

verhält sich dem Acetylchlorid gegenüber genau wie Pyridin, die erhaltene Säure war ebenfalls Dehydracetsäure.

Was die Ausbeuten anbelangt, so erhielten wir aus 100 g Pyridin, welches aus der sauren Flüssigkeit fast vollkommen wiedergewonnen wird, und der entsprechenden Menge Acetylchlorid, ungefähr 6 g reine Säure, so dass uns die Reaction als eine bequeme Darstellung der Dehydracetsäure erscheint.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Stud. Wernekinck, der uns bei Anstellung der besprochenen Versuche auf das Eifrigste unterstützt hat, unseren besten Dank auszusprechen.

16. K. Polstorff und P. Schirmer: Ueber Conessin.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Deutsche Missionare sandten vor etwa 7—8 Jahren die Rinde eines im tropischen Afrika wachsenden Baumes, welche dieselben mit Erfolg gegen Dysenterie angewandt hatten, nach Deutschland. Diese Rinde wurde von Wiggers für Cortex Conessi seu antidysentericus erklärt, und Wulfsberg stellte durch eine im hiesigen pharmakologischen Institute ausgeführte Untersuchung¹⁾ fest, dass dieselbe von der *Holarrhena africana* D. C. abstamme. Aus dieser Rinde stellte A. Faust und später auch A. Abich ein (nicht völlig reines) Alkaloïd dar, welches Hr. Prof. Marmé in Gemeinschaft mit A. Keidel²⁾ physiologisch untersuchte, während eine chemische Untersuchung des Alkaloïds bislang nicht ausgeführt wurde. Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. A. Faust und des Hrn. Apotheker A. Abich verdanken wir einen grösseren Posten der Rinde, und wurde es uns dadurch ermöglicht, eine grössere Menge des Alkaloïds im reinen Zustande darzustellen und näher zu untersuchen.

Es erscheint uns zweifellos, dass dieses Alkaloïd identisch ist mit der von Haims 1858 aus der ostindischen Conessirinde, der Rinde

¹⁾ N. Wulfsberg: *Holarrhena africana* D. C. Dissertation, Göttingen 1880.

²⁾ A. Keidel: Ueber die physiologische Wirkung des Conessins. Dissertation. Göttingen 1878.

von *Wrightia antidysenterica* R. Br. dargestellten Base, welche Haims 1858 in den Transactions of the medical and physical Society of Bombay n. S. Vol. IV, p. 28 zuerst erwähnt, dann 1865¹⁾ näher beschrieben hat. Auch das von Stenhouse 1864 aus den Samen von *Wrightia antidysenterica* dargestellte Wrightin²⁾ dürfte, wie schon Haims (a. a. O.) annahm, mit dieser Base identisch sein und so möchten wir den von Haims eingeführten Namen Conessin für dieselbe beibehalten.

Die Rinde der *Holarrhena africana* enthält wenig mehr als $\frac{1}{10}$ pCt. Conessin, und ist die Darstellung des reinen Alkaloïds sehr mühsam, da bedeutende Mengen der Rinde verarbeitet werden müssen und das Alkaloïd ausserdem gewisse Verunreinigungen hartnäckig zurückhält. Eine ausführlichere Beschreibung des von uns eingeschlagenen Verfahrens wird später an anderer Stelle erfolgen, und können wir uns daher hier auf eine kurze Beschreibung der Darstellungsweise beschränken. Wir bemerken noch, dass wir bei der ersten Darstellung aus 15 kg der Rinde etwa 14 g des reinen Alkaloïds erhielten, während eine zweite Darstellung aus 23 kg reichlich 30 g ergab.

Darstellung des Conessins. Die Rinde wurde wiederholt mit salzsäurehaltendem Wasser unter Erwärmen ausgezogen, aus den durch starkes Verdampfen concentrirten Auszügen zunächst durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak färbende Substanzen, sowie Calcium- und Aluminiumverbindungen, die nur wenig Alkaloïd niederreissen, in bedeutender Menge ausgefällt und darauf durch starken Ueberschuss von Ammoniak das Alkaloïd abgeschieden. Dieses wurde so in weisslichen Flocken erhalten, die sich beim Schütteln der Flüssigkeit käsig zusammenballten. Das Alkaloïd wurde dann in essigsaurer Lösung mit Thierkohle behandelt, durch Ammoniak wieder abgeschieden und zur Krystallisation gebracht, indem die nicht zu concentrirte, heisse, alkoholische Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. Das in zarten Nadeln abgeschiedene Alkaloïd wurde in gleicher Weise aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, bis die Krystalle blendend weiss erschienen und constanten Schmelzpunkt zeigten.

Conessin, $C_{12}H_{20}N$. Schmp. 121.5°.

Das Conessin krystallisirt in zarten, seideglänzenden Nadeln, die strahlig gruppirt sind. Nach dem Trocknen bildet das Conessin eine lockere, blendend weisse Masse, die bei 121.5° (uncorr.) schmilzt. Im reinen Zustande ist es sehr krystallisationsfähig, während die Lösungen

¹⁾ Pharm. Journal and Transactions. London, (2) VI, 432.

²⁾ Pharm. Journal and Transactions. London, (2) V, 493.

des rohen Alkaloïds dasselbe häufig als zähe Flüssigkeit ausscheiden und nur schwierig zur Krystallisation zu bringen sind.

Die freie Base ist in Wasser nur sehr wenig löslich, selbst nach anhaltendem Kochen mit Wasser nimmt letzteres nur schwach bitteren Geschmack an, während das Alkaloïd selbst einen lange anhaltenden, ausserordentlich bitteren Geschmack besitzt. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. ist das Conessin sehr leicht löslich. Beim längeren Erhitzen an der Luft färbt es sich gelblich. Dasselbe ist mit den Wasserdämpfen kaum flüchtig. Nach längerem Erhitzen mit Wasser im Wasserdampfstrom zeigte das Destillat kaum bitteren Geschmack und wurde durch Jodkaliumjodidlösung nur ganz schwach getrübt, während die verdünnteste Lösung des salzsauren Salzes mit diesem Reagens noch starke braunrothe Fällung giebt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base ergab:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_{20}N$
	I.	II.	III.	
C	80.79	80.74	—	80.89 pCt.
H	11.64	11.48	—	11.24 »
N	—	—	7.98	7.87 »

Es berechnet sich hieraus für das Conessin die Formel $C_{12}H_{20}N$, welche durch die bei der Analyse einer Reihe von Verbindungen desselben gefundenen Werthe bestätigt wurde.

Haims (a. a. O.) hatte aus der Analyse der Base und des Platindoppelsalzes die Formel $C_{25}H_{22}NO$ ($O = 8$) berechnet. Es erscheint uns zweifellos, dass Haims nicht völlig trockene Substanz zur Analyse verwendet hat. Die in äusserst zarten, leicht verfilzenden Nadeln krystallisierende Base hält hartnäckig Feuchtigkeit zurück und wird auch über Schwefelsäure nur langsam ausgetrocknet. So verlor eine Probe, welche etwa 14 Tage bei Sommertemperatur an der Luft gelegen hatte, noch 4.46 pCt. Wasser, eine andere, welche 4 Tage in einem stark geheizten Zimmer an der Luft gelegen hatte, 9.29 pCt. Wir glaubten deshalb anfangs, dass die freie Base Krystallwasser enthalte, was bei Alkaloïden bekanntlich nicht selten ist. So enthält auch die einzige ausser dem Conessin bislang mit Sicherheit bekannte feste, sauerstofffreie Pflanzenbase, das Aribin¹⁾ ($C_{23}H_{20}N_4 + 8H_2O$), 8 Moleküle Krystallwasser (ob die für das Curarin aufgestellte Formel $C_{18}H_{35}N$ richtig ist, erscheint uns nicht ganz sicher). Es zeigte sich aber, dass bei längerem Liegen der freien Base über Schwefelsäure das Wasser völlig fortging, ohne dass ein Zerfallen oder Trübwerden der Krystalle eintrat, was doch hätte erfolgen müssen, wenn das Wasser im gebundenen Zustande vorhanden war. Dass Haims nicht trockne

¹⁾ Rieth und Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 120, 247.

Substanz verwendete, scheint uns auch aus der Angabe desselben hervorzugehen, dass beim Erhitzen der Base auf 110° ein geringes Aufsprudeln (von Wasser- oder Alkoholdämpfen) beobachtet wurde. Diese Erscheinung trat auch bei dem von uns dargestellten Conessin stets auf, wenn das Alkaloid nur an der Luft getrocknet war, und konnte selbst im Schmelzröhrchen deutlich erkannt werden, während die über Schwefelsäure oder bei erhöhter Temperatur getrocknete Substanz ruhig schmolz, ohne Gasblasen zu entbinden. Zieht man von der Haims'schen Formel $C_{25}H_{22}NO$ ($O = 8$) $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser ab, so ergibt sich die Formel $C_{12\frac{3}{4}}H_{21}N$ ($O = 16$), welche mit der von uns gefundenen nahezu übereinstimmt. Noch schlagender zeigt die Analyse des Platindoppelsalzes, dass Haims dasselbe Alkaloid wie wir unter Händen gehabt hat. Haims fand 25.26 pCt. und 25.06 pCt. Platin, während die Formel $(C_{12}H_{20}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ 25.36 pCt. Platin erfordert.

Salzsaures Conessin, $C_{12}H_{20}N \cdot HCl + H_2O$.

Die Salze des Conessins mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind sehr leicht löslich und konnten nicht durch langsames Verdunstenlassen der Lösungen in einer für die Analyse geeigneten Form erhalten werden. Wir erhielten indessen ein reines, salzsaures Salz, indem wir eine ätherische Lösung der Base mit etwas absolutem Alkohol versetzten und dann concentrirte Salzsäure zufügten, bis schwach saure Reaction vorhanden. Es schied sich hierbei das salzsaure Conessin in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus, die nach dem Trocknen über Aetzkalk luftbeständig waren.

	Gefunden	Ber. f. $C_{12}H_{20}N \cdot HCl + H_2O$
H_2O	7.39	7.74 pCt.
	Gefunden	Ber. f. $C_{12}H_{20}N \cdot HCl$
HCl	16.99	17.02 pCt.

Das Nitrat wurde in gleicher Weise dargestellt und ebenfalls in kleinen, luftbeständigen Nadeln erhalten. Das gleichartig dargestellte Sulfat zerfloss an der Luft. Das in Wasser schwer lösliche Pikrat scheidet sich als gelber, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man salzsaures Conessin und Kaliumpikrat in wässriger Lösung zusammenbringt. Beim Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhielten wir dasselbe in schönen, gelben Nadeln.

Conessin-Platinchlorid, $(C_{12}H_{20}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des salzsauren Conessins fällt das Platindoppelsalz als hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich,

löst sich aber ziemlich leicht in heisser, starker Salzsäure, besonders auf Zusatz von etwas Alkohol. Aus dieser Lösung schied es sich in zu dichten Gruppen verwachsenen, gelbrothen Nadeln aus.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₂ H ₂₀ N . HCl) ₂ PtCl ₄ + 1/2 H ₂ O
H ₂ O	1.04	1.16 pCt.
	Gefunden	Berechnet für (C ₁₂ H ₂₀ N . HCl) ₂ PtCl ₄
Pt	25.38	25.36 pCt.

Conessin-Goldchlorid, 2C₁₂H₂₀N . HCl . AuCl₃ + 3 1/2 H₂O.

Das in Wasser fast unlösliche, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Golddoppelsalz wurde aus mässig concentrirtem Alkohol in kräftigen, fast 1 cm langen, goldgelben Nadeln erhalten.

	Gefunden	Berechnet für 2C ₁₂ H ₂₀ N . HCl . AuCl ₃ + 3 1/2 H ₂ O
H ₂ O	5.86	5.74 pCt.
	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ N . HCl . AuCl ₃
Au	38.08	37.91 pCt.

Conessin-Quecksilberchlorid, C₁₂H₂₀N . HCl . HgCl₂.

Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, aus verdünntem Alkohol (ca. 50 pCt.) wurde es in schönen Nadeln erhalten.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₂₀ N . HCl . HgCl ₂
Hg	41.65	41.19 pCt.

Methylconessinjodid, C₁₂H₂₀NCH₃J + 1 1/2 H₂O.

Conessin wurde mit Methyljodid und etwas absolutem Alkohol in geschlossenen Röhren 1 Stunde auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten das krystallinisch abgeschiedene Methylconessinjodid gesammelt, mit absolutem Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Wir erhielten es so in schönen, schwach gelblich gefärbten, meist zu grösseren Gruppen verwachsenen Täfelchen, die in heissem Wasser sehr leicht, weniger leicht in kaltem Wasser löslich waren.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ NCH ₃ J + 1 1/2 H ₂ O
H ₂ O	7.61	7.78 pCt.
	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₂₀ NCH ₃ J
J	I. 39.72 II. 39.98 III. 39.86	39.69 pCt.

Aethylconessinjodid, C₁₂H₂₀NC₂H₅J + 1/2 H₂O.

Das in gleicher Weise wie die Methylverbindung dargestellte Aethylconessinjodid wurde in glänzenden Tafeln erhalten, die eine schwach gelbröthliche Färbung besaßen.

		Berechnet
		für $C_{12}H_{20}NC_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	Gefunden 2.58	2.62 pCt.
J	Gefunden 38.14	Ber. für $C_{12}H_{20}NC_2H_5J$ 38.02 pCt.

Amyljodid liess sich nicht an das Conessin anlagern.

Methylconessinhydroxyd.

Das Methylconessinjodid wird in wässriger Lösung durch Kaliumhydroxyd nicht zerlegt, während frisch gefälltes Silberoxyd dasselbe fast momentan in eine stark alkalische Hydroxylbase überführt. Das Conessin ist hierdurch als Nitrilbase charakterisirt.

Beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt das sehr leicht lösliche Methylconessinhydroxyd als strahlig-krystallinische Masse zurück, es ist uns indessen nicht gelungen, dasselbe in einer für die Analyse geeigneten Form zu erhalten. Auch das von dem einen von uns früher in Gemeinschaft mit Broockmann angewandte Verfahren, nach welchem die Methyl- und Aethylhydroxyl-Verbindungen des Morphins sich leicht in prachtvollen Krystallen abscheiden liessen¹⁾, führte nicht zum Ziele.

Zwar schieden sich, als wir das auf dem Wasserbade eingetrocknete Methylconessinhydroxyd in absolutem Alkohol lösten, diese Lösung mit Aether versetzten, bis unter Abscheidung geringer Mengen einer öligen, dunklen Flüssigkeit die Lösung farblos erschien und nun zu der abgegossenen Lösung wieder Aether hinzusetzten, farblose Krystalle ab. Es lag hier indessen nicht die freie Hydroxylbase vor, sondern es hatten sich unter Anziehung von Kohlensäure aus der Luft Carbonate gebildet.

Bei einer ersten Darstellung schieden sich langsam ziemlich derbe Krystalle aus, die den Eindruck einer einheitlichen Verbindung machten. Die Analyse zeigte jedoch, dass ein Gemisch von saurem und neutralem Carbonat vorlag. Es wurden bei der Analyse der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz erhalten: 1. C = 70.67 pCt., H = 10.99 pCt.; 2. C = 70.28 pCt., H = 10.76 pCt.; 3. C = 70.32 pCt., H = 10.70 pCt.; 4. N = 6.48 pCt. Für das saure Carbonat berechnen sich folgende Werthe: C = 66.14 pCt., H = 9.45 pCt., N = 5.5 pCt.; für das neutrale Carbonat: C = 72.65 pCt., H = 10.31 pCt., N = 6.27 pCt. Es war somit vorwiegend das neutrale Carbonat vorhanden.

Bei einer zweiten Darstellung schieden sich nach Zusatz des Aethers sehr bald lange, zarte Nadeln des neutralen Carbonats aus.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 96.

Das Salz enthielt 4 Mol. Krystallwasser und war luftbeständig.

		Berechnet
Gefunden		für $C_{12}H_{20}NCH_3O \cdot CO + 4H_2O$
H ₂ O	13.74	13.89 pCt.
Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{20}NCH_3O \cdot CO$
C	72.42	72.65 pCt.
H	10.66	10.31 »

Eine Stickstoffbestimmung wurde mit nicht entwässerter Substanz ausgeführt.

		Berechnet
Gefunden		für $C_{12}H_{20}NCH_3O > CO + 4H_2O$
N	5.66	5.40 pCt.

Zur weiteren Bestätigung, dass bei der letzten Darstellung wirklich das neutrale Carbonat der unveränderten Base erhalten war und nicht etwa beim Eintrocknen der Hydroxylbase eine Zersetzung stattgefunden, wurde der Rest des neutralen Carbonats durch Neutralisation mit Salzsäure in das Chlorid übergeführt, wobei starke Kohlensäureentwicklung auftrat. Die Lösung hinterliess beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure das Chlorid in blendend weissen, strahlig gruppirten Nadeln, welche 2½ Mol. Krystallwasser enthielten.

		Berechnet
Gefunden		für $C_{12}H_{20}NCH_3Cl + 2\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	16.67	16.45 pCt.
Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{20}NCH_3Cl$
Cl	15.04	15.53 pCt.

Beim Erhitzen im Luftbade auf etwa 150° spaltet sich das Methylconessinhydroxyd (bezw. das Carbonat desselben) in Methylalkohol und Conessin. Nach 2—3 stündigem Erhitzen wurde der Rückstand (3—4 g) in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Methyljodid im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Es war ausschliesslich Methylconessinjodid entstanden, denn die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Verbindung ergab: H₂O = 7.46 pCt. und 7.56 pCt. (berechnet 7.78 pCt.), Jod = 39.64 pCt. und 39.39 pCt. (berechnet 39.69 pCt.). Es musste demnach eine vollständige Spaltung der Hydroxylbase in Methylalkohol und Conessin erfolgt sein.

Später haben wir das Methylconessinhydroxyd in kleinen Portionen (3—4 g) in trocknen Reagensröhrchen direct über einer kleinen Flamme erhitzt, bis die Masse völlig verflüssigt war und Gasentwicklung nicht mehr stattfand. Er wurde hierbei Geruch nach Methylalkohol nicht bemerkt, wohl aber trat Wasserabspaltung ein und gleichzeitig wurde Ammoniak in reichlichen Mengen ent-

wickelt. Die Rückstände wurden nach dem Erkalten mit Wasser erhitzt und Salzsäure bis zur neutralen Reaction zugefügt. Aus der nicht sehr concentrirten Lösung schied sich schon während der Filtration ein in Wasser sehr schwer lösliches, salzsaures Salz aus, das durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln erhalten wurde. In den ersten wässrigen Laugen blieb das leicht lösliche, salzsaure Salz einer zweiten Base zurück. Die letztere wurde, da das salzsaure Salz nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, mit Ammoniak ausgefällt und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Wir erhielten zarte Nadeln, welche bei 74° schmolzen.

Mit der näheren Untersuchung dieser beiden Spaltungsproducte sind wir noch beschäftigt und werden später über die Zusammensetzung derselben berichten.

Göttingen, den 13. Januar 1886.

Berichtigung:

Jahrg. XVIII, No. 18, S. 3356, Z. 9 v. u. lies: »Carbonylgruppe« statt »Kohlenoxydgruppe«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Januar 1886, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.