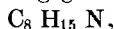


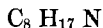
#### 448. A. W. Hofmann: Zur Geschichte des Conydrins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DIV.]

Als ich vor etwa 18 Monaten der Gesellschaft einige Versuche über das Coniin mittheilte<sup>1)</sup>, aus denen hervorging, dass diese Base nicht, wie man bisher allgemein geglaubt hatte, durch die Formel

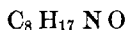


sondern durch



ausgedrückt werde, bemerkte ich bereits, dass nunmehr, im Hinblick auf dieses Ergebniss, auch das Conydrin eine neue Untersuchung erheische.

Bekanntlich hat Wertheim<sup>2)</sup> in der Schierlingpflanze neben dem Coniin eine krystallisirte, sauerstoffhaltige, flüchtige Base entdeckt, für welche er die Formel



<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XIV, 705.

<sup>2)</sup> Wertheim, Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 75.

aufgestellt hat, ein Ausdruck, welcher diesen Körper als eine Art Hydrat des Coniins mit 15 Atomen Wasserstoff erscheinen liess, daher denn auch der für denselben gewählte Name Conydrin.

In der That hat auch Wertheim im Sinne dieser Auffassung das Conydrin der Einwirkung wasserentziehender Mittel unterworfen, — er liess Phosphorsäureanhydrid bei 100° in einer Wasserstoffatmosphäre auf dasselbe einwirken, — und in dieser Reaction eine Base erhalten, welche er durch das Studium der physikalischen und physiologischen Eigenschaften sowohl als durch die Analyse des salzsauren Salzes mit dem direct aus der Schierlingpflanze dargestellten Coniin identificirt zu haben meint.

Angesichts des für das letztere, wie ich glaube, unzweifelhaft festgestellten höheren Wasserstoffgehaltes nahm nun, wie ich auch bereits in einer Note zu der citirten Abhandlung<sup>1)</sup> angedeutet habe, die hier zu lösende Frage folgende Form an:

Entweder die von Wertheim für das Conydrin angenommene Formel ist die richtige, oder dieser Körper enthält, so wie das Coniin, 2 Atome Wasserstoff mehr als man bisher angenommen hatte, so dass also die von Wertheim beobachtete Reaction nach der Gleichung



verlaufen wäre?

Oder aber die bisher angenommene Formel des Conydrins hätte ihre Richtigkeit und die durch Phosphorsäureanhydrid gebildete Base wäre verschieden von der direct aus dem Schierling erhaltenen und besässe wirklich die Zusammensetzung, welche man dem Coniin so lange zugeschrieben hat; die Reaction wäre dann gerade wie es Wertheim angenommen hat, verlaufen, nämlich nach der Gleichung



Oder endlich die Conydrinformel wäre richtig und gleichwohl das in der Reaction gebildete Coniin, das gewöhnliche mit 17 Atomen Wasserstoff: dies würde dann nur in verwickelter Reactionen unter gleichzeitiger Bildung anderweitiger Producte haben entstehen können.

Ich würde nicht im Stande gewesen sein, die Lösung dieser Frage auch nur zu versuchen, wenn ich nicht durch die Güte des Hrn. Dr. Wilh. Merck in Darmstadt mit einer sehr schönen Probe von Conydrin ausgestattet worden wäre, für die ich ihm meinen besten Dank ausspreche. Das in dem Laboratorium der Merck'schen Fabrik dargestellte Conydrin hatte alle Charaktere eines chemisch reinen Körpers und konnte alsbald für die Zwecke des Versuches Verwendung finden. Der sorgfältigen Beschreibung, welche Wertheim von den Eigenschaften des Conydrins gegeben hat, habe ich nur noch hinzuzufügen,

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte IV, 711.

dass diese Base ein gut krystallisirtes, aber zerfliessliches salzsaures Salz bildet und dass sie, mit Benzoylchlorid behandelt, ein aus Alcohol krystallisirbares Benzoylderivat liefert, welches bei 132° schmilzt. Der Schmelzpunkt des Merck'schen Conydrins wurde bei 120° beobachtet; der Siedepunkt liegt bei 226°.

Wertheim hat die Zusammensetzung des Conydrins durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt. Im Folgenden sind die Ergebnisse seiner Analyse mit den Werthen der beiden Formeln, welche hier in Betracht kommen, verglichen:

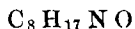
	$C_8H_{17}NO$	$C_8H_{19}NO$	Versuch
Kohlenstoff . .	28.06	27.35	27.67
Wasserstoff . .	5.19	5.96	5.31
Stickstoff . .	4.01	3.99	4.55
Platin . . . .	28.22	28.06	28.00.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die Analyse besser mit der von Wertheim gewählten Formel als mit derjenigen übereinstimmt, welche man im Hinblick auf die neue Coniinformel geneigt sein könnte, für das Conydrin anzunehmen.

Ungleich entscheidendere Ergebnisse aber mussten bei der Analyse des Conydrins selber, welche bisher nicht ausgeführt worden ist, gewonnen werden. Für diese Analyse war das aus der Fabrik stammende Product nochmals aus Wasser umkrystallisirt worden. Die Zahlen, welche man erhielt, bestätigen in unzweideutiger Weise die Wertheim'sche Formel, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	$C_8H_{17}NO$	$C_8H_{19}NO$	Versuch		
			I.	II.	III.
Kohlenstoff	67.13	66.20	66.71	66.75	66.47
Wasserstoff	11.88	13.10	11.88	11.88	11.92;

Es sind zumal die Wasserstoffbestimmungen, welche hier als entscheidend gelten müssen. Die Formel



erscheint demnach als endgültig festgestellter Ausdruck für die Zusammensetzung des Conydrins.

Es blieb nunmehr noch übrig, den Wertheim'schen Versuch der Entwässerung des Conydrins zu wiederholen. Derselbe wurde genau nach dem von ihm angegebenen Verfahren mittelst Phosphorsäureanhydrid ausgeführt. Die Spaltung lässt sich indessen bequemer durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure bewerkstelligen. Es entsteht auf diese Weise in der That ein flüchtiges Oel von stark basischen Eigenschaften, welches täuschend den Geruch des Coniins besitzt.

Bei näherer Untersuchung zeigt es sich jedoch, dass dieses Oel weit davon entfernt ist, ein einheitlicher Körper zu sein. Um dasselbe in seine näheren Bestandtheile zu spalten, bedarf es einer grösseren Menge Conydrins, als mir im Augenblick zur Verfügung steht, und ich will daher für heute nur noch bemerken, dass das aus dem Conydrin erzeugte basische Oel, trotz seiner Aehnlichkeit mit dem Coniin ( $C_8H_{17}N$ ), verschiedene Körper enthält, welche von der Schirlingbase verschieden sind. Ich hoffe auf diese Körper in der Kürze zurückkommen zu können.

#### 449. A. Weber: Ueber Chlorcalcium.

(Eingegangen am 1. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Angaben über das Verhalten des gewässerten Chlorcalciums bei etwa  $180 - 200^0$  stimmen nur wenig überein.

Mitscherlich theilt mit, dass die sechsfach gewässerte Verbindung  $CaCl_2 + 6H_2O$  gegen  $200^0$  vier Wassermoleküle entlasse und dabei in eine weisse poröse Masse, die Verbindung  $CaCl_2 + 2H_2O$  übergehe, dagegen soll nach Legrand eine bei  $179.4^0$  kochende, wässrige Lösung des Chlorcalciums schon weniger wie zwei Moleküle Wasser aufweisen.

Es hatte Interesse den eigentlichen Sachverhalt genau festzustellen und lasse ich ohne weiteres das Ergebniss einiger Versuche folgen.

Reines gewässertes Chlorcalcium (ungefähr  $CaCl_2 + 6H_2O$ ) wurde zunächst jeweilen auf  $180 - 200^0$  erhitzt, wobei eine weisse, poröse Masse entstand. Derartige Präparate habe ich mehrere dargestellt. Sie wurden gewogen, dann immer noch eine Stunde auf  $180 - 200^0$  erhitzt, wieder gewogen, schliesslich vorsichtig geschmolzen und neuerdings gewogen.

a) 3.708 g getrocknetes Chlorcalcium entliessen beim zweiten Trocknen 0.001 g, hierauf beim Schmelzen 0.006 g.

b) 6.267 g anderes Präparat verloren 0.0008 g, dann 0.0075 g.

c) 6.308 g eines dritten Präparats entliessen 0.003 g, hierauf 0.008 g.

d) 5.805 g büssten ein 0.002, weiter 0.014 g.

Das getrocknete Chlorcalcium verlor hiernach beim Niederschmelzen in Procenten an Gewicht:

a) 0.16, b) 0.13, c) 0.12, d) 0.24.

Auch die direkte Analyse des getrockneten Chlorcalciums bestätigte, dass dasselbe so gut wie kein Wasser enthält.