

495. Norton, Sidney A. The elements of chemistry. Cincinnati, New York (1884).
1705. Biedermann, Rud. Die wichtigsten Bestimmungen der Patentgesetze aller Länder. 2. Aufl. Berlin 1885.
1706. Obach, Eugen. Sir William Siemens. London 1884.
1707. Schwalbe. Ueber die Bestrebungen für die Hebung des Unterrichts in den experimentellen Wissenschaften. Berlin 1885. Sep.-Abdr.
1708. Thoms, G. Vorschläge zur Verknüpfung einer Brauerei-Versuchsstation mit der bestehenden landw. chem. Versuchs- und Samen-Control-Station am Polytechnikum zu Riga.
1709. Andreazzi. Les eaux thermales acidules, salines, ferrugineuses, arsenicales avec lithine de Acquarossa.
1710. Guthrie, Frederick. On some thermal and volume changes attending mixture.
1711. Albrecht, Karl. Ueber einige Pyrogallussäure- und Phloroglucin-derivate und die Beziehungen derselben zu Daphnetin und Aesculetin. Inaug.-Diss. Berlin 1884.

| | |
|------------------|--------------------|
| Der Vorsitzende: | Der Schriftführer: |
| A. W. Hofmann. | A. Pinner. |

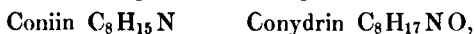
Mittheilungen.

1. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Coniin-Gruppe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXVIII; vorgetragen vom Verfasser.)

I. Spaltungsproducte des Conydrins.

Versuche¹⁾, über welche bereits früher berichtet worden ist, hatten dargethan, dass Coniin und Conydrin keineswegs in dem Verhältnisse zu einander stehen, welches lange Zeit als wohlbegründet gegolten hatte. Auf Grund der allgemein als festgestellt betrachteten Formeln:



welche sich nur durch die Elemente eines Moleculs Wasser von einander unterscheiden, war man geneigt gewesen, die letztere Base als ein Hydrat der ersteren zu betrachten, und diese Betrachtung schien durch die Umwandlung des Conydrins in Coniin, welche Wertheim²⁾, wie er glaubte, mit Hülfe des Phosphorsäureanhydrids bewerkstelligt hatte, eine willkommene Bestätigung gefunden zu haben.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVI, 2313.

²⁾ Wertheim, Lieb. Ann. CXXVII, 75.

Allein unzweifelhafte Versuche¹⁾ hatten den Nachweis geführt, dass das Molecul des Coniins nicht 15, sondern 17 At. Wasserstoff enthalte, und man konnte daher die von Wertheim beobachtete Coniinbildung nur noch dann als durch den Austritt von Wasser aus dem Conydrin erfolgt betrachten, wenn man auch in der letztgenannten Base einen Mehrgehalt von 2 At. Wasserstoff annahm, für beide Körper also die wiederum nur durch die Elemente des Wassers von einander verschiedenen Formeln:



gelten liess. Eine solche Annahme schien nicht geradezu ausgeschlossen, da sich Wertheim bei Ermittlung der Formel des Conydrins mit der Analyse des Platinsalzes begnügt hat, welche die Zahl der in dem Molecul der Verbindung enthaltenen Wasserstoffatome kaum endgültig entscheiden konnte.

Eine erneute Untersuchung des Conydrins und zumal die Analyse der Base selbst, welche weit zuverlässigere Ergebnisse als diejenige des Platinsalzes liefern müsste, hatten jedoch die Richtigkeit der von Wertheim gegebenen Conydrinformel unangreifbar festgestellt, und es mussten daher ernste Zweifel auftauchen, ob die von dem genannten Forscher durch Wasserabspaltung aus dem Conydrin gewonnene Base wirklich Coniin gewesen sei, oder ob nicht vielmehr eine dem Coniin ähnliche, aber wasserstoffärmere Base vorgelegen habe.

Bei einer Wiederholung des Wertheim'schen Versuches, indem man zunächst seiner Angabe entsprechend Phosphorsäureanhydrid, später Salzsäure zur Spaltung des Conydrins in Anwendung brachte, hat es sich in der That herausgestellt, dass das in dieser Reaction auftretende basische Oel weit davon entfernt ist, ein einheitlicher Körper zu sein, dass es jedenfalls aber kein Coniin enthält.

Dies in Kürze das Ergebniss der Versuche, über welche ich der Gesellschaft in der oben citirten Notiz berichtet habe.

Diese Versuche konnten damals nicht weiter geführt werden, weil mein Vorrath an Conydrin erschöpft war. Seit jener Zeit hat mich aber eine neue Ausrüstung mit diesem kostbaren Materiale, welche ich auch diesmal wieder der nicht müde werdenden Theilnahme des Hrn. Wilh. Merck in Darmstadt verdanke, in den Stand gesetzt, die Untersuchung wieder aufzunehmen.

Diese Untersuchung, deren Einzelheiten auf den folgenden Blättern verzeichnet sind, lehrt, dass das durch Wasserabspaltung aus dem Conydrin entstehende Oel zum wenigsten zwei, vielleicht sogar drei, von einander verschiedene, coniinartige Basen enthält, welche durch die Formel



¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 703.

dargestellt werden, also die Zusammensetzung besitzen, die früher dem Coniin zugeschrieben wurde. Die Umbildung des Conydrins erfolgt also ganz im Sinne der Wertheim'schen Auffassung nach der Gleichung:



nur mit dem Unterschiede, dass das basische Product kein Coniin ist, wie Wertheim, durch die damals ganz allgemein als festgestellt betrachtete Formel des Coniins, sowie durch die täuschende Aehnlichkeit des bei der Entwässerung des Conydrins entstehenden basischen Oeles mit der flüssigen Schierlingbase verleitet, angenommen hatte, sondern im Wesentlichen aus zwei wasserstoffärmeren Basen besteht, welche mit einander isomer sind. Ich schlage für diese Basen die Bezeichnung Coniceïne vor, welche sich an den in Frankreich üblichen Namen der Schierlingbase (*Conicine*) anschliesst, und unterscheidet die beiden Modificationen als α - und β -Coniceïn.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass Angesichts der Ergebnisse, welche in der vorliegenden Untersuchung erhalten worden sind, der Name *Conydrin* seine Bedeutung vollständig verloren hat, man könnte den Körper *Conoxin* oder *Oxyconiin* nennen; ich will aber den gebräuchlichen Namen bis auf Weiteres beibehalten. Wenn man die Coniingruppe vollständiger erforscht haben wird, als es bisher gelungen, wird man sich wohl ohnedies zu einer Umgestaltung ihrer Nomenclatur bequemen müssen.

Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Conydrin.

Die Spaltung des Conydrins mit Salzsäure nimmt etwa 4 Stunden lang eine Temperatur von 220° in Anspruch. Geeignete Verhältnisse sind 4 Th. rauchende Salzsäure auf 1 Th. Conydrin. Ein Rohr kann mit beiläufig 20 g der Lösung beschickt werden. Durch Uebersättigung der salzsauren Flüssigkeit mit einem Alkali wurden die Basen in Freiheit gesetzt und konnten als ölige Schicht abgehoben werden. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit blieb aber stets eine kleine Menge salzsaurer Salze zurück, welche in dem Oel aufgelöst war. Man fand es daher zweckmässiger, die Basen zunächst mit Wasserdampf überzutreiben. Sie schwammen als farblos-durchsichtige Schicht von starkem Coniingeruch auf dem Wasser. Ein gegen Ende der Destillation mit Wasserdampf im Halse der Retorte sich ausbreitendes leichtes Krystallnetz zeigte, dass bei der Digestion mit Salzsäure meist ein wenig Conydrin unverändert bleibt. Etwas Conydrin wurde auch noch beobachtet, als die Basen im Scheidetrichter von dem Wasser getrennt und nach der Entwässerung mit Kalihydrat destillirt wurden. Die Flüssigkeit begann bei 150° zu sieden, bei Weitem der grössere Theil ging zwischen 155° und 175° über, der Siedepunkt

stieg dann schnell auf 226°, die Siedetemperatur des Conydrins. Kleine Mengen siedeten schliesslich bei noch viel höherer Temperatur.

Beim Sättigen der Hauptfraction (155—175°) mit Salzsäure liessen sich alsbald zwei krystallisirbare Salze, ein zerfliessliches und ein nicht zerfliessliches, unterscheiden; man erkannte aber auch gleichzeitig, dass sich auf die geringe Verschiedenheit der Löslichkeit beider hin eine Trennung nicht werde bewerkstelligen lassen.

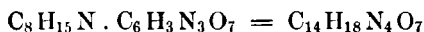
α -Coniceïn. Diese Trennung gelang aber, als man das Basengemenge in Pikrate verwandelte. Es entstand ein weicher Krystallbrei, welcher sich bei der Behandlung mit Alkohol in ein schwer lösliches und in ein leicht lösliches Salz scheiden liess¹⁾. Das in kaltem Alkohol schwer lösliche, in Wasser nahezu unlösliche Salz lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Aus letzterem setzt es sich beim Erkalten in Form gelber Nadeln ab, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren ändert sich dieser Schmelzpunkt nicht mehr.

Statt der Pikrinsäure kann man sich auch mit Vortheil des Quecksilberchlorids zur Trennung des Gemisches bedienen. Versetzt man die salzsauren Salze mit einem Ueberschusse von Quecksilberchlorid, so entsteht eine reichliche krystallinische Fällung. Beim Kochen mit Wasser löst sich ein grosser Theil derselben auf; ein sehr erheblicher Theil bleibt ungelöst. Das schwerlösliche Salz enthält dieselbe Base, welche in dem krystallisirten Pikrate vorhanden ist.

Die Entstehungsweise der in diesem Pikrate und dem schwerlöslichen Quecksilbersalze vorhandenen Base deutete mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Formel



welche auch in der Analyse des Pikrates alsbald eine Bestätigung fand. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₄ | 168 | 47.45 | 47.03 | — |
| H ₁₈ | 18 | 5.09 | 5.06 | — |
| N ₄ | 56 | 15.82 | — | 15.75 |
| O ₇ | 112 | 31.64 | — | — |
| | 354 | 100.00 | | |

Für die Analyse war das Salz bei 100° getrocknet worden.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit ist auch das Verhalten des Coniins zur Pikrinsäure geprüft worden. Das pikrinsaure Coniin fällt beim Vermischen der Bestandtheile als Oel, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich.

Die in dem Pikrate enthaltene Base will ich in weiterer Ausführung des bereits oben gemachten Vorschlags mit dem Namen α -Coniceïn bezeichnen.

Das α -Coniceïn lässt sich aus dem Pikrat mittelst Natronhydrat in Freiheit setzen. Man kann die Base mit Wasserdampf übertreiben; vorzuziehen ist es jedoch, dieselbe mit Aether auszuziehen, da die dieser Gruppe angehörigen Basen beim Kochen mit alkalischer Pikrinsäurelösung leicht eine Veränderung erleiden können. War die Base als Quecksilberverbindung gefällt worden, so hat man es nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff mit einem Chlorhydrate zu thun, welches ohne Weiteres mit Alkali zersetzt werden kann.

Die mittelst Kalihydrat und schliesslich mit Aetzbaryt entwässerte Base siedete bei 155—156°. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche unzweifelhaft auf die Zusammensetzung der in dem Pikrate angenommenen Base hindeuteten, aber auch zeigten, dass sich auf dem angegebenen Wege die Base nicht wasserfrei erhalten lässt. Es wurden Werthe gefunden, welche ungefähr eine Base mit 2 pCt. Wasser voraussetzen.

Erst nach fünfstündigem Sieden über Aetzbaryt und schliesslich über Natrium liessen sich die letzten Spuren Wasser, doch immer nur mit Schwierigkeit, entfernen. Der Siedepunkt stieg hierbei noch um ein Weniges, nämlich auf 158°. Bei der Analyse wurden nunmehr Zahlen erhalten, welche der Formel $C_8H_{15}N$ entsprechen.

| | Theorie | | Versuch | |
|----------|---------|---------|---------|-------|
| C_8 | 96 | 76.80 | 76.92 | — |
| H_{15} | 15 | 12.00 | 12.03 | — |
| N | 14 | 11.20 | — | 11.65 |
| | 125 | 100.00. | | |

Das α -Coniceïn ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche sich an der Luft nicht verändert; Monate lang aufbewahrt, ist die Base vollkommen farblos geblieben. Im wasserfreien Zustande übt die Base auf Pflanzenfarben keine Wirkung: die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Der Geruch ist von dem des Coniins nicht zu unterscheiden.

Auch in seinen physiologischen Eigenschaften gleicht das α -Coniceïn dem Coniin. Schon Wertheim hatte gefunden, dass das durch Entwässerung des Conydrins entstehende Product, welches er für Coniin hielt, auf den thierischen Organismus ähnlich wirke, wie das Coniin. Herr Prof. Hugo Kronecker hat die Güte gehabt, mit dem reinen α -Coniceïn einige Versuche anzustellen, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde. Nach seinen Beobachtungen wirkt das α -Coniceïn schon bei weit geringeren Dosen als das Coniin tödtlich.

In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure, welche die Temperatur -35° zeigte, waren 10—15 g α -Conicein krystallinisch erstarrt; beim Steigen der Temperatur hatten sich die letzten Krystalle bei -16° wieder verflüssigt. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt des Coniins, welches bei derselben Gelegenheit geprüft wurde, scheinen bei -25° zu liegen. Diese Zahlen sind aber nur Annäherungswerthe.

Das Volumgewicht der flüssigen Base ist 0.893 bei 15° . Im Anilindampf bestimmt ergab sich das Gasvolumgewicht zu 62 auf Wasserstoff oder zu 4.29 auf Luft bezogen. Die Theorie verlangt $\frac{125}{2} = 62.5$ auf Wasserstoff oder 4.31 auf Luft bezogen.

Es schien erwünscht, die Zusammensetzung des α -Coniceins durch die Analyse einiger Salze zu bestätigen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in regelmässigen sechsseitigen Tafeln, welche aber mit Begierde Wasser aus der Luft anziehen und zerfliessen. Es ist daher zur Analyse nur wenig geeignet.

Auch das Platinsalz ist leicht löslich, scheidet sich aber aus concentrirter Flüssigkeit beim Erkalten in grossen, gelben rhombischen Säulen aus. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab 29.74 pCt. Platin; die Formel



verlangt 29.75 pCt.

Das Goldsalz bildet schwer lösliche gelbe Nadeln, welche sich bei 100° allmählich zersetzen und daher *in vacuo* getrocknet werden müssen. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|---------|---------|-------|-------|
| C ₈ | 96 | 20.65 | 20.53 | — | — |
| H ₁₆ | 16 | 3.44 | 3.49 | — | — |
| N | 14 | 3.01 | — | — | — |
| Au | 197 | 42.36 | — | 42.27 | 42.51 |
| Cl ₄ | 142 | 30.54 | — | — | — |
| | 465 | 100.00. | | | |

Auch mit Zinnchlorid bildet das α -Conicein eine krystallinische Verbindung, welche aber sehr löslich ist.

Bei der Behandlung mit Brom und Alkali entsteht ein schwerlösliches krystallinisches Product, das nicht weiter untersucht worden ist.

Das α -Conicein ist eine tertiäre Base. Mit Jodmethyl zusammengebracht, erwärmt es sich, und beim Erkalten entstehen Krystalle, welche äusserst löslich in Wasser und in Alkohol sind. Aus absolutem Alkohol, dem man etwas wasserfreien Aether zugemischt hat,

lassen sie sich umkrystallisiren. Man erkannte unschwer, dass das Jodid einer Ammoniumbase



vorlag. Diese Formel verlangt 47.56 pCt. Jod; gefunden wurden nach der Carius'schen Methode 47.28 pCt. Durch Kochen mit Silberchlorid wurde aus dem Jodide das entsprechende Chlorid gewonnen, und aus diesem das Platinsalz als hellgelbes, ziemlich schwerlösliches Pulver erhalten. Die Analyse gab 28.48 pCt. Platin; der Formel



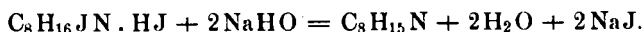
entsprechen 28.55 pCt.

Mit Silberoxyd behandelt lieferte das Jodid das stark alkalische Hydroxyd, welches alle Charaktere einer freien Ammoniumbase zeigte. Bei der Destillation wurden mehrere flüchtige Basen erhalten. Die Reaction scheint ähnlich zu verlaufen, wie ich es bei den dimethylirten Abkömmlingen des Piperidins¹⁾ und Coniins²⁾ beobachtet habe. Die Operation wurde aber nicht in hinreichendem Maassstabe ausgeführt, um den Process ins Einzelne verfolgen zu können. Nur so viel wurde festgestellt, dass sich unter den bei der Destillation gebildeten Basen auch wieder α -Conicein befindet, welches an der Bildung des charakteristischen Pikrates ohne Mühe erkannt wurde.

Das α -Conicein lässt sich aus dem Conydrin noch auf einem anderen Wege gewinnen. Weiter unten wird des Jodhydrats einer jodhaltigen Base,



gedacht werden, welche sich bei der Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Conydrin bildet. Erhitzt man dieses Jodhydrat mit Natronlauge zum Sieden, so geht mit den Wasserdämpfen α -Conicein über.



Die so gebildete Base wurde mit der bei der Einwirkung der Salzsäure entstehenden durch Darstellung des schwerlöslichen Pikrats vom Schmelzpunkte 225° identificirt.

Umwandlung des Coniins in α -Conicein.

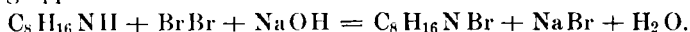
Das α -Conicein kann auch, wie ich der Gesellschaft bereits in einer kurzen Notiz³⁾ mitgetheilt habe, aus dem Coniin gewonnen werden. Mischt man 1 Mol. salzsaures Coniin und 1 Mol. Brom, so entsteht

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 659.

²⁾ Hofmann, ibid. XIV, 705.

³⁾ Hofmann, ibid. XVI, 358.

auf Zusatz von Alkali ein Bromderivat, welches 1 Atom Brom in der Imidgruppe enthält.



Durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt sich dieses Bromderivat in Bromwasserstoffsäure und α -Coniceïn.



Ich komme auf diese Umbildung weiter unten ausführlicher zurück.

Rückbildung des Coniins aus α -Coniceïn.

Angesichts der eben erwähnten Bildungsweise des α -Coniceïns lag der Gedanke nahe, letzteres wieder in Coniin zurückzuverwandeln. Das zum Versuch verwendete α -Coniceïn war aus Conydrin gewonnen. In Berührung mit Wasser und Natriumamalgam wurde keine Wasserstoffaddition beobachtet. Als aber α -Coniceïn mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Jodwasserstoffsäure (Vol. Gew. 1.96) und etwas gewöhnlichem Phosphor vier bis fünf Stunden lang im Einschlussrohr bei 200^o digerirt wurde, liess sich die Umwandlung in Coniin mit Sicherheit constatiren, obwohl sich stets nur kleine Mengen bilden. Aus dem Jodide wurden die Basen mit Alkali in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und der ätherischen Lösung mit Salzsäure entzogen. Beim Eindampfen der Chloride wurden zertliessliche Krystalle von salzsaurem α -Coniceïn erhalten, welche nicht zertliessliche Nadeln von salzsaurem Coniin umgaben. Durch Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols konnten sie isolirt werden. Indem man die Mutterlauge vom neuem mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelte und diesen Process noch zwei- bis dreimal wiederholte, gelang es schliesslich, eine hinreichende Menge ganz reinen, luftbeständigen salzsauren Coniins zu erhalten, welches der Analyse unterworfen werden konnte.

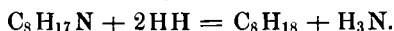
| | α -Coniceïnchlorhydrat $C_8H_{15}N \cdot HCl$ | Coniinchlorhydrat $C_8H_{17}N \cdot HCl$ | Versuch |
|-------------|---|---|---------|
| Kohlenstoff | 59.44 | 58.71 | 58.77 |
| Wasserstoff | 9.90 | 11.00 | 11.04 |

Reduction des Coniins zu Octan.

Bei einigen der Digestionen des α -Coniceïns mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, bei welchen die Temperatur eine besonders hohe gewesen war, hatte sich auf dem Digestionsproducte eine dünne Oelschicht angesammelt. Man durfte in diesen Fällen wohl annehmen, dass die Reduction über das Coniin hinausgegangen sei und die Bildung von Octan veranlasst habe. Um in dieser Beziehung klar zu sehen, wurde Coniin selbst mit concentrirter Jodwasserstoffsäure

8—10 Stunden lang auf eine Temperatur von nahezu 300° erhitzt. In der That schwamm nunmehr auf der dunkelgefärbten Jodwasserstoffsäure in der erkalteten Röhre eine hohe Schicht vollkommen farblosen Octans, während sich in der sauren Lösung eine reichliche Menge von Ammoniak, aber kein Coniin mehr nachweisen liess.

Die Reaction scheint fast quantitativ vor sich zu gehen:



Das Octan braucht man nur abzuheben und über Natrium zu destilliren, um es alsbald rein zu erhalten. Es riecht täuschend ähnlich wie Petroleum. Der Siedepunkt liegt bei 118—120°. Prüfung mit Brom ergab, dass es kein Octen enthielt.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₈ | 96 | 84.21 | 83.51 | 83.99 |
| H ₁₈ | 18 | 15.79 | 15.57 | 15.42 |
| | 114 | 100.00 | 99.08 | 99.41 |

Das Gasvolumgewicht, im Wasserdampf genommen, wurde zu 57.51 auf Wasserstoff und zu 3.97 auf Luft bezogen gefunden. Die Theorie verlangt $\frac{114}{2} = 57$ auf Wasserstoff und 3.94 auf Luft bezogen. Im flüssigen Zustande hat das Octan bei 11° das Volumgewicht 0.712.

Ist der bei der Reduction des Coniins auftretende Kohlenwasserstoff das normale Octan? Angesichts der abweichenden Angaben über den Siedepunkt dieses Octans lässt sich diese Frage kaum mit voller Sicherheit beantworten. Pelouze und Cahours¹⁾ gaben für das aus dem Petroleum isolirte Octan den Siedepunkt 115—118°, Schorlemmer²⁾ fand für das derselben Quelle entstammende 119—125°, für das aus Wigan Cannel³⁾ gewonnene 119—120°, Greville Williams⁴⁾ endlich für das aus Boghead Cannel dargestellte 116 bis 121°. Das Mittel dieser Siedepunktangaben (119°) weicht von dem Siedepunkt des aus Coniin durch Reduction erzielten Octans kaum ab. Anders verhalten sich die Angaben über den Siedepunkt des synthetisch dargestellten Octans, denen man doch geneigt ist, grösseres Vertrauen zu schenken. Synthetisch ist das Octan von Zincke⁵⁾ aus dem

¹⁾ Pelouze und Cahours, Ann. de Chim. et de Phys. [4] I. 5.

²⁾ Schorlemmer, Lieb. Ann. CLII, 153.

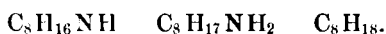
³⁾ Derselbe, Chem. Soc. J. XV, 425.

⁴⁾ Greville Williams, Phil. Trans. 1857, 455.

⁵⁾ Zincke, Lieb. Ann. CLII, 155.

normalen Octyljodid durch Behandlung mit Natriumamalgam, von Schorlemmer ¹⁾ aus dem nämlichen Jodid (aus Petroleum durch Umwandlung in Chlorid und Alkohol bereitet) mit Zink und Salzsäure, von demselben Forscher ²⁾ endlich aus normalem Butyljodid (aus Buttersäure stammend) durch Einwirkung von Natrium gewonnen worden. Das so erhaltene Octan zeigte beziehungsweise die Siedepunkte 124—125°, 124°, 123—125°. Es bleibt hier im günstigsten Falle immer noch eine Differenz von 4°, welche nicht ohne Weiteres vernachlässigt werden kann, und da die Theorie nicht weniger als 18 verschiedene Octane in Aussicht stellt, so würde es voreilig sein, diese Frage im Augenblick entscheiden zu wollen.

Zwischen dem Coniin und dem Octan lässt sich als Zwischenproduct noch ein primäres Amin, ein Octylamin, annehmen:



Man dürfte wohl vermuthen, dass sich unter glücklich gewählten Verhältnissen die Reduction des Coniins auf halbem Wege würde aufhalten lassen. Es ist dies aber nur sehr unvollständig gelungen, und es bedurfte eines umständlichen Verfahrens, um die Anwesenheit eines primären Amins unter den Reductionsproducten festzustellen.

Wird das Coniin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor acht Stunden lang einer Temperatur von etwa 280° ausgesetzt, so ist die Base nicht vollständig in Octan übergegangen, und neben viel unangegriffenem Coniin ist in der Jodwasserstoffsäure eine sehr kleine Menge einer Base enthalten, welche sich als ein Octylamin erweisen dürfte. Ihre Gegenwart gab sich zu erkennen, als man nach Entfernung des Octans die saure Lösung mit Alkali neutralisirte und die mit Wasserdampf übergetriebenen Basen in Chlorhydrate verwandelte. Indem man das trockene Gemisch der salzsauren Salze mit Aether-Alkohol übergoss, löste sich das gesuchte Salz, während das Chlorhydrat des Coniins mit dem von der Octanbildung herührenden Salmiak zurückblieb. Durch Verdampfen der Lösung und wiederholte Behandlung mit Aether-Alkohol, erhielt man endlich einen Rückstand, welcher mit Platinchlorid ein schmutzig gelbes, schwer lösliches Platinsalz lieferte. Aus diesem wurde durch Schwefelwasserstoff eine kleine, zur Analyse leider nicht ausreichende Menge salzsauren Salzes gewonnen. Dass aber die in dem Chlorhydrat enthaltene Base eine primäre war, liess sich leicht mittelst der Chloroformreaction erkennen. Es bedarf weiterer Versuche, um diese primäre Base als Octylamin zu charakterisiren.

¹⁾ Schorlemmer, Lieb. Ann. CLII, 155.

²⁾ Derselbe, Lieb. Ann. CLXI, 280.

Basen, welche bei der Zerlegung des Conydrins neben α -Coniceïn gebildet werden.

Im Vorhergehenden (vergl. S. 7) ist erwähnt worden, dass die Spaltung des Conydrins mittelst Salzsäure ein Gemenge von Basen lieferte, aus welchem sich das α -Coniceïn in der Form eines schwerlöslichen Pikrats abscheiden liess. Wird die alkoholische Mutterlauge des Pikrats, aus welcher man das schwerlösliche Salz nach Möglichkeit entfernt hat, abgedampft und mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein öliges Pikrat von braungelber Farbe ab, welches nicht mehr erstarrt. Durch Alkali werden die in dieser Verbindung vorhandenen Basen in Freiheit gesetzt. Es ist aus dem schon (vergl. S. 9) oben angegebenen Grunde nicht rathsam, sie mit Wasserdampf überzutreiben. Bei einem Versuche, sie auf diese Weise zu gewinnen, wurden sehr beträchtliche Verluste erlitten. Mit den überdestillirenden Basen gingen reichliche Mengen von Ammoniak über; die alkalische Flüssigkeit in der Retorte, auf welcher nicht unerhebliche Mengen eines braunen Harzes schwammen, lieferte bei der Uebersättigung mit Schwefelsäure höhere Glieder der Fettsäurereihe, während sich gleichzeitig salpetrige Säure entwickelte.

Weit vortheilhafter ist es, das mit einem Ueberschusse von Alkali zersetzte Pikrat mit Aether auszuschütteln.

Die bei der Verdunstung des Aethers zurückbleibenden und mit Kalihydrat entwässerten Basen stellen eine farblose Flüssigkeit von stark coniinartigem Geruch dar, welche zwischen 165 und 170°, also erheblich höher als das α -Coniceïn (Sdp. 158—159°) siedet.

Die aus dem öligen Pikrate abgeschiedene basische Flüssigkeit ist, wie schon der steigende Siedepunkt andeutet, kein einheitlicher Körper. Dies erhellt auch unzweideutig bei der weiteren Untersuchung derselben. Denn, löst man die Flüssigkeit in Salzsäure, so wird beim Abdampfen eine weisse krystallinische Masse erhalten, welche aus luftbeständigen und zerfliesslichen Salzen besteht.

Der Untersuchung dieses Salzgemisches haben sich recht erhebliche Schwierigkeiten in den Weg gestellt, und ich bin weit entfernt, behaupten zu wollen, dass sie vollständig überwunden worden seien.

Der Hauptbestandtheil des in dem öligen Pikrate vorhandenen Basengemenges ist eine bei gewöhnlicher Temperatur starre Base, welche ich, da sie mit dem α -Coniceïn isomer ist, mit dem Namen β -Coniceïn bezeichnen will. Ihre Abscheidung im reinen Zustande wird durch die Gegenwart flüssiger Basen sehr erschwert. Diese flüssigen Basen bestehen zum Theil aus α -Coniceïn, welches sich mittelst der angeführten Methoden, der Natur der Sache nach, nicht vollständig entfernen lässt. Aber neben dem α -Coniceïn ist noch ein anderer flüssiger basischer Körper vorhanden. Möglich, dass dieses

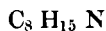
dritte Spaltungsproduct des Conydrins dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das α - und β -Conicein. Neben dieser noch nicht hinreichend definirten Base scheinen auch noch kleine Mengen eines sauerstoffhaltigen basischen Körpers vorhanden zu sein.

β -Conicein. Die Abscheidung dieser Base aus dem gemischten Oele schien sich am leichtesten durch Ueberführung desselben in das Chlorhydrat bewerkstelligen zu lassen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren, theilweise aus Wasser, theilweise aus Alkohol, liess sich in der That schnell ein vollkommen luftbeständiges Salz erhalten, welches einen einheitlichen Eindruck machte. Dieses Salz ist aus Gründen, welche ein Blick auf die Versuchszahlen erkennen lässt, des Oefteren analysirt worden. Für die Analysen I—IV war das Salz aus Wasser, für die Analysen V—VII aus Alkohol umkrystallisirt worden. Analyse VII wurde im Sauerstoffstrom ausgeführt. Die Salze, von verschiedener Darstellung, waren theilweise bei 100^o, theilweise bei 120^o getrocknet worden.

Bei diesen Versuchen wurden folgende Werthe ¹⁾ erhalten:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 58.04 | 58.18 | 58.15 | 58.00 | 58.21 | 58.23 | 58.25 |
| Wasserstoff | 10.05 | 10.15 | 10.06 | 10.28 | 9.74 | 9.82 | 9.85 |

Diese Zahlen deuten unter Mitberücksichtigung der Bildungsweise der Basen aus dem Conydrin unzweideutig auf eine oder mehrere Basen von der Formel



hin, deren Chlorhydrat folgende Werthe verlangt:

| | | |
|-----------------|-------|--------|
| C ₈ | 96 | 59.44 |
| H ₁₆ | 16 | 9.90 |
| N | 14 | 8.68 |
| Cl | 35.5 | 21.98 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 161.5 | 100.00 |

Allerdings lässt der constant auftretende Verlust von etwa 1 pCt. Kohlenstoff bei diesen Analysen die Gegenwart einer fremden Substanz

¹⁾ Aehnliche Zahlen sind von Wertheim (Lieb. Ann. C. 336) bei der Analyse des Salzes erhalten worden, welches er durch Sättigen der bei der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf das Conydrin entstehenden Basen mit Salzsäure gewonnen und aus Alkohol umkrystallisirt hatte. Die Analyse ergab:

| | |
|-----------------------|-------|
| Kohlenstoff | 58.86 |
| Wasserstoff | 10.05 |
| Chlor | 21.52 |

Aus diesen Zahlen leitete Wertheim ganz naturgemäss die damals für das Coniin geltende Formel C₈H₁₅N ab.

in dem Salze nicht verkennen. Man konnte einen Augenblick an Verunreinigung mit Salmiak denken, allein besonders angestellte Versuche schliessen die Anwesenheit jeder Spur von Ammoniak aus. Die Natur der fremden Beimischung, vielleicht einer sauerstoffhaltigen Base, muss vor der Hand dahingestellt bleiben.

Als die Lösung des analysirten Chlorhydrats mit Goldchlorid versetzt wurde, schied sich ein öliges Goldsalz aus, welches aber schnell zu tafelförmigen Krystallen erstarrte. Diese Krystalle schmelzen in heissem Wasser, in dem sie sich reichlich lösen. Wenn man die Lösungen verdünnt mit einander mischt, lässt sich das Goldsalz in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

Die Analyse, für welche das Salz *in vacuo* getrocknet wurde, führte zu der durch die Untersuchung des Chlorhydrats angedeuteten Formel



welche folgende Werthe fordert:

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|
| C ₈ | 96 | 20.64 | 19.97 | — | — |
| H ₁₆ | 16 | 3.45 | 3.45 | — | — |
| N | 14 | 3.01 | — | — | — |
| Au | 197 | 42.36 | — | 42.39 | 42.47 |
| Cl ₄ | 142 | 30.54 | — | — | — |
| | 465 | 100.00 | | | |

Die Analyse auch des Goldsalzes zeigt einen Verlust an Kohlenstoff: man durfte gleichwohl hoffen, dass man aus diesem gut krystallisirten Salze die Base im Zustande der Reinheit gewinnen werde. Zu dem Ende wurde eine grössere Menge des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das beim Abdampfen der entgoldeten Lösung zurückbleibende, gut krystallisirte Salz wurde alsdann mit Alkali zerlegt, und die mit Wasserdampf übertriebene Base zunächst mit Kalihydrat entwässert und schliesslich noch etwa drei Stunden bei 200° mit Natrium in Berührung gelassen. Die klare, stark nach Coniin riechende Flüssigkeit siedete nunmehr bei 167—169°. Einer Temperatur von —5 bis —10°, wie man sie durch rasches Verdampfen von Aether leicht hervorbringt, ausgesetzt, erstarrte diese Flüssigkeit zu einer aus weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche aber bei 20° schon wieder zerfloss. Die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle enthielten noch immer kleine Mengen einer flüssigen Materie, welche erst durch starkes Pressen bei möglichst niedriger Temperatur entfernt werden konnte. Die zurückbleibenden Krystalle zeigten nunmehr den Schmelzpunkt 41°, und dieser Schmelzpunkt änderte sich auch nicht mehr, als der ganze Vorrath geschmolzen und nach dem

Erstarren von Neuem zwischen Fließpapier gepresst wurde. Es ist diese starre, bei 41° schmelzende Base, welche ich mit dem Namen β -Conicein bezeichne.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass sowohl in dem analysirten Chlorhydrat als auch in dem daraus dargestellten Goldsalze dem krystallinischen β -Conicein noch eine basische Flüssigkeit beigeiselt war, vielleicht von gleicher, jedenfalls von sehr ähnlicher Zusammensetzung. Das dem so sei, ergab sich auch aus weiteren Versuchen. Als man das salzsaure Salz direct, ohne dass es in Goldsalz übergeführt worden wäre, mit Alkali behandelte und die frei gewordene und mit Kalihydrat und Natrium getrocknete ölige Base einer Kältemischung aussetzte, schieden sich alsbald Krystalle der bei 41° schmelzenden starren Base ab, allein in verhältnissmässig geringer Menge, — aus 15 g des Gemenges wurde nicht mehr als 1.5 g reiner Krystalle erhalten, — ein Beweis, dass durch die Umwandlung des Chlorhydrats in Goldsalz eine erhebliche Anreicherung der starren Base stattgefunden hatte.

Ueber die Natur der neben der starren Base auftretenden flüssigen Base von wahrscheinlich gleicher Zusammensetzung kann ich im Augenblick nichts Bestimmteres mittheilen. An anderer Stelle wird eine dritte Base von der Zusammensetzung der Coniceine beschrieben werden, welche aus dem Coniin entsteht und den Namen γ -Conicein erhalten hat. Ich habe es längere Zeit für wahrscheinlich gehalten, dass die neben der pikratbildenden und starren Base unter den Spaltungsproducten des Conydrins auftretende flüssige Base mit dem γ -Conicein identisch sei, bin aber später, wie an derselben Stelle näher dargelegt werden soll, von dieser Ansicht wieder abgekommen.

Das β -Conicein lässt sich nicht nur durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Conydrin gewinnen; es entsteht auch bei der Behandlung desselben mit Jodwasserstoffsäure. In letztgenannter Reaction gebildete, sehr charakteristische und daher leicht fassbare Zwischenproducte werfen ein willkommenes Streiflicht auf die Natur der starren Base. Ich komme auf diesen Process weiter unten (vergl. S. 21) eingehend zurück. Hier soll nur noch bemerkt werden, dass für die zunächst zu beschreibenden weiteren Versuche das β -Conicein mit Hilfe theils der Salzsäure, theils der Jodwasserstoffsäure erhalten worden war.

Das β -Conicein, ob auf die eine, ob auf die andere Weise gewonnen, schießt in nadelförmigen, den eigenthümlichen Geruch des Coniins besitzenden Krystallen an, welche in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die wässrige Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction.

Angesichts der nahen Beziehung, in welcher das β -Conicein zu dem Coniin, besonders aber zu dem α -Conicein steht, war die Er-

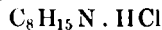
forschung seiner physiologischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Einige Versuche, welche Hr. Prof. Hugo Kronecker über die Wirkungen desselben begonnen hat, sind noch nicht zum Abschlusse gelangt. Derselbe theilt mir jedoch schon heute mit, dass das β -Coniceïn jedenfalls weit schwächer wirkt als das α -Coniceïn. Kaninchen erholten sich wieder, selbst wenn die Dose des β -Coniceïns bis zum Vierfachen derjenigen Menge gesteigert ward, in welcher das α -Coniceïn eine tödtliche Wirkung übt.

Die Krystalle des β -Coniceïns, welche sich seit Monaten vollkommen unverändert erhalten haben, schmelzen bei 41° . Der Siedepunkt der krystallisirten Base liegt bei 168° , also fast genau bei derselben Temperatur, bei welcher das Coniin siedet. Trotz dieses hohen Siedepunktes ist sie ausserordentlich flüchtig. Bei einem Versuche, die Base für die Analyse *in vacuo* zu trocknen, verflüchtigten sich in zehn Minuten nicht weniger als 25 mg. Angesichts des geringen Vorraths von β -Coniceïn, welcher mir zur Verfügung stand, musste ich mich entschliessen, die zwischen Fliesspapier getrocknete Base zu verbrennen, obwohl ich nach den Erfahrungen, welche bei der Untersuchung des α -Coniceïns gesammelt worden waren, kaum erwarten durfte, dass die so erhaltene Base absolut wasserfrei sei.

In der That zeigte sich ein erheblicher Verlust an Kohlenstoff. Ich stelle die gefundenen mit den berechneten Werthen zusammen.

| | $C_8H_{15}N$ | Versuch | $C_8H_{15}N$ mit 1 pCt. Wasser |
|-------------|--------------|---------|--------------------------------|
| Kohlenstoff | 76.80 | 75.71 | 76.03 |
| Wasserstoff | 12.00 | 11.67 | 11.99 |
| Stickstoff | 11.20 | 11.34 | 10.98 |
| | 100.00 | 98.72 | 99.00 |

Das salzsaure β -Coniceïn wird leicht erhalten durch Auflösen der krystallisirten Base in Chlorwasserstoffsäure; die Lösung erfolgt unter Erwärmung. Beim Abdampfen der neutralen Flüssigkeit werden farblose Prismen gewonnen, welche sehr löslich, aber vollkommen luftbeständig sind. Analysen eines Chlorhydrats, welches aber noch nicht ganz rein war, sind bereits im Vorstehenden angeführt worden (vergl. S. 16). Die Analyse des aus der starren Base dargestellten, bei 100° getrockneten salzsauren Salzes lieferte Werthe, welche der Formel



entsprechen.

| | Theorie | | Versuch | | |
|----------|---------|--------|---------|-------|-------|
| C_8 | 96 | 59.44 | 58.79 | 59.42 | — |
| H_{16} | 16 | 9.90 | 10.04 | 10.27 | — |
| N | 14 | 8.68 | — | — | — |
| Cl | 35.5 | 21.98 | — | — | 21.79 |
| | 161.5 | 100.00 | | | |

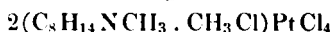
Das Goldsalz fällt als Oel, welches aber bald krystallinisch erstarrt. Seine Eigenschaften stimmen im wesentlichen mit denen des noch nicht ganz reinen Salzes überein, dessen Analyse bereits früher gegeben worden ist (vergl. S. 17). Das aus dem Chlorhydrat der starren Base gewonnene Goldsalz zeigte *in vacuo* getrocknet die Zusammensetzung



welcher 42.36 pCt. Gold entsprechen; gefunden wurden 42.40 pCt.

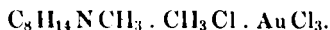
Das β -Coniceïn liefert auch ein krystallinisches Platinsalz, allein es ist so ausserordentlich löslich, dass es sich nur mit der grössten Schwierigkeit erhalten lässt; für die Analyse ist es daher nur wenig geeignet. Wenn sich die Base mit Zinnchlorid vereinigt, so ist die Verbindung jedenfalls eine äusserst lösliche; ich habe sie nicht krystallisirt erhalten.

Noch erschien es von Wichtigkeit, festzustellen, zu welcher Classe von Basen das β -Coniceïn gehöre. Dass dasselbe nicht wie das α -Coniceïn eine tertiäre Base sei, liess sich alsbald durch die starke Wärmeentwicklung erkennen, welche beim Vermischen der Base mit Essigsäureanhydrid erfolgte; es war aber auch keine primäre, denn mit Alkali und Chloroform wurde kein Isonitril gebildet; das β -Coniceïn musste also eine secundäre sein. Diese Schlussfolgerung wurde überdies durch das Studium seines Verhaltens zum Jodmethyl bestätigt. Es bot kein Interesse, die in erster Linie zu erwartende tertiäre Methylbase zu isoliren. Man liess daher das Jodmethyl alsbald in Gegenwart eines kleinen Ueberschusses von Natron in alkoholischer Lösung auf die starre Base einwirken. Die Reaction war ziemlich heftig; die Lösung enthielt das Jodid der dimethylirten Ammoniumbase, welches, obschon sehr löslich in Wasser, gleichwohl in guten Krystallen erhalten werden konnte. Um die Ammoniumbase zu identificiren, wurde die Lösung mit Salzsäure und Chlorsilber behandelt, das Kochsalz zum grösseren Theile durch Behandlung des Abdampfrückstandes mit absolutem Alkohol entfernt, und das in demselben lösliche Chlorid nach Entfernung des Alkohols mit Platinchlorid gefällt. Das Platinsalz bildet leichtlösliche Prismen, welche sich umkrystallisiren lassen. Bei 200° getrocknet lieferte das Salz 27.45 pCt. Platin. Die Verbindung



verlangt 27.43 pCt.

Das Goldsalz ist schwerer löslich, lässt sich aber gleichfalls umkrystallisiren. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel



Theorie: 39.95 pCt. Gold. Versuch 40.11 pCt.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Conydrin.

Wird das Conydrin mit dem vierfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor 3 bis 4 Stunden lang einer Temperatur ausgesetzt, welche 150° nicht übersteigt, so enthält die Digestionsröhre nach dem Erkalten eine Menge farbloser, prismatischer Krystalle. Wird die angegebene Temperatur erheblich überschritten, so vermindert sich die Ausbente an Krystallen; bei 300° entsteht gerade wie bei dem Versuch mit Coniin (vergl. S. 13) fast nur Octan. Die Krystalle sind in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht löslich und lassen sich daher aus letzterem mit Vortheil umkrystallisiren; sie können unverändert bei 100° getrocknet werden. Die Analyse zeigte, dass hier das Jodhydrat eines jodirten Coniins



vorlag, aus dem Conydrin durch Substitution von 2 At. Jod für 1 At. Sauerstoff gebildet:



Es ist dieses das Salz, dessen schon im Vorhergehenden als einer Quelle für die Gewinnung von α -Conicein (vergl. S. 11) gedacht worden ist.

Beim Kochen des Salzes mit Silbernitrat wird der ganze Jodgehalt desselben als Jodsilber ausgeschieden; auf diese Weise wurden 66.37 pCt. Jod gefunden. Die Theorie verlangt 66.71 pCt.

Wird die Lösung des Jodids in der Kälte mit Silberchlorid so lange digerirt, als sich letzteres noch in Jodsilber verwandelt, so wird nur die Hälfte des in den Krystallen enthaltenen Jods entfernt, indem sich ein Chlorhydrat von der Formel



bildet. Beim Abdampfen schießt dieses Chlorid in Krystallen an, die, obwohl immer noch schwerlöslich, sich doch viel leichter lösen, als das entsprechende Jodhydrat. Mit Platinchlorid versetzt liefert dieses Chlorhydrat ein schwerlösliches, krystallinisches Platinsalz von der Formel



welchem 21.46 pCt. Platin entsprechen. Gefunden wurden 22.05 und 21.83 pCt. Der etwas zu hoch gefundene Platingehalt ist wahrscheinlich durch den Umstand bedingt, dass sich schon etwas von dem Platinsalze der gleich zu erwähnenden chlorhaltigen Base gebildet hatte.

Wird das Jodhydrat der jodirten Base eine viertel Stunde lang mit einem Ueberschusse von Chlorsilber gekocht, so wird auch das zweite Jodatome durch Chlor ersetzt, indem sich ein in blättrigen Krystallen anschliessendes Chlorhydrat einer chlorirten Base bildet, dessen Zusammensetzung



durch die Analyse des entsprechenden Platinsalzes festgestellt ward. Letzteres krystallisirt in schönen, gelben, ziemlich leichtlöslichen Nadeln, welche bei 100° getrocknet 26.95 pCt. Platin liefern. Der Formel

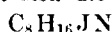


entsprechen 26.80 pCt.

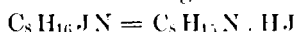
Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche lassen unzweifelhaft erkennen, dass in den durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Conydrin gebildeten Krystallen das Jodhydrat eines Jodconiins vorliegt. Ein weiterer Beweis für diese Auffassung ergab sich bei der Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Lösung des Salzes. Wird dieselbe kurze Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, so ist die jodirte Base glatt in Coniin übergegangen. Uebersättigt man nunmehr mit Alkali, so geht bei der Destillation mit Wasserdampf reines Coniin über, welches zumal durch das Studium des charakteristischen luftbeständigen Chlorhydrats identificirt wurde.

Die Ueberführung des Conydrins in Coniin, welche man früher durch Anwendung von Entwässerungsmitteln irrtümlich geglaubt hatte, bewerkstelligt zu haben, lässt sich also unter Zuhülfenahme von Jodwasserstoffsäure ohne Schwierigkeit verwirklichen.

Das Jodid des Jodconiins bietet nach verschiedenen Richtungen hin Interesse. Versetzt man die Lösung desselben in der Kälte vorsichtig mit Alkali, so scheidet sich die freie Base



als schweres Oel aus, welches von dem gleichzeitig gebildeten Jodkalium durch Aether getrennt werden kann. Verdampft man den Aether. — durch Abblasen auf einem Uhrglase z. B., — so bleibt die Base zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sie sich längere Zeit unverändert; erhitzt man sie aber auf eine Temperatur, die nur wenige Grade über dem Siedepunkt des Wassers liegt, so erfolgt eine Umbildung, indem sie nach der Gleichung



in ein Jodhydrat übergeht.

Das Bemerkenswerthe dieser Umbildung ist jedenfalls, dass sich in einigen Fällen das flüssige α -Coniceïn, in anderen das starre β -Coniceïn bildet. Vielleicht ist es richtiger, zu sagen, dass stets beide Basen neben einander entstehen, dass aber in einigen Fällen vorzugsweise die flüssige, in anderen vorwaltend die starre Base auftritt. Jedenfalls war das starre β -Coniceïn stets von flüssigem α -Coniceïn begleitet, welches sich durch Bildung des charakteristischen Pikrates leicht nachweisen liess. Es muss dahingestellt bleiben, ob nicht das in anderen Fällen beobachtete flüssige α -Coniceïn, welches selbst in einer starken Kältemischung keine Krystalle mehr absetzte, gleichwohl noch erhebliche Mengen der starren Base enthalten habe,

da schon die Gegenwart kleiner Mengen flüssiger Base die Ausscheidung des starren Coniceïns zu hindern vermag. Es hat begreiflich nicht an Versuchen gefehlt, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich die aus dem Jodhydrat ausgeschiedene Jodbase geradezu, sei es in α -Coniceïn, sei es in β -Coniceïn, verwandele: diese Versuche sind jedoch alle gescheitert. Dagegen ist es einigermaassen gelungen, die directe Zerlegung des Jodhydrats so zu leiten, dass nach Wunsch vorwaltend die eine oder die andere der beiden Coniceïnbasen gebildet wird.

Versetzt man das Jodhydrat mit einem Ueberschusse von Natronlauge und leitet durch die Mischung einen Strom von Wasserdampf, so geht eine basische Flüssigkeit über, welche entweder ganz oder vorwiegend aus α -Coniceïn besteht, wenigstens setzt sie auch bei starker Abkühlung keine Krystalle ab.

Wird dagegen das trockene Jodhydrat, mit wasserfreiem Kalk gemischt, der Destillation unterworfen, so ist das Destillat ebenfalls flüssig und enthält stets erhebliche Mengen von α -Coniceïn, allein bei der Abkühlung zeigen sich alsbald Krystalle von β -Coniceïn.

Angesichts der Beständigkeit, welche das im freien Zustande so veränderliche Jodconiin in seinen Verbindungen mit Säuren zeigt, — das jodwasserstoffsäure Salz lässt sich wochenlang ohne Zersetzung aufbewahren, — lag der Gedanke nahe, dass sich die durch Jodwasserstoffabspaltung aus demselben entstehenden Basen, $C_8H_{15}N$, unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure wieder in das Jodhydrat des Jodconiins würden zurück verwandeln lassen. Der Versuch ist zumal mit dem α -Coniceïn wiederholt angestellt worden, ohne dass etwas anderes als jodwasserstoffsäures Coniceïn gebildet worden wäre.

Schliesslich verdient hier noch bemerkt zu werden, dass Phosphortribromid bei hoher Temperatur in ganz ähnlicher Weise auf das Conydrin einwirkt wie Jodwasserstoffsäure. Es entsteht ein schön krystallisirtes, ziemlich schwer lösliches Salz, welches nicht analysirt worden ist, welches aber, ich zweifle nicht daran, die dem beschriebenen Jodkörper entsprechende Bromverbindung



darstellt. Die durch Alkali aus der Verbindung in Freiheit gesetzte Base liefert beim Sättigen mit Bromwasserstoffsäure das ursprüngliche, schön krystallisirte Salz nicht mehr.

Es wäre von Interesse, zu versuchen, ob sich bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das Conydrin nicht auch ein analoges chlorwasserstoffsäures Chlorconiin bildet.