

Mittheilungen.

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

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIX; vorgetr. vom Verf. in der Sitzung am 12. Januar.]

II. Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf das Coniin.

Ausgangspunkt dieses Theils meiner Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens, welches die Amide unter dem Einflusse einer alkalischen Bromlösung zeigen; die Ergebnisse derselben sind der Gesellschaft schon vor etwa zwei Jahren vorgelegt worden.¹⁾

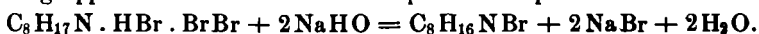
Die Producte, welche unter dem Einflusse des Broms aus dem Coniin hervorgehen, sind sehr mannichfaltig und werden zumeist durch die Gewichtsverhältnisse bedingt, in denen beide Substanzen auf einander wirken. Es ist daher nothwendig, bei diesen Versuchen die Wage stets zur Hand zu haben. Die im Folgenden verzeichneten Gewichtsverhältnisse sind das Ergebniss zahlreicher Versuche; es soll nicht behauptet werden, dass es die vortheilhaftesten seien, wohl aber, dass wesentliche Abweichungen von denselben oft ganz andere als die beschriebenen Erscheinungen hervorrufen.

Der Wechselwirkung zwischen Coniin und Brom ist bereits früher (vergl. S. 12) flüchtig gedacht worden. Versetzt man Coniin mit Brom, so tritt eine heftige Reaction ein, deren Producte ich nicht weiter verfolgt habe; auch bei Gegenwart von Wasser erfolgt eine, wie es scheint, complexe Umbildung. Einfacher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Brom auf ein Coniinsalz einwirken lässt. Uebergiesst man trockenes salzsaures oder bromwasserstoffsäures Coniin mit Brom, so lösen sich die Salze auf, und bei längerem Stehen an der Luft scheiden sich unter Abdunsten von etwas Brom dunkel gefärbte, ziemlich beständige Krystalle aus. Hat man die Salze in Lösung angewendet, so schlägt sich dieses Product in Gestalt eines dunkelen, schweren Oeles nieder. Weder das starre noch das flüssige Product, welches je nach der Menge des angewendeten Broms gewiss eine verschiedene Zusammensetzung hat, ist der Analyse unterworfen worden. Man hat es hier offenbar mit Additionsproducten zu thun, und wenn Salz und Brom im Verhältnisse von 1 Mol. zu 1 Mol. angewendet worden sind, so wird man nicht fehlgehen, wenn man die sich ausscheidende Verbindung als



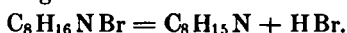
¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV 2725, XV 407, 752, 762.

auffasst. Fügt man alsdann dem so gebildeten Additionsproducte Natronlauge hinzu, bis die Farbe des Broms verschwunden ist, so bildet sich eine fast farblose, schwere Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche ich nach ihrem allgemeinen Verhalten als ein das Brom in der Imidgruppe enthaltendes Substitutionsproduct anspreche:



Noch zweckmässiger stellt man den Versuch so an, dass man 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Natronhydrat (in 5proc. Lösung) mischt und zu der stark abgekühlten Flüssigkeit 1 Mol. Coniin hinzufügt.

Aus dem so gewonnenen Substitutionsproducte lässt sich 1 Mol. Bromwasserstoff abspalten, wodurch Basen gebildet werden, in welchen 2 At. Wasserstoff weniger als in dem Coniin vorhanden sind:



Die Ausführung des Processes hat nun aber zu dem bemerkenswerthen Ergebniss geführt, dass die sich bildende Base $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ eine verschiedene ist, je nachdem man zur Abspaltung der Bromwasserstoffsäure eine Säure oder ein Alkali verwendet. Wird dieselbe mittelst einer Säure (Schwefelsäure) bewerkstelligt, so entsteht, wie dies bereits in dem ersten Theile dieser Arbeit (vergl. S. 12) angeführt worden ist, die unter dem Namen α -Coniceïn beschriebene Base; nimmt man dagegen die Bromwasserstoffsäure durch ein Alkali hinweg, so entsteht ein Amin, welches weder mit dem α -Coniceïn noch mit dem β -Coniceïn identisch ist, und daher von den beiden genannten Basen durch die Bezeichnung γ -Coniceïn unterschieden werden muss.

Umwandlung des Coniins in α -Coniceïn.

Das unter den oben angegebenen Bedingungen erzeugte Bromderivat des Coniins ist eine sehr ephemere Verbindung. Schon nach wenigen Minuten erleidet es unter lebhafter Wärmeentwicklung eine stürmische Zersetzung, welche sich bis zu heftiger Explosion steigern kann. Man sollte deshalb mit verhältnissmässig kleinen Mengen und möglichst schnell operiren. Lässt man die im Scheidetrichter von dem Bromnatrium getrennte Flüssigkeit tropfenweise in concentrirte Schwefelsäure fliessen, so löst sie sich farblos auf. Wird diese Lösung langsam auf 140° erwärmt und bei dieser Temperatur gelassen, so lange sich Brom und Bromwasserstoffsäure entwickeln, — was etwa eine Stunde in Anspruch nimmt, — so erkennt man beim Sättigen mit Alkali, dass sich unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure α -Coniceïn gebildet hat. Dasselbe wurde durch sorgfältige Vergleichung mit dem aus dem Conydrin gewonnenen zumal auch durch die Erzeugung des Pikrats mit dem Schmelzpunkte 225° identificirt. Bei der Verbrennung desselben wurden folgende Werthe erhalten:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	47.45	47.57
Wasserstoff	5.09	5.51

Die Ausbeute an α -Conicein beträgt etwa 40 pCt. des ursprünglich angewendeten Coniins.

Noch verdient bemerkt zu werden, dass neben dem α -Conicein in dieser Reaction anderweitige Producte gebildet werden, so z. B. eine bromhaltige Base, die ein sehr schwer lösliches Sulfat und ein unlösliches, schwach krystallinisches Platinsalz bildet. Ich bin dieser Base, welche ein tribromirtes Oxyconiin darstellt, auch auf anderen Wegen begegnet; dieselbe wird weiter unten ausführlicher beschrieben werden.

Umwandlung des Coniins in γ -Conicein.

Uebergiesst man das im vorigen Abschnitt erwähnte Bromsubstitutionsproduct $C_8H_{16}NBr$, statt es in Schwefelsäure fliessen zu lassen, mit Alkali, so beobachtet man, je nach der Menge und Concentration des letzteren, verschiedene Erscheinungen.

Wendet man einen grossen Ueberschuss starker Natronlauge an, so erfolgt eine lebhafte Reaction, indem sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung harziger Producte bräunt; gleichzeitig treten neben Coniin eigenthümliche, die Schleimhaut der Nase reizende Dämpfe auf. Wird jetzt Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet, so geht neben Coniin die neue Base über, welche ich mit dem Namen γ -Conicein bezeichnet habe. Man erkennt sie in dem Gemenge alsbald daran, dass sie mit Zinnchlorid eine krystallinische Verbindung bildet, welche Fähigkeit dem Coniin abgeht. Die Ausbeute an γ -Conicein nach diesem Verfahren ist indessen eine nur wenig befriedigende, da, wie aus dem Gesagten erhellt, unliebsame Nebenreactionen auftreten, welche einen erheblichen Theil des Materials verschlingen.

Viel günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man mit mässigen Quantitäten verdünnter Alkalilösung arbeitet. Allerdings wird auch in diesem Falle die Bildung von Nebenproducten nicht vermieden, aber diese Nebenproducte sind nicht mehr harzartige Substanzen, sondern wohl definirte, schön krystallisirte Körper, welche man gern mit in den Kauf nimmt, zumal sie eine Reihe interessanter Umbildungen erleiden.

Die Darstellung des γ -Coniceins nimmt hiernach folgende einfache Form an:

Man vermischt eine verdünnte Lösung von salzsaurem oder bromwasserstoffsauerm Coniin mit Brom in dem Verhältniss von 1 Mol. des ersteren auf 1 Mol. des letzteren und versetzt die Flüssigkeit, in welcher sich das ölige Additionsproduct $C_8H_{17}N \cdot HBr \cdot BrBr(?)$ ausgeschieden

hat, mit 2 Mol. Alkali, indem man Sorge trägt, die Lösung desselben möglichst verdünnt anzuwenden. Ich habe gewöhnlich mit fünfprocentigen Lösungen gearbeitet. Die so erhaltene Flüssigkeit kann man nunmehr auf dem Wasserbade erwärmen, ohne eine lebhafte Reaction befürchten zu müssen. Nach Verlauf etwa einer halben Stunde, zumal bei öfterem Umschütteln, hat sich die wässerige Flüssigkeit entfärbt, und das schwere Oel ist vollständig verschwunden; gleichzeitig ist die anfangs alkalische Reaction in eine stark saure umgeschlagen. Die Lösung enthält nunmehr ein Salz des γ -Coniceïns, welches nach der Gleichung

$$C_8H_{17}N \cdot HBr \cdot BrBr + 2NaHO = C_8H_{15}N \cdot HBr + 2NaBr + 2H_2O$$

entstanden ist. Allein es hat sich nebenbei ein anderes Product gebildet. Aus der nunmehr ganz hell gewordenen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten oder nach gelindem Abdampfen farblose Nadeln ab, denen bisweilen eine kleine Menge gelben Oeles anhaftet. Sie stellen das bromwasserstoffsäure Salz des tribromirten Oxyconiins dar, dessen bereits im Vorhergehenden (vergl. S. 111) gedacht worden ist, und auf welches ich weiter unten zurückkommen werde. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben dem Salze des γ -Coniceïns noch eine reichliche Menge unveränderten Coniins. Beide Basen werden durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Wird das wässerige Destillat sammt dem oben aufschwimmenden Oele mit Salzsäure gesättigt, so schießen beim Verdampfen schöne, strahlige Krystalle an, welche unschwer als die Mischung eines luftbeständigen und eines zerfliesslichen Salzes erkannt werden. Das luftbeständige Salz erweist sich nach dem Absaugen und Umkrystallisiren als reines salzsaures Coniin; das zerfliessliche Salz enthält das γ -Coniceïn. Dem zerfliesslichen Salze ist begreiflich noch eine sehr erhebliche Menge von Coniinsalz beigemischt. Eine Trennung wurde mit Hülfe der Platinsalze versucht, jedoch mit nur theilweisem Erfolge, da das Coniceïnsalz nicht viel weniger löslich ist als das Salz des Coniins. 100 Gew. Th. Wasser lösen nämlich bei 20° 2.4 Gew. Th. γ -Coniceïn- und 5 Gew. Th. Coniin-Platinsalz.

Die Trennung beider Basen, welche die grösste Aehnlichkeit mit einander haben, wurde schliesslich in erwünschter Weise mittelst Zinnchlorid bewerkstelligt, welches, wie bereits oben bemerkt, mit dem γ -Coniceïn ein wohlcharakterisirtes, gut krystallisirendes Doppelsalz bildet, während die entsprechende Verbindung des Coniins gummiartig eintrocknet. Behufs Reindarstellung des γ -Coniceïns wird die Mischung der beiden Chlorhydrate, wie man sie nach dem oben beschriebenen Verfahren erhält, bis zur Krystallisation eingedampft und mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorid versetzt, wobei ein Ueberschuss des letzteren sorgfältig zu vermeiden ist. Nach einigen Augenblicken, zumal beim Reiben, erstarrt die Flüssigkeit zu einem

Krystallbrei, welcher, mit der Pumpe abgesaugt, einige Mal aus heissem Wasser und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise erhält man wohlausgebildete Krystalle, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff das reine salzsaure Salz des γ -Coniceïns liefern, aus diesem wird die Base mit Alkali in Freiheit setzt. Oder aber man zerlegt das Zinndoppelsalz direct mit Alkali und treibt das γ -Coniceïn mit Wasserdampf über. Man erhält auf diese Weise etwa 30 pCt. des angewendeten Coniins an völlig reinem γ -Coniceïn. Die Menge des wirklich gebildeten γ -Coniceïns ist aber wesentlich grösser, dieselbe lässt sich indessen nicht gewinnen, weil das Zinnsalz in Gegenwart von viel Coniin nicht mehr auskrystallisirt. Man benutzt die Mischung von γ -Coniceïn und Coniin am zweckmässigsten für neue Coniceïndarstellungen.

γ -Coniceïn. Zunächst mit Aetzkali und schliesslich mit Natrium entwässert, stellt das γ -Coniceïn eine farblos-durchsichtige, flüssige Base dar, welche leichter als Wasser ist. Letzterem, in dem sie nur wenig löslich ist, ertheilt sie eine stark alkalische Reaction. Sie besitzt in auffallendem Grade den charakteristischen Geruch des Coniins, jedoch nicht ohne einen eigenthümlichen stechenden Beigeruch.

Wie das Coniin, ist auch das γ -Coniceïn ein kräftiges Gift. Nach Versuchen, welche Hr. Prof. Hugo Kronecker angestellt hat, wirkt von allen Coniinbasen das γ -Coniceïn in kleinster Dose. γ -Coniceïn tödtete Kaninchen, selbst wenn sie nicht mehr als ein Zwölftel der Dose erhalten hatten, in welcher das Coniin eine tödtliche Wirkung übt¹⁾.

Das γ -Coniceïn ist bisher im starren Zustande nicht beobachtet worden. In einem Kohlensäure-Aetherbad, dessen Temperatur weit unter -50° war, erhielt sich die Base unverändert flüssig; in dieser Beziehung unterscheidet sie sich sehr wesentlich von dem α -Coniceïn, welches bei starker Abkühlung mit Leichtigkeit erstarrt (vergl. S. 10).

Das γ -Coniceïn siedet vollkommen constant bei 173° , also einige Grade höher als das Coniin. Mit den Säuren bildet es krystallisirbare neutrale Salze, welche aber sehr zerfliesslich sind; untersucht wurden in dieser Beziehung ausser dem Chlorhydrat noch das Bromhydrat,

¹⁾ Hr. Prof. H. Kronecker experimentirte mit wässerigen Lösungen, welche 10 pCt. der Basen, in Form ihrer neutralen salzsauren Salze, enthielten. Auf 1 kg Kaninchen berechnet, betrug die tödtliche Dose von

Coniin	0.080—0.100 g
α -Coniceïn	0.010—0.020 g
γ -Coniceïn	0.006—0.007 g.

Bei β -Coniceïn und Conydrin blieben 0.040 g ohne Wirkung; als man aber bei letzterem die Dose verzehnfachte (0.400 g), erfolgte der Tod unter Krämpfen nach 9 Minuten. Octylamin, in einer Dose von 0.060 g gegeben, brachte keine Wirkung hervor.

das Sulfat und das Nitrat. Durch ihre Zerfliesslichkeit unterscheiden sich die Salze des γ -Coniceïns alsbald unverkennbar von denen des Coniins.

Beim Schmelzen zeigen die γ -Coniceïnsalze, zumal das salzsaure Salz, eine eigenthümliche grüne Färbung, welche an die Tinte des Kaliummanganats erinnert; beim Stehen an der Luft zerfliessen die grün gewordenen Krystalle zu einer rothen Flüssigkeit, deren Farbe derjenigen einer verdünnten Permanganatlösung gleicht.

Die Zusammensetzung des γ -Coniceïns ist durch die Analyse der Base sowohl als des Platinsalzes festgestellt worden. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C ₈	96	76.80	76.80	76.73	76.55
H ₁₅	15	12.00	12.21	12.32	12.24
N	14	11.20	—	—	—
	125	100.00.			

Das Platinsalz krystallisirt in grossen, wohlausgebildeten Krystallen, welche häufig tafelförmig gestaltet sind. Es lässt sich ebenso wie das Platinsalz des Coniins ohne irgend welche Zersetzung umkrystallisiren. Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

	Theorie		Versuch			
C ₁₆	192	29.00	29.01	28.83	—	—
H ₃₂	32	4.83	4.97	4.91	—	—
N ₂	28	4.23	—	—	—	—
Pt	197	29.76	—	—	29.65	29.64
Cl ₆	213	32.18	—	—	—	—
	662	100.00.				

Das Goldsalz ist schwer löslich. Es fällt wie das Coniinsalz zunächst als Oel, welches aber schon nach wenigen Augenblicken krystallisirt. Das Coniin-Goldsalz kann oft Tage lang stehen, ohne zu erstarren.

Der Formel



entsprechen 42.36 pCt. Gold. Das *in vacuo* getrocknete Salz enthält 42.39 pCt.

Sehr charakteristisch für das γ -Coniceïn ist das bei der Darstellung verwertete Zinn-Doppelsalz, dessen Zusammensetzung derjenigen des Platinsalzes entspricht. Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes wurde das mit Schwefelwasserstoff gefällte Zinn-

sulfid an der Luft geglüht und als Zinnoxid gewogen. Die Formel



verlangt 20.24 pCt. Zinn. Gefunden wurden 20.36 pCt.

Das Zinnchlorid dürfte vielleicht bei der Untersuchung der flüchtigen Basen nicht selten mit Vortheil Verwerthung finden.

Das γ -Conicein, obschon der α - und β -Base ausserordentlich ähnlich, unterscheidet sich von denselben gleichwohl durch den höheren Siedepunkt, von dem α -Conicein überdies durch seine Unfähigkeit, schwerlösliche krystallisirbare Verbindungen mit Pikrinsäure und Quecksilberchlorid zu bilden, und von dem β -Conicein, ganz abgesehen von der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, durch die Zerfliesslichkeit seiner Salze. Die Salze des β -Coniceins sind, wie bereits erwähnt wurde, gleich denjenigen des Coniins selber, vollkommen luftbeständig. Von dem α - und β -Conicein unterscheidet es sich ferner durch die Bildung des eben erwähnten Zinndoppelsalzes, von dem β -Conicein endlich noch durch die weit geringere Löslichkeit seines Platinsalzes.

Versuche, die drei isomeren Coniceine in einander überzuführen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Angesichts der Bildung des α -Coniceins aus dem Bromconiin durch Einwirkung der Schwefelsäure lag der Gedanke nahe, das γ -Conicein längere Zeit bei erhöhter Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung zu lassen. Beide Substanzen wurden Stunden lang bei 140° digerirt; schliesslich wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Das γ -Conicein hatte sich völlig unverändert erhalten.

In einem früheren Abschnitte dieser Arbeit (vergl. S. 18) ist bereits bemerkt worden, dass ich die neben der α - und β -Verbindung unter den Spaltungsproducten des Conydrins auftretende Base längere Zeit für γ -Conicein gehalten habe. Angesichts der wohlcharakterisirten Eigenschaften des γ -Coniceins könnte es befremdlich erscheinen, dass diese Frage nicht alsbald durch Versuche entschieden worden sei. Es soll deshalb nicht unerwähnt bleiben, dass zur Zeit, als ich mit dem γ -Conicein genauer bekannt geworden war, der ganze Vorrath von Conydrin, welchen ich Hrn. Merck verdankte, erschöpft war, und neue Quantitäten nicht unmittelbar in Aussicht standen¹⁾,

¹⁾ Bei den in letzter Zeit in der Merck'schen Fabrik in Darmstadt ausgeführten Coniindarstellungen sind nur ganz kleine Mengen von Conydrin erhalten worden. In einem Briefe des Hrn. Wilh. Merck vom 14. Januar v. J. sind einige Bemerkungen enthalten, welche in dieser Beziehung von Interesse sind. »Was die Grösse der Ausbeute an Conydrin betrifft«, schreibt Hr. Merck, »so ist diese eine stets variirende. Ich habe Schierlingsamen verarbeitet, der relativ eine geringe Ausbeute an Coniin, dagegen eine das gewöhnliche Maass

so dass ich auf ein erneutes Studium seiner Spaltungsproducte zur endgültigen Lösung der Frage vor der Hand verzichten musste. Unter diesen Umständen war es mir sehr erfreulich noch im letzten Augenblick, ehe diese Blätter zum Abdruck gelangten, von Hrn. Wilh. Merck eine kleine Sendung Conydrin zu erhalten. Durch neue Versuche wurde ich nunmehr zu dem bestimmten Schlusse geführt, dass bei der Spaltung des Conydrins, — unter den Bedingungen, unter denen ich gearbeitet habe, — kein γ -Conicein auftritt. Aus dem erhaltenen Basengemenge konnte keine Spur des charakteristischen Zinndoppelsalzes gewonnen werden; auch liess sich beim Eindampfen der salzsauren Salze die eigenthümliche Grün- und Rothfärbung nicht wahrnehmen, welche für das γ -Conicein so bezeichnend sind.

Es blieb noch zu untersuchen übrig, ob das γ -Conicein wie das α -Conicein ein tertiäres, oder wie das β -Conicein ein secundäres Amin sei. Bei dieser Untersuchung, über die, ihrer eigenthümlichen Ergebnisse halber, etwas eingehender berichtet werden muss, haben sich weitere höchst charakteristische Verschiedenheiten des γ -Coniceins von den beiden ihm isomeren Basen herausgestellt.

Dass das γ -Conicein keine tertiäre Base sei, erkennt man sofort bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids, welches unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine Acetylverbindung erzeugt. Diese flüssige Verbindung ist unlöslich in Wasser und Salzsäure; sie siedet bei 252—255°. Die Formel



verlangt Kohlenstoff 71.85, Wasserstoff 10.19; gefunden wurde Kohlenstoff 70.42, Wasserstoff 10.12. Die Versuchsprocente weichen von den theoretischen erheblich ab, fixiren aber gleichwohl die Zusammensetzung der Acetylverbindung, so dass von einer Wiederholung der Analyse Abstand genommen wurde.

Das γ -Conicein ist aber auch keine primäre Base, wie sich bei Anwendung der Chloroformreaction alsbald unzweideutig ergab.

Die Bildung einer Acetylverbindung und die Unfähigkeit, sich in ein Isonitril zu verwandeln, charakterisiren das γ -Conicein als eine secundäre Base. Hiermit stimmt auch das Verhalten der Base gegen Jodmethyl, obwohl in dieser Reaction ganz unerwartete Erscheinungen auftreten.

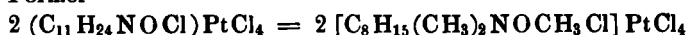
Jodmethyl und γ -Conicein mischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, offenbar das Jodhydrat einer tertiären Base. Um alsbald das letzte

überschreitende an Conydrin ergab. Dagegen habe ich auch wieder beobachtet, dass bei schlechten Ausbeuten an Coniin das Conydrin gleichfalls nur in verschwindend kleiner Menge auftrat. Ob hier das Reifestadium oder der Standort der Pflanze von Einfluss war, vermag ich zunächst nicht zu entscheiden.«

Product der Einwirkung zu erhalten, wurde eine alkoholische Lösung von γ -Conicein einige Stunden lang mit einem Ueberschusse von Jodmethyl und Natriumhydrat am Rückflusskühler digerirt. Beim Verdampfen des Alkohols zeigte sich, dass die Flüssigkeit, wie erwartet wurde, das Jodid einer Ammoniumbase enthielt, welches ausserordentlich löslich ist und deshalb nur schwierig in sehr zerfliesslichen Krystallen erhalten werden konnte. Das Alkali wurde nunmehr mit Salzsäure gesättigt und die in der Mischung befindlichen Jodide durch Chlorsilber in Chloride verwandelt. Durch Ausziehen der zur Trockne verdampften Chloride mit absolutem Alkohol wurde das Kochsalz entfernt. Das so erhaltene Chlorid der Ammoniumbase bildete mit Platinchlorid ein schönes, in mässig löslichen, sechsseitigen Tafeln anschliessendes Platinsalz, welches sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren liess. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte Zahlen, welche zunächst ganz befremdlich erschienen; sie ist deshalb des Oefteren wiederholt worden. Während man die der Formel



entsprechenden Werthe erwartete, wurden Zahlen erhalten, welche auf das Methylammoniumsalz eines dimethylirten Oxyconiins hinwiesen. Die Formel



erheischt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch							
C ₂₂	264	33.76	33.52	34.23	—	—	—	—	—	—
H ₄₈	48	6.14	6.11	6.22	—	—	—	—	—	—
N ₂	28	3.58	—	—	—	—	—	—	—	—
O ₂	32	4.09	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	197	25.19	—	—	25.23	25.22	25.32	25.03	25.13	25.02
Cl ₆	213	27.24	—	—	—	—	—	—	—	—
	782	100.00.								

Die Ammoniumbase bildet auch ein krystallinisches schwerlösliches Golddoppelsalz.

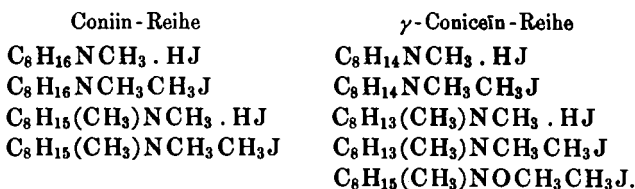
Die Werthe, welche der Formel



angehören, sind:

	Theorie		Versuch		
C ₁₁	132	25.14	25.49	—	—
H ₂₄	24	4.57	4.57	—	—
N	14	2.67	—	—	—
O	16	3.05	—	—	—
Au	197	37.52	—	37.68	37.23
Cl ₄	142	27.05	—	—	—
	525	100.00.			

Fragt man sich, auf welche Weise eine derartige Verbindung aus dem γ -Conicein zu Stande kommt, so darf man wohl annehmen, dass die Base bei der Einwirkung des Jodmethyls in Gegenwart von Alkali in einem Zuge die Veränderungen erleidet, welche bei dem Coniin in verschiedenen auf einander folgenden Operationen beobachtet worden sind, dass sich aber in irgend einem Stadium der Reaction dem Producte noch 1 Molecul Wasser hinzuaddirt. Es werden also nach einander gebildet:



Die Aehnlichkeit, welche das Endproduct der Einwirkung des Jodmethyls auf das Conicein mit dem unter ähnlichen Bedingungen aus dem Coniin erhaltenen zeigt, ist Veranlassung gewesen, auch noch die Destillationsproducte der entsprechenden Hydroxydverbindung zu studiren, welche mit Leichtigkeit durch Behandlung des Chlorids mit Silberoxyd als stark alkalische Flüssigkeit erhalten wird. Man konnte im Hinblick auf das, was ich bei dem Piperidin und dem Coniin ¹⁾ beobachtet habe, mit einiger Sicherheit erwarten, dass sich zwei neben einander herlaufende Reactionen vollziehen würden, und es blieb nur zweifelhaft, ob sich das während des Bildungsprocesses aufgenommene Wassermolecul bei der Spaltung der Verbindung durch die Einwirkung der Wärme wieder ablösen werde oder nicht. Der Versuch hat gezeigt, dass die Elemente des Wassers den Spaltungsproducten verbleiben.

Wurde das Hydroxyd der Ammoniumbase in einer Retorte über freiem Feuer erhitzt, so trat unter starkem Aufschäumen vollständige Verflüchtigung ein. Das Destillat von eigenthümlichem, aromatischem Geruch war eine wässrige Flüssigkeit, auf welcher ein gelbes Oel schwamm. Zusatz von Salzsäure zu dem Destillate löste einen Theil dieses Oeles; der unlösliche Theil desselben wurde durch einen Scheidetrichter entfernt und die saure wässrige Flüssigkeit der Destillation unterworfen. In den ersten Antheilen, welche übergingen, konnten reichliche Mengen von Methylalkohol nachgewiesen werden.

Dimethyloxyconiin. Auf Zusatz eines Alkalis zu der sauren wässrigen Flüssigkeit schied sich eine ölige Base ab, welche mit dem Scheidetrichter abgehoben wurde. Zur Entwässerung wurde die Base mit Kalihydrat zum Sieden erhitzt; Natrium liess sich für diesen Zweck nicht anwenden, weil es sich in der Base unter Wasserstoffentwicklung

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 659 und 705.

und Bildung einer krystallinischen Verbindung auflöst, welche sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Kohle zerlegt. Auf Zusatz von Wasser zu dieser Verbindung wird die Base regenerirt¹⁾. Mit Kalihydrat entwässert und von Neuem destillirt stellt die Base ein farblos-durchsichtiges Liquidum von eigenthümlichem Geruch dar, welches in Wasser nur spärlich löslich ist, demselben aber eine stark alkalische Reaction ertheilt. Der Siedepunkt der Base liegt bei 225—226°. Sie bildet sehr lösliche, nicht leicht krystallisirbare Salze, auch das Platindoppelsalz ist sehr löslich; dagegen bildet die Base ein schwer lösliches Golddoppelsalz, welches sich zunächst ölig ausscheidet, aber schon nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Die Zusammensetzung der Base, welche sich als ein dimethylirtes Oxyconiin erwies, wurde durch die Verbrennung festgestellt.

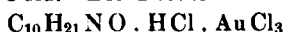
Die Formel



verlangt:

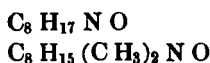
	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	70.17	69.63
H ₂₁	21	12.28	12.05
N	14	8.19	—
O	16	9.36	—
	171	100.00.	

Ferner gab das oben erwähnte Goldsalz, *in vacuo* getrocknet, 38.46 und 38.54 pCt. Gold. Die Formel



erheischt 38.55 pCt. Gold.

Der Formel nach lässt sich die methylirte Base als ein Dimethylconydrin



betrachten. Die angedeutete Beziehung ist aber bis jetzt in keinerlei Weise durch Versuche nachgewiesen; der Siedepunkt eines dimethylirten Conydrins würde wohl höher liegen.

In der einen der bei der Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbase sich abspielenden Reactionen entsteht demnach Dimethyloxyconiin und Methylalkohol,



und man durfte erwarten, dass sich in der anderen neben einer sauerstoffhaltigen Materie C₈H₁₄O Trimethylamin erzeugen würde nach der Gleichung



¹⁾ Es verdient bemerkt zu werden, dass das Conydrin zum Natrium ein ganz ähnliches Verhalten zeigt.

Was zunächst das Trimethylamin angeht, so war seine Gegenwart in der alkalischen Lösung, von welcher das Dimethyloxyconiin abgehoben worden war, schon durch den Geruch ganz unverkennbar angedeutet. Als diese Flüssigkeit bei gelinder Wärme destillirt wurde, gingen in der That reichliche Mengen von Trimethylamin über. Zum Ueberflusse wurde das in schönen Octaëdern krystallisirende Platinsalz der Analyse unterworfen. Es wurden 36.97 pCt. Platin gefunden; die Theorie verlangt 37.17.

Nicht ganz so glücklich bin ich bei dem Versuche gewesen, die sauerstoffhaltige Substanz zu charakterisiren. Diese Substanz war bei der Behandlung der Destillationsproducte der Ammoniumbase mit Salzsäure als unlösliche Flüssigkeit zurückgeblieben. Mit Wasser, in dem sie unlöslich ist, von der anhängenden Salzsäure befreit und zur Entwässerung über Aetzbaryt destillirt, stellte diese Substanz eine farblos durchsichtige, ölige Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser ist und constant bei 165—166° siedet. Bemerkenswerth ist der durchdringende Geruch der Verbindung, welcher an den des Pfeffermünzöls erinnert. Die Analyse zeigt, dass der hier vorliegende Körper sauerstoffhaltig ist; auch weisen die gefundenen Werthe unzweideutig auf den in der obigen Gleichung (II) verzeichneten Körper hin; indessen wurde in der Analyse ein nicht ganz unerheblicher Verlust an Kohlenstoff erlitten.

Folgendes sind die für die Formel



berechneten und gefundenen Werthe:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	76.19	75.52
H ₁₄	14	11.11	11.12
O	16	12.70	—
	126	100.00	

Dieser Körper liegt schon ziemlich weit ab von dem Ausgangspunkte der Untersuchung, dem Coniin. Es ist fraglich, ob Zeit und Kraft ausreichen werden, die lange Reihe von Operationen nochmals auszuführen, um die Natur dieser Materie, welche in mehr als einer Beziehung Interesse bietet, zu enthüllen. Der Formel nach erscheint der Körper als ein Homologon des Propargylalkohols oder des Borneols; ich bin aber weit davon entfernt, irgend welche Beziehung desselben zu einer der genannten Materien behaupten zu wollen. Indem ich ungerne von der sauerstoffhaltigen Verbindung Abschied nehme, will ich nur noch bemerken, dass sich Natrium unter Wasserstoffentwicklung in derselben auflöst, und dass sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure liefert, welche sich auf Zusatz von Schwefelsäure zu dem gebildeten Kalisalze als ölige Flüssigkeit ausscheidet und auffallend den Geruch der Valeriansäure oder Capronsäure zeigt.

Weitere Umbildungsproducte des Coniins unter dem Einflusse des Broms in alkalischer Lösung.

Tribromoxyconiin. In dem vorstehenden der Beschreibung meiner Versuche über die Umwandlung des Coniins in Conicein gewidmeten Abschnitte ist bereits mehrfach (vergl. S. 111 und S. 112) einer schön krystallisirten bromreichen Verbindung gedacht worden, welche sich bei der Analyse als das Bromhydrat eines tribromirten Oxyconiins ausgewiesen hat. Sie bildet sich jedesmal als Nebenproduct bei der Darstellung des γ -Coniceins nach dem oben angegebenen Verfahren. Sie wird Hauptproduct, wenn man den Process genau so leitet, wie dort angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass man das Brom in grösserer Menge in Anwendung bringt. Gute Ausbeute — in der Regel übersteigt das Gewicht der gewonnenen Bromverbindung dasjenige des angewendeten Coniins — erhält man, wenn man zu 1 Mol. salzsaurem oder bromwasserstoffsauerm Coniin nicht weniger als 3 Mol. Brom hinzufügt. In diesem Falle ist die auf Zusatz von 2 Mol. Alkali zunächst sich bildende ölige Verbindung wahrscheinlich nach der Formel



zusammengesetzt. Man wird also 1 Gew.-Th. Coniin in Salzsäure lösen, die Flüssigkeit mit etwa 4 Gew.-Th. Brom versetzen und eine Lösung von 0.66 Gew.-Th. Natronhydrat hinzufügen. Für das Gelingen der Operation ist es wünschenswerth, mit möglichst verdünnten Lösungen zu arbeiten. Man bringt zweckmässig eine fünfprocentige Natronlösung in Anwendung. Erwärmt man die verdünnte alkalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter starkem Umschütteln, bis sich das Oel aufgelöst hat — was in der Regel eine halbe Stunde in Anspruch nimmt —, so erstarrt die allmählich sauer gewordene Lösung beim Erkalten zu einer verfilzten Masse von Nadeln, welchen gewöhnlich kleine Mengen eines aromatischen, gelbgefärbten Oeles anhaften. Durch Behandlung mit Aether lässt sich dieses Oel mit Leichtigkeit entfernen. Werden die mit Aether behandelten Krystalle noch mit Wasser gewaschen, um unorganische Bromide zu entfernen, so hat man es alsbald mit einer reinen Substanz zu thun. Die Krystalle sind sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Sie lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. Die wässerige Lösung, ursprünglich neutral, nimmt jedoch bei längerem Kochen eine saure Reaction an.

Zur Analyse wurde die nicht umkrystallisirte Substanz verwendet, welche man für diesen Zweck *in vacuo* getrocknet hatte. Die Brombestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt. Die Formel



erheischt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch					
C ₈	96	20.84	21.00	20.40	—	—	—	—
H ₁₅	15	3.26	3.42	3.41	—	—	—	—
Br ₄	320	69.41	—	—	69.41	69.32	69.40	—
N	14	3.04	—	—	—	—	—	—
O	16	3.47	—	—	—	—	—	—
	461	100.00						

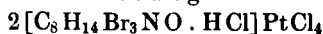
Die vorstehenden Versuchszahlen lassen die Krystalle als das bromwasserstoffsäure Salz eines tribromirten Oxyconiins erscheinen, dessen Bildung nach der Gleichung

$C_8H_{17}N + 4BrBr + H_2O = C_8H_{14}Br_3NO \cdot HBr + 4HBr$
 erfolgen würde. In dieser Gleichung figuriren 4 Mol. Brom auf 1 Mol. Coniin, und es braucht wohl nicht gesagt zu werden, dass Versuche, die beiden Substanzen in dem angegebenen Verhältnisse auf einander wirken zu lassen, des Oefteren gemacht worden sind. Die Ausbeuten wurden aber auf diese Weise keineswegs erhöht, sondern eher vermindert, und man fand es rathsam, bei der Darstellung immer wieder auf die oben angeführten Verhältnisse (3 Mol. Brom auf 1 Mol. Coniin) zurückzugehen. Der Versuch hat nämlich gezeigt, dass sich bei einer Steigerung des Broms über das letztgenannte Verhältniss hinaus stets bromreiche flüssige Verbindungen erzeugen, welche die Reindarstellung der Krystalle wesentlich erschweren. Es verdient bemerkt zu werden, dass die Mutterlauge der Krystalle immer erhebliche Mengen von γ -Conicein, dessen Bildung nur 1 Mol. Brom erheischt, und selbst eine gewisse Menge unangegriffenen Coniins enthält. Man wird es in der That nicht unterlassen, diese Mutterlauge mit Alkali zu destilliren und die Mischung der beiden Basen nach dem oben angegebenen Verfahren mit Zinnchlorid (vergl. S. 115) auf Coniin und γ -Conicein zu verarbeiten. Jedenfalls zeigt das gleichzeitige Auftreten von γ -Conicein und unangegriffenem Coniin in der Mutterlauge des Bromhydrats des Tribromoxyconiins, dass, obwohl in dem Prozesse nur 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Coniin in Anwendung kommen, für den in die Tribrombase umgewandelten Theil des Coniins die erforderliche Menge Brom reichlich vorhanden ist.

Für die oben gegebene Formel sind weitere Anhaltspunkte durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes gewonnen worden.

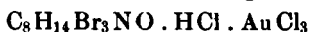
Behandelt man die Lösung des Bromhydrats mit Silberchlorid, so wird 1 At. Brom gegen Chlor ausgetauscht, indem sich das Chlorhydrat des Tribromoxyconiins bildet. Dieses ist in Wasser löslicher als das Bromhydrat, zeigt aber im Uebrigen ähnliche Eigenschaften.

Die Lösung des Chlorhydrats liefert mit Platinchlorid einen hellgelben, schwach krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser nahezu unlöslich ist. Die Verbindung



enthält 16.80 pCt. Platin; in dem bei 100° getrockneten Salze wurden 17.10 pCt. gefunden.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu dem Chlorhydrat scheidet sich das Goldsalz zunächst als Oel aus, welches aber bald zu Krystallen erstarrt. In dem bei 100° getrockneten Salze wurden 26.99 und 27.28 pCt. Gold gefunden. Die Verbindung



enthält 27.36 pCt.

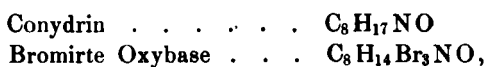
Aus dem krystallisirten Bromhydrat lässt sich die Base durch Natriumcarbonat in Freiheit setzen und dann in Aether aufnehmen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das tribromirte Oxyconiin als ein schweres Oel von durchdringendem Geruch zurück.

Auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu diesem Oele entsteht alsbald wieder das Salz, aus dem die Base abgeschieden wurde. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure verwandeln die Base in die entsprechenden Salze, welche sämmtlich gut krystallisirt sind und sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen. Besonders schwerlöslich ist das Nitrat. Es entsteht schon, wenn man die Lösung des Bromhydrats mit Salpetersäure versetzt. Versucht man das austauschbare Bromatom in dem Bromhydrat durch Zusatz von Silbernitrat zu bestimmen, so erhält man neben Silberbromid einen krystallinischen Niederschlag des Nitrats der Base.

Das tribromirte Oxyconiin ist im freien Zustande von nur ephemerer Existenz. Schon nach wenigen Augenblicken trübt sich das nach dem Abdunsten des Aethers zunächst klare Oel durch Ausscheidung von Krystallen, welche nichts anderes sind als das ursprüngliche Bromhydrat; es ist gleichzeitig eine Base entstanden, welche 1 Mol. Bromwasserstoffsäure weniger enthält, und auf welche ich sogleich weiter unten zurückkommen werde.

Noch war es von Interesse, die Reductionsproducte der tribromirten Oxybase zu studiren.

Die gebromte Base lässt sich in der That als ein Derivat des Conydrins betrachten:



und es schien die Möglichkeit gegeben, durch einen Reductionsprocess von diesem Körper, mithin auch von dem Coniin, zum Conydrin zu gelangen. Diese Hoffnung ist indess nicht in Erfüllung gegangen. Unter den Reductionsproducten ist mit Sorgfalt nach Conydrin gespäht worden; es wurde nicht gefunden.

Uebergießt man das krystallisirte Bromhydrat mit Salzsäure, so geräth die Flüssigkeit auf Zusatz von Zinn in's Sieden. Nach kurzer Frist ist der Process zu Ende. Wird das Reductionsproduct mit Alkali

destillirt, so gehen flüchtige Basen über, die wesentlich aus γ -Coniceïn bestehen. Es wird aber auch stets eine nicht ganz unerhebliche Menge von Coniin zurückgebildet. Bei der Siedepunktsbestimmung destillirten die Basen zwischen 168 und 173°; jenseits 300° ging noch eine kleine Menge basischen Oeles über, welches indessen keine krystallisirbaren Salze mehr gab. Die zwischen 168 und 173° destillirende Base wurde in ein salzsaures Salz verwandelt. Es entstand das unschwer erkennbare, zerfliessliche, salzsaure γ -Coniceïn, in welchem sich luftbeständige Nadeln von Coniinchlorhydrat längere Zeit unverändert erhielten. Das γ -Coniceïn wurde überdies noch durch Darstellung des charakteristischen Zinndoppelsalzes (vergl. S. 114) identificirt. Bei der Analyse wurden in diesem Salze 20.45 pCt. Zinn gefunden; die Theorie verlangt 20.24.

Aus dem Gesagten erhellt, dass sich das γ -Coniceïn als Uebergangsproduct zwischen dem Coniin und dem tribromirten Oxyconiïn betrachten lässt. In der That geht auch das γ -Coniceïn, mit Brom und Alkali behandelt, leicht in das Bromhydrat des tribromirten Oxyconiïns über.

Es verdient hier daran erinnert zu werden, dass sich auch das α -Coniceïn bei der Behandlung mit Brom und Alkali in eine krystallisirte Bromverbindung verwandelt (vergl. S. 10). Dieselbe ist, wie *loc. cit.* bemerkt ist, nicht analysirt worden. Sie unterscheidet sich aber durch ihre Eigenschaften wesentlich von dem aus dem γ -Coniceïn erhaltenen.

Dibromoxyconiceïn. Schon oben (vergl. S. 123) ist der eigenthümlichen Umsetzung gedacht worden, welche das tribromirte Oxyconiïn bald nach seiner Abscheidung erleidet. Die Hälfte der freien Base wird auf Kosten der anderen Hälfte in das Bromhydrat zurückverwandelt, indem letztere in eine bromwasserstoffärmere Base übergeht, welche sich von einem Oxyconiceïn ableitet:



Man erhält diese Base leicht in grösserer Menge, wenn man das Bromhydrat der Tribrombase kurze Zeit mit Natronlauge und Aether schüttelt. Die bromwasserstoffärmere Base geht in den Aether über und bleibt nach dem Verdunsten desselben als ein schweres Oel zurück, welches nicht mehr den durchdringenden Geruch der tribromirten Verbindung besitzt, sondern eher nach Coniin riecht. Von der tribromirten unterscheidet sich die neue Base alsbald dadurch, dass sie auf Zusatz von Salzsäure kein krystallinisches Salz mehr bildet. Etwas stabiler als die tribromirte Base erleidet die dibromirte ebenfalls nachgrade eine Umsetzung, indem sich bromwasserstoffsäure Salze bilden. In saurer Lösung dagegen hält sie sich unverändert. Da sich einfache Salze im krystallisirten Zustande nicht erhalten liessen,

wurde das schwerlösliche Platinsalz der Base zur Analyse benutzt. Das *in vacuo* getrocknete Salz hat die Zusammensetzung:



	Theorie		Versuch				
C ₁₆	192	19.00	18.63	18.79	—	—	—
H ₂₈	28	2.78	3.22	3.12	—	—	—
Br ₄	320	31.68	—	—	—	—	—
N ₂	28	2.78	—	—	—	—	—
O ₂	32	3.17	—	—	—	—	—
Pt	197	19.50	—	—	19.46	19.38	19.21
Cl ₆	213	21.09	—	—	—	—	—
	1010	100.00.					

Mit besonderem Interesse habe ich die Reductionsproducte des dibromirten Oxyconiceïns studirt. Im Hinblick auf das, was bei der entsprechenden Behandlung des tribromirten Oxyconiïns beobachtet worden war, hätte man neben Coniin und Coniceïn noch eine wasserstoffärmere Base als letztere erwarten dürfen. In Wirklichkeit wird aber in diesem Reductionsprocesse nur das Brom durch Wasserstoff ersetzt, es entsteht eine sauerstoffhaltige Base, das Oxyconiceïn, und es vollzieht sich also bei der Reduction der Dibrombase eine Umbildung, welche der bei der tribromirten Verbindung vergeblich angestrebten analog ist (vergl. S. 123), d. h. es wird in diesem Processe eine Base erzeugt, welche zu dem Coniceïn in derselben Beziehung steht, wie das Conydrin zum Coniin.

Oxyconiceïn. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf dibromirtes Oxyconiceïn wiederholen sich die Erscheinungen, welche bei der Reduction des tribromirten Oxyconiïns beobachtet wurden. Aus dem mit Alkali übersättigten Reductionsproducte treibt Wasserdampf eine Base über, welche, frei von Brom, nahezu vollständig in dem mit übergegangenem Wasser gelöst ist. Wird das Destillat, welches eine stark alkalische Reaction besitzt, mit Salzsäure gesättigt, so erhält man eine krystallinische Masse, aus welcher die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt werden kann. Die auf diese Weise gewonnene farblose Flüssigkeit, deren Geruch dem des Conydrins etwas ähnlich ist, wurde, mit Kalihydrat entwässert, der Destillation unterworfen; sie destillirte zwischen 210 und 220°. Ein kleiner Theil, auf den ich weiter unten zurückkommen werde, verblieb im Siedekolben (vergl. S. 126).

Die zwischen 210 und 220° siedende Flüssigkeit lieferte, in Salzsäure gelöst, beim Eindampfen ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, dessen Krystallform und Löslichkeitsverhältniss dem Wasser gegenüber an das salzsaure Coniin erinnern. In Alkohol dagegen ist es weit schwieriger löslich als das Coniïnsalz und konnte

deshalb auch durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel leicht gereinigt werden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Chlorhydrats führte zu Werthen, welche der Formel



entsprechen.

	Theorie		Versuch				
C ₈	96	54.09	54.27	54.52	54.16	—	—
H ₁₆	16	9.01	9.09	9.36	9.47	—	—
N	14	7.89	—	—	—	8.17	—
O	16	9.01	—	—	—	—	—
Cl	35.5	20.00	—	—	—	—	20.01
	177.5	100.00.					

Das Goldsalz des Oxyconiceïns bildet ziemlich leicht lösliche, derbe Nadeln von der Zusammensetzung



Die Theorie verlangt 40.95 pCt. Gold. In dem *in vacuo* getrockneten Salze wurden 40.91 pCt. gefunden.

Das Platinsalz ist so löslich, dass es in Krystallen nicht erhalten werden können. Dagegen bildet die Base ein schwer lösliches Salz mit Zinnchlorid.

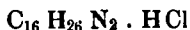
Coniceïdin. Im Vorstehenden wurde bereits erwähnt, dass bei der Destillation des getrockneten Oxyconiceïns ein schwer flüchtiger Rückstand in der Retorte verbleibt, welcher erst jenseits 360° jedoch nicht ganz ohne Zersetzung destillirt. Die schwer flüchtige Substanz hat noch immer bestimmt ausgesprochene basische Eigenschaften; es mag ihr bis auf weiteres der Name Coniceïdin ertheilt werden. Mit Salzsäure bildet sie kleine tafelförmige Krystalle, welche in Wasser so schwer löslich sind, dass sie sich damit waschen lassen, in Salzsäure dagegen lösen sie sich leicht. Auch in Alkohol ist das Chlorhydrat sehr löslich; aus dieser Lösung kann es durch Aether gefällt werden.

Wie die weiter unten zu erwähnende Analyse dieses schönen salzsäuren Salzes gezeigt hat, unterscheidet sich die in ihm enthaltene Base von dem eben beschriebenen Oxyconiceïn durch einen Mindergehalt von 1 Molecul Wasser.

Der Gedanke lag nahe, die sauerstofffreie Base aus dem letztgenannten Körper durch Wasserabspaltung zu gewinnen. Diese Umwandlung bietet in der That keine Schwierigkeit. Man braucht nur das Oxyconiceïn vier oder fünf Stunden lang am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali zu kochen. Destillirt man nunmehr den grösseren Theil des Alkohols ab, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser die sauerstofffreie Base in flüssiger Form ab. Mit dem Scheidetrichter

von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und mit Salzsäure gesättigt, verwandelt sich die Base alsbald in das bereits erwähnte, charakteristische Chlorhydrat.

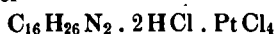
Die Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes lieferte Zahlen, welche zu der Formel



führen.

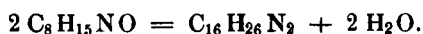
	Theorie		Versuch		
C ₁₆	192	67.96	68.28	67.52	—
H ₂₇	27	9.56	9.77	9.73	—
N ₂	28	9.92	—	—	—
Cl	35.5	12.56	—	—	12.19
	282.5	100.00.			

Die Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes, fast unlösliches Platinsalz. Der Formel



entsprechen 29.93 pCt. Platin. Gefunden wurden in zwei Präparaten von ganz verschiedener Darstellung 29.58 und 30.01 pCt. Platin.

Die angeführten Analysen dürften über die Zusammensetzung dieses eigenthümlichen Körpers keinen Zweifel lassen. Auffallend bleibt es immer, dass bei Abspaltung des Wassers aus dem Oxyconicein zwei der bleibenden Reste zu einem Molecul zusammentreten:



Man hat es hier offenbar mit einer zweiseäurigen Base zu thun. Das analysirte Salz ist die Verbindung mit 1 Molecul Salzsäure; dass auch eine Verbindung mit 2 Moleculen existirt, ergibt sich schon aus der Leichtigkeit, mit welcher sich das einsäurige in Salzsäure auflöst. Auch der hohe Siedepunkt spricht unzweideutig für die oben angenommene Molecularformel.

Aus dem schön krystallisirten Chlorhydrat lässt sich die Base mit Natriumcarbonat in Freiheit setzen. Mit Aether aufgenommen, bleibt sie nach dem Verdunsten des Aethers als krystallinische Masse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 55—56° erhalten wird. Der Siedepunkt der Base liegt über 300°; sie ist aber nicht ohne erhebliche Zersetzung flüchtig. Bei der Berührung mit Wasser erleidet die Base eine Veränderung; unter Wasseraufnahme werden sauerstoffhaltige Basen gebildet. Eine ähnliche Umbildung wird durch Kochen mit Alkohol bewirkt. Es entsteht eine flüchtige Base, welche sich mit Wasserdampf übertreiben lässt, sich im Wasser aber nicht löst. Mit Salzsäure eingedampft, liefert das Destillat einen intensiv grünen, amorphen Rückstand, der sich in Wasser leicht löst. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu dieser

Lösung bildet sich ein violetter Farbstoff, welcher in Flocken ausgeschieden wird. Daneben zeigt sich ein farbloser, krystallinischer Körper, der aber nicht mehr gefasst werden konnte. Material und Geduld waren in der That erschöpft, und die Herbstferien vor der Thüre, als dieser Punkt erreicht war.

Es sollen daher auch nur noch ganz kurz einige Reactionen des salzsauren Salzes angeführt werden. Die Lösung des Chlorhydrats trübt sich beim Erhitzen mit Wasser; leitet man Wasserdampf in die trübe Flüssigkeit, so geht mit den Dämpfen ein neutrales aromatisches Oel über. Wird die Lösung des Chlorhydrats mit Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich intensiv roth. Das beim Eindampfen bleibende Chlorhydrat schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung eines eigenthümlichen aromatischen Geruchs, der an den des Xylidins und Cumidins erinnert. Der amorphe Rückstand, in Wasser gelöst, liefert mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung; Platinchlorid und Goldchlorid veranlassen ähnliche Erscheinungen.

Noch mag schliesslich hervorgehoben werden, dass die beschriebene zweisäurige Base der Formel nach ein Homologon des Nicotins ist.



Hier sind, wie man sieht, mehrfache Ausgangspunkte für neue Untersuchungen gegeben.

In den vorhergehenden Abschnitten sind die Versuche, welche ich über die Spaltung des Conydrins einerseits und über die Einwirkung des Broms auf das Coniin andererseits angestellt habe, eingehend beschrieben.

Es empfiehlt sich hier nochmals kurz auf die Ergebnisse dieser Versuche zurückzukommen.

Durch die Ueberführung des Coniins in das Conyryn, eine unzweifelhafte Pyridinbase, und die Zurückverwandlung derselben in Coniin, über welche ich der Gesellschaft an einer anderen Stelle Mittheilung gemacht habe¹⁾, hatte die schon von Wischnegradski²⁾ und später von Königs³⁾ ausgesprochene Vermuthung, dass das Coniin ein Pyridinabkömmling sei, eine thatsächliche Grundlage gewonnen, und es war überdies, durch den Abbau des Conyryns zu Picolinsäure, die Stellung der Propylgruppe zu dem Stickstoff unzweifelhaft geworden. Vergleicht man aber die Formeln des Conyryns

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XVI, 825.

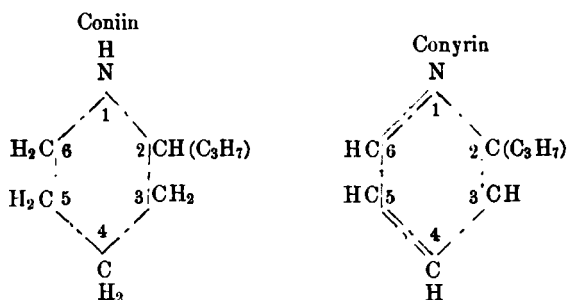
²⁾ Vergl. Krakau, Ber. chem. Ges. XIII, 2316.

³⁾ Königs, diese Berichte XIV, 1857.

und Coniins, indem man gleichzeitig die Reactionen erwägt, durch welche diese beiden Basen in auf- und absteigender Linie in einander übergehen, so lässt es sich nicht verkennen, dass zwischen beiden mehrere Zwischenglieder angedeutet sind:



Ueber die Mannigfaltigkeit dieser Zwischenglieder erhalten wir am besten Aufschluss, wenn wir die Zusammensetzung der beiden Basen durch graphische Formeln veranschaulichen:



Man erkennt unschwer, dass unsern heutigen Auffassungen entsprechend das Zwischenproduct $C_8 H_{15} N$ in nicht weniger als sechs verschiedenen Isomeren existiren muss, denn das Wasserstoffmolecul kann entweder bei 1 und 2, 2 und 3, 3 und 4, 4 und 5, 5 und 6 oder endlich bei 6 und 1 aus dem Molecul des Coniins austreten. In dem ersten und letzten der genannten Fälle wird die gebildete Base ein tertiäres, in allen übrigen Fällen ein secundäres Amin sein.

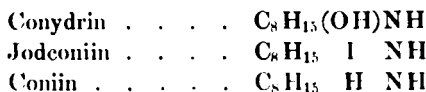
Von den sechs Aminen $C_8 H_{15} N$, welche die Theorie in Aussicht stellt, sind durch die vorliegenden Untersuchungen drei, und zwar ein tertiäres — das α -Conicein — und zwei secundäre — das β -Conicein und das γ -Conicein — zu unserer Kenntniss gelangt. Möglich, dass die neben dem α - und β -Conicein auftretenden Basen, deren Klarlegung bis jetzt noch nicht gelungen ist, eins oder mehrere von den noch fehlenden Gliedern darstellen. An welcher Stelle des Coniins die Wasserstoffmoleculc austreten sind, um die drei Coniceine zu erzeugen, darüber lässt sich vor der Hand keine Ansicht aussprechen. Man wird aber durch weiter fortgesetzte Versuche ohne Zweifel auch diese Frage lösen.

Noch mannichfaltiger ist offenbar die Anzahl von Isomeren, in denen die wasserstoffärmere Base $C_8 H_{13} N$ auftreten kann. Es würde kein Interesse bieten, die verschiedenen theoretisch möglichen Fälle näher zu besprechen, da von den zahlreichen Isomerien, die auch hier angedeutet sind, bisher nur eine einzige zu Tage getreten ist, und auch diese, das Coniceidin, nicht mehr in einfachster Form, sondern in Ge-

stalt einer durch Verschmelzung zweier Molecule entstandenen zweisäurigen Base; ebensowenig kann man bei der unvollkommenen Kenntniss dieser Base schon heute die Frage erörtern wollen, wie etwa und wo diese Verschmelzung zu Stande gekommen sei.

Dagegen verlohnt es sich, noch einen Augenblick bei der Beziehung des Coniins zu dem Conydrin zu verweilen.

Im Hinblick auf das thatsächlich Festgestellte wird man nicht umhin können, das Conydrin als ein hydroxylirtes Coniin aufzufassen. Hierfür spricht die Umwandlung desselben in eine jodirte Base, welche durch Reductionsmittel leicht in Coniin zurückverwandelt wird.



Auch die Abspaltung von 1 Mol. Wasser spricht für diese Auffassung. Auffallend erscheint allerdings auf den ersten Blick die Unlöslichkeit des Conydrins in Alkalien, allein das Tropin, welches im Uebrigen viel Aehnlichkeit mit dem Conydrin zeigt, erweist sich nach den Untersuchungen von Kraut¹⁾ und Lossen²⁾ ebenfalls als in Alkalien unlöslich, andererseits darf daran erinnert werden, dass sich Natrium in Conydrin unter Entwicklung von Wasserstoff auflöst (vergl. S. 119, Note). Was die Stellung der Hydroxylgruppe in dem Molecule anlangt, so lässt sich im Augenblick auch nur eine Vermuthung aussprechen. Dafür, dass sich Stickstoff und Hydroxylgruppe in einer der beiden Orthostellungen zu einander befinden, spricht vielleicht der Umstand, dass die wesentlichen Producte, welche durch Wasserabspaltung entstehen, eine secundäre und eine tertiäre Base sind. Bei Bildung der ersteren würde sich die Hydroxylgruppe mit 1 At. Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffatoms, bei Bildung letzterer mit dem noch am Stickstoff vorhandenen Wasserstoff vereinigen. Wäre dem so, so würde, wenn wir das umstehend gegebene Schema festhalten, in dem secundären Amine (β -Conicein) die Wasserstoffabspaltung bei 2 und 3 oder bei 5 und 6, in dem tertiären Amin (α -Conicein) bei 1 und 2 oder bei 1 und 6 erfolgen.

Wenn wir aber das Conydrin als eine Hydroxylverbindung auffassen, so wird man dieselbe Annahme auch für die sauerstoffhaltigen Basen gelten lassen, welche theilweise bromhaltig, theilweise bromfrei, bei der Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf das Coniin entstehen. In diesen scheint jedoch die Hydroxylgruppe an einer anderen Stelle zu haften; wenigstens habe ich mich bisher vergeblich bemüht, aus denselben wieder Conydrin zu erzeugen (vergl. S. 123).

¹⁾ Kraut, Lieb. Ann. CVIII, 280.

²⁾ Lossen, Lieb. Ann. CXXXI, 43.

Man erkennt unschwer, dass die vorliegende Arbeit mehr neue Fragen aufwirft, als sie Antworten auf alte gebracht hat. Ich kann nicht wissen, ob es mir vergönnt sein wird, diese Untersuchung zu Ende zu führen. Einige Fragen liegen jedoch so nahe, dass ich, sobald ich mich wieder im Besitze einer grösseren Menge von Conydrin befinde, zu ihrer Lösung weitere Versuche anstellen werde.

Die auf den vorstehenden Blättern beschriebenen Versuche haben längere Zeit in Anspruch genommen, denn sie sind, obwohl mir Hr. Wilhelm Merck die ganze Menge des in der Coniinfabrication als Nebenproduct auftretenden Conydrins mit der grössten Liberalität zur Verfügung gestellt hatte, gleichwohl, weil das Material ausgegangen war, mehrfach unterbrochen worden. Bei Ausführung der Versuche habe ich mich der ebenso unermüdlichen wie einsichtsvollen Hülfe des Hrn. Dr. Franz Mylius zu erfreuen gehabt, für welche ich ihm, wie für seine Mitwirkung bei so mancher anderen Arbeit, zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin. Seit Uebersiedelung des Hrn. Mylius nach Freiburg ist Hr. Paul Ehestädt an seine Stelle getreten. Auch ihm möchte ich schliesslich für seine thatkräftige und sachkundige Unterstützung bis zur Vollendung der Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

23. A. Beran: Ueber Paraamidooctylbenzol, Paraamidocaprylbenzol und ein Amidoocetyloluol.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden die primären Amine der aromatischen Reihe mit den eigentlichen Alkoholen dieser Reihe, den Phenolen, und mit Chlorzink erhitzt, so entstehen secundäre Amine, dagegen erhält man bei Anwendung von Alkoholen der Weingeistreihe unter sonst gleichen Umständen, wie dem Bereich des hiesigen Laboratoriums angehörende Versuche darthun, neuerdings primäre, natürlich höher molekulare Amine, also im Kern alkylirte, aromatische Basen.

Ich verweise hier auf die Arbeiten von Calm, Benz, Louis, Pahl, Effront¹⁾ und Erhardt²⁾, bei denen der Aethyl- bis Amyl-

1) Diese Berichte XV, 1642, 1646; XVI, 105; XVII, 1232; XVII, 2317.

2) Inaugural-Dissertation, Zürich 1882.