die Theorie 37.17 pCt. verlangt.

Conylen. Ein besonderes Interesse beansprucht der in der Reaction auftretende Kohlenwasserstoff. Er ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von stark lichtbrechender Kraft und eigenthümlichem nicht unangenehmen Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 125°. Die Formel C₈H₁₄

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIIB, 659.

wurde durch die Gasvolumgewichtsbestimmung festgestellt. Der Versuch im Wassserdampfe gab 55.6; die Theorie verlangt $\frac{110}{2} = 55$.

Der Kohlenwasserstoff ist offenbar identisch mit dem von Wertheim¹) entdeckten Conylen, und mit der Erkenntniss dieser Identität werden gleichzeitig einige bisher dunkel gebliebene Beziehungen klar gelegt, auf welche ich einen Augenblick näher eingehen muss, da die von mir angenommene wasserstoffreichere Formel für das Coniin durch diese Aufklärung eine neue Unterlage gewinnt.

Im Laufe seiner werthvollen Untersuchungen über das Coniin hat Th. Wertheim auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Schierlingsbase studirt und ein indifferentes Oel von sehr hohem Siedepunkt erhalten, welches sich bei der Analyse als nach der Formel

zusammengesetzt erwies. Wäre die oben vorgeschlagene Coniinformel damals festgestellt gewesen, so würde Wertheim in dieser Verbindung unschwer ein Nitrosoderivat des Coniins

$$(C_8 H_{16})^{\text{II}} H N (C_8 H_{16})^{\text{II}} N O N$$

erkannt haben, den Nitrosokörpern im Allgemeinen und zumal dem Nitrosopiperidin entsprechend, welches, zuerst von Cahours?) beobachtet, von Wertheim³) selber näher untersucht worden ist. Die alte Formel des Coniins verhüllt aber diese einfache Beziehung und Wertheim glaubte das von ihm studirte Product von dem Conydrin⁴), einer in der Schierlingpflanze vorkommenden krystallisirenden Base, für welche er die Zusammensetzung $C_8 H_{1.7} NO^5$) fand, ableiten zu müssen, aus

⁵⁾ Die Veränderung der Coniinformel erheischt auch eine neue Untersuchung des Conydrins. Da sich aus diesem Körper durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure Coniin bildet, so liegt der Gedanke nahe, dass auch in dieser Substanz 2 Atome Wasserstoff mehr vorhanden seien, als man bisher angenommen hat. Eine solche Annahme wird aber durch die bei der Analyse des Platinsalzes, der einzigen bis jetzt analysiten Verbindung, nicht begünstigt. Den beiden Formeln entsprechen folgende Werthe:

	C ₈ H ₁₇ NO	C, H, NO	Vers.
C	28.06	27.35	27.67
H	5.19	5.69	5.81
N	4.01	3.99	4.55
Pt	28.22	28.06	28.00

Sollte diese Substanz die Zusammensetzung ($C_8H_{16}O$) $^{\rm II}$ NH haben und das aus ihr mittelst Phosphorsäureanhydrid gebildete Coniin nicht, wie Wertheim annimmt, durch Wasserabspaltung, sondern vielmehr in Folge eines conplexeren Zersetzungsprocesses entstanden sein? Wertheim erhielt etwa 70 pCt. der Menge, welche unter der Voraussetzung einer einfachen Wasserentziehung hätten entstehen müssen. Oder sollte die aus dem Conydrin entstehende Base, obwohl dem Coniin sehr ähnlich, doch eine von demselben im Wasserstoffgehalte verschieden sein? Diese Fragen können nur durch neue Versuche entschieden werden.

¹⁾ Wertheim, Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 157; CXXX, 269.

²⁾ Cahours, Ann. Chim. Phys. [8] XXXVIII, 83.

³⁾ Wertheim, Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 75.

⁴⁾ Wertheim, Ann. Chem. Pharm. C, 328.

welchem es indessen niemals dargestellt worden ist. Wertheim musste hier eine Substitution von 1 Atom Stickstoff für 1 Atom Wasserstoff gelten lassen, daher denn auch der Name Azoconydrin, unter welchem die gedachte Verbindung in der Literatur figurirt. Durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf das Azoconydrin erhielt Wertheim unter Stickstoffentwicklung einen Kohlenwasserstoff, den er Conylen nennt,

$$C_8 H_{16} N_2 O = N_2 + H_2 O + C_8 H_{14}$$

welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem aus dem Hydroxyde des Trimethylconylammoniums gewonnenen übereinstimmt.

Das Conylen und zahlreiche Abkömmlinge desselben sind von Wertheim mit grosser Sorgfalt untersucht worden, seine Zusammensetzung kann nicht bezweifelt werden und so ist denn in der Erzeugung desselben aus dem Coniin mittelst der von mir beschriebenen Reaction eine weitere Bürgschaft für die vorgeschlagene Coniinformel gegeben.

Noch verdient hervorgehoben zu werden, dass, durch diese neue Formel ausgedrückt, das Coniin als ein einfaches Homologon des Piperidins erscheint. Für eine solche Beziehung zwischen diesen Basen spricht auch das Verhalten beider gegen Jodmethyl, welches in der That nicht gleichartiger gedacht werden kann. Allerdings bleibt bei der gegenwärtigen Ausbildung unserer Kenntniss der Isomerieverhältnisse noch immer die Frage offen, ob sich nicht trotz der in der einfachen Beziehung der Moleculargewichte beider Substanzen und der Gleichartigkeit ihrer chemischen Functionen scharf ausgesprochenen Homologie, gleichwohl in der atomistischen Gliederung der bivalenten Gruppen C, H10 und C8 H16 wesentliche Abweichungen geltend machen, welche nicht ausschliesslich durch die verschiedene Anzahl der sie zusammensetzenden Atome bedingt sind. Für das Vorhandensein solcher Abweichungen scheint in der That, auf den ersten Blick wenigstens, die ausserordentlich verschiedene physiologische Wirkung zu sprechen, welche von beiden Basen geübt wird. Das Coniin ist ein Gift von furchtbarer Heftigkeit, während an dem Piperidin bisher giftige Eigenschaften gar nicht aufgefallen sind. Aber die Annahme war nicht ausgeschlossen, dass die Wirkung beider Substanzen gleichwohl eine äbnliche sein möge, obwohl der Intensität nach wesentlich verschieden.

Auf meine Bitte hat mein Freund, Hr. Prof. Hugo Kronecker, im hiesigen physiologischen Institut einige vergleichende Versuche über das toxicologische Verhalten des Piperidins und Coniins angestellt, über deren Ergebnisse er anderen Ortes berichten wird. Hier sei nur erwähnt, dass nach diesen Versuchen trotz der verschiedenen physiologischen Störungen, welche beide Basen hervorbringen, eine Gleichartigkeit in der Wirkungsweise doch auch wieder nicht zu ver-

kennen ist. Beide Substanzen wirken auf das Nervensystem, beide wirken lähmend; sie unterscheiden sich aber, abgesehen von dem grossen Uebergewichte des Coniins betreffs seiner toxischen Intensität in charakteristischer Weise bezüglich ihrer Angriffspunkte im Nervengebiete. Während das Coniin die motorischen Nervenenden lähmt (ähnlich dem Curare), setzt das Piperidin im Wesentlichen die sensible Sphäre ausser Thätigkeit (analog den Alkoholen und dem Chloroform). Es kann demnach in die Reihe der Anaesthetica gestellt werden, während das Coniin zu den Paralyticis gezählt wird.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Einwirkung der Wärme auf die Methylammoniumbasen des Piperidins und Coniins, welche ich der Gesellschaft mitgetheilt habe, laden nach verschiedenen Richtungen hin zur Weiterforschung ein. Zunächst liegt die Aufgabe vor, von den aus dem Piperidin und Coniin abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen — die man wohl auch auf andere Weise wird darstellen lernen — durch Ammoniakzufuhr wieder zu den genannten Basen zurückzugelangen.

$$\begin{array}{ll} C_5 H_8 + H_3 N = C_5 H_{11} N \\ \text{Piperylen} & \text{Piperidin} \\ C_8 H_{14} + H_3 N = C_8 H_{17} N \\ \text{Conylen} & \text{Coniin} \end{array}$$

Nachdem der Versuch zu einer einfachen Formulirung des Problems geführt hat, scheint die Lösung desselben um einen Schritt näher gerückt. Andererseits aber wirft sich die Frage auf, ob sich auf dem Wege der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl, welcher für das Piperidin und Coniin zu immerhin erwünschten Aufschlüssen geführt hat, auch bei anderen complicirteren Stickstoffverbindungen, deren Natur noch verhüllt ist, eine einfache Abspaltung der Kohlenstoffgruppe von dem Stickstoff werde bewerkstelligen lassen. Ich habe bereits einige flüchtige Basen, zumal das Nicotin, das Pyridin und das Chinolin, in den Kreis meiner Forschung gezogen.

Auch bei der Untersuchung des Coniins habe ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. C. Schotten zu erfreuen gehabt.

137. Aug. Kekulé und R. Anschütz: Ueber Tanatar's Trioxymaleïnsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.] (Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung 1) haben wir gezeigt, dass die bei der Oxydation der Fumarsäure mit Kaliumpermanganat entstehende Bioxyfumarsäure Tanatar's nichts anderes als Traubensäure ist. Diese Erfahrung musste uns selbstverständlich veranlassen, auch das

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2150.