

101. A. Ladenburg: Versuche zur Synthese des Coniin.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Meine Untersuchungen zur Herstellung des synthetischen Tropin haben mich auf Methoden zur Synthese von Pyridin- und Piperidinbasen geführt, durch die ich hoffe, später zum Tropin gelangen zu können. Einstweilen aber lag es nahe, dieselben zur Synthese des Coniins, des α -Propylpiperidins, zu verwerthen, doch hat sich diese Aussicht vorläufig nicht bestätigt, da sowohl Jodpropyl wie Jodisopropyl beim Erhitzen mit Pyridin denselben Körper, das α -Isopropylpyridin erzeugten, aus dem das α -Isopropylpiperidin, eine dem Coniin nahe-stehende, aber bestimmt davon verschiedene Base erhalten wurde.¹⁾ Doch hatte so das Problem der Coniinsynthese solchen Reiz für mich gewonnen, dass ich nach andern Wegen zu seiner Realisirung suchte. Ohne hier durch eine Aufzählung der vielen vergeblichen Versuche ermüden zu wollen, gehe ich zur Beschreibung derjenigen über, welche, wie es scheint, ein positives Resultat ergeben.

Vor einigen Jahren haben Jacobsen und Reimer gezeigt, dass durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Chinaldin und Chlorzink durch Wasseraustritt das Benzylidenchinaldin entsteht. Diese Reaction ist kürzlich von Miller und Spady und etwa gleichzeitig auch von Einhorn insofern erweitert worden, als diese nachwiesen, dass auch Chloral auf Chinaldin einwirke und so eine Verbindung gebildet werde, welche von Miller und Spady zunächst in Chinolin- α -acrylsäure und dann in Chinolin- α -aldehyd oder Chinaldinaldehyd übergeführt werden konnte. Miller und Spady beabsichtigen in Folge dessen die Reaction weiter zu verfolgen und Chloral auch auf die andern Methylchinoline und auf die Methylpyridine einwirken zu lassen. Sie wollen ferner versuchen, Chloral durch Glyoxylsäure und ungechlorte Aldehyde der Fettreihe, namentlich Isobutylaldehyd zu ersetzen.

Nichtsdestoweniger habe ich geglaubt, die Reaction auch für meine Zwecke nutzbar machen zu können, und habe die Einwirkung von Paraldehyd auf α -Picolin studirt. Die beiden Verbindungen reagiren erst bei hohen Temperaturen, und selbst nach Erhitzen auf 250° gelingt es nur, kleine Mengen des Reactionsproductes zu isoliren. Dasselbe stellt ein in Wasser schwer lösliches Oel, von einem an Conyryn erinnernden Geruch dar, dessen Siedepunkt ich vorläufig zu 190—195° bestimmt habe. Die Analyse dieser Fraction führte zu Zahlen, die annähernd auf die Formel eines Allylpyridins stimmen:

¹⁾ Ich versuche jetzt, das α -Isopropylpyridin durch Zn und HCl in α -Propylpyridin umzuwandeln (vergl. Paternò und Spica, Jahresb. 1879, 369 und Widmann, diese Berichte IX, 251).

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4C_3H_5N$
C	81.38	80.67 pCt.
H	7.96	7.56 »

Diese Substanz wurde nun ohne weitere Reinigung der Reduction nach der von mir kürzlich aufgefundenen Methode unterworfen und so fast quantitative Ausbeute einer Base erhalten, die ohne Weiteres in Chlorhydrat übergeführt wurde, das ich als krystallinisches, weisses, luftbeständiges Salz erhielt. Zur Abscheidung des darin zu erwartenden α -Propylpiperidins ward das Jodcadmiumdoppelsalz benutzt, das allerdings noch nicht beschrieben, mir aber aus meinen früheren Untersuchungen über Coniin als sehr charakteristisch bekannt war. Das Salz fällt ölig wie das Coniinsalz, erstarrt aber bald, namentlich nach Zusatz eines Krystallfragments des Coniindoppelsalzes. Nach mehrfachem Umkrystallisiren habe ich es in gut ausgebildeten, dem Coniinsalz ähnlichen Krystallen erhalten, welche genau denselben Schmelzpunkt $117-118^{\circ}$, wie dieses, zeigten. Die Analyse gab mit der Formel $(C_8H_{17}NHJ)_2CdJ_2$ genügend stimmende Zahlen, und auf dieselbe Formel stimmt auch das aus Coniin dargestellte Präparat, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Jodcadmiumsalz der synthet. Base	Jodcadmiumsalz des Coniins	Berechnet
C	22.29	22.00	21.96 pCt.
H	4.27	4.11	4.11 »

Aus den Mutterlaugen der zweiten und dritten Krystallisation wurde die Base regenerirt, welche bezüglich des Geruchs und der Löslichkeit in Wasser grosse Aehnlichkeit mit Coniin besass. Auch der Siedepunkt wurde durchaus entsprechend, nämlich bei $166-170^{\circ}$ gefunden. Der Rest der Base wurde dann in Nitrosoverbindung verwandelt und dieses von neuem in Chlorhydrat übergeführt. Bei diesen Reactionen verhielt sich die synthetische Base genau wie Coniin. Das Chlorhydrat wurde in blendend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 203° gefunden wurde. Für das Coniinsalz habe ich früher $206-207^{\circ}$ angegeben, jetzt habe ich für das aus Benzol umkrystallisirte Salz $210-211^{\circ}$ gefunden.

Ich glaube, dass diese Thatsachen darauf hinweisen, dass es mir gelungen ist, die Synthese einer dem Coniin sehr nahestehenden Base auszuführen.

Nimmt man theoretische Ueberlegungen hinzu, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dieselbe mit dem Coniin chemisch identisch ist. Doch will ich hier ausdrücklich erwähnen, dass das von mir benutzte α -Picolin nur durch Fractioniren gereinigt

war, und dass auch Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind.¹⁾ Weiter sei hier bemerkt, dass die hier beschriebene Base durch eine vollständige Synthese erhalten wurde, da ja das α -Picolin kürzlich von Hrn. stud. Lange in meinem Institut aus Pyridin erhalten wurde und letzteres bekanntlich nach verschiedenen Methoden synthetisch gewonnen werden kann.

Selbstverständlich kann die Frage nach Identität resp. Verschiedenheit dieser synthetischen Base mit dem Coniin nur tatsächlich entschieden werden, und ich wiederhole deshalb diesen Versuch mit chemisch reinem Material und in grösserem Maassstab.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Laun meinen aufrichtigen Dank für seine eifrige Unterstützung aus.

102. Otto N. Witt: Ueber die Eurhodine, eine neue Klasse von Farbstoffen.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Als »Eurhodine« bezeichne ich eine Gruppe von Farbstoffen, über welche ich vor kurzem vorläufig berichtete²⁾. Dieselben entstehen, wenn salzsaures α -Naphtylamin³⁾ der Einwirkung beliebiger Orthoamidoazokörper unterworfen wird, an Stelle der aus Paramidoazokörpern bei gleicher Behandlung gebildeten Induline. Unterwirft man Diamidoazokörper, welche eine Amidgruppe in der Para- die andere in der Orthostellung enthalten, also irgend eines der Chrysoidine, der gleichen Behandlung, dann gewinnt die Eurhodinbildung die Oberhand und es entsteht kein Indulin: Aus diesem Grunde ist das Eintreten der Eurhodinreaction bei einem beliebigen Amidoazokörper ein sicheres Kennzeichen von dem Vorhandensein der Orthostellung zwischen einer Amido- und der Azogruppe.

Als Prototyp der Eurhodine habe ich den aus Orthoamidoazotoluol vom Schmelzp. 118.5^o und salzsaurem α -Naphtylamin entstehenden

¹⁾ Jedenfalls ist die synthetische Base kein α -Isopropylpiperidin, da dessen Jodeadmiumdoppelsalz bei 132^o schmilzt.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1119.

³⁾ Salzsaures Amidochinolin, welches in seinem Bau dem α -Naphtylamin sehr ähnlich ist, reagirt ganz wie dieses.