

der Constante 35 220 zu berechnen; die folgende Tafel zeigt die Genauigkeit der Formel.

Paraffine.

C	H	Bildungsproducte nach Thomsen	Berechnete Constante
1	4	233 680	36 512
2	6	399 000	35 465
3	8	564 320	35 270
4	10	729 640	35 224
5	12	894 960	35 218
6	14	1 060 280	35 225

Die von Thomsen gefundenen Verbrennungswärmen sind meistens ein wenig kleiner als die berechnete Bildungswärme der Producte; Thomsen weist nach, dass die gefundenen Verbrennungswärmen, für Körper, die um CH_2 verschieden sind, einen (nach ihm) constanten Unterschied haben, etwa = 160 000 Cal.; die berechneten Bildungswärmen der Producte haben den nämlichen Unterschied, nur etwas grösser, und zwar:

$$\begin{array}{r} \text{CO}_2 = 96\,960 \\ \text{H}_2\text{O} = 68\,360 \\ \hline 165\,320. \end{array}$$

Scheveningen, im Februar 1886.

III. J. Baum: Oxydationsproducte des Coniins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Ern. C. Schotten.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Schotten¹⁾ mitgetheilt, dass das Coniin in Form seines Benzoyl-derivates bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat zu einer Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oxydirt wird, die den Namen Benzoylhomconiinsäure erhielt. Durch zahlreiche Versuche zur Erzielung einer möglichst grossen Ausbeute wurde constatirt, dass die Verhältnisse dann am günstigsten liegen, wenn auf 10 g Benzoylconiin, in einem Liter Wasser suspendirt, 32 — 35 g Kaliumpermanganat, in

¹⁾ Schotten und Baum, diese Berichte XVII, 2548.

der zehnfachen Menge warmen Wassers gelöst, genommen werden, und die Oxydation durch Einleiten von Wasserdampf ausgeführt wird. Die Oxydation ist unter diesen Umständen im Verlauf von 2—3 Tagen beendet und beträgt die Ausbeute aus 50 g Coniin, denen theoretisch etwa 90 g Benzoylconiin entsprechen, ungefähr 24 — 25 g. Der Verbrauch dieser grossen Quantität von Permanganat¹⁾ (mehr als 3¹/₂ mal so viel als berechnet) rührt daher, dass bei noch so vorsichtigem Arbeiten stets zahlreiche höhere Oxydationsproducte entstehen, deren Bildung, wie es scheint, nicht umgangen werden kann, auf die ich am Schluss der Arbeit kurz zurückkommen werde.

Das Silbersalz der Benzoylhomocconiinsäure wurde bereits in der früheren Publication erwähnt.

Das Ammoniumsalz dieser Säure ist nicht im reinen Zustande zu erhalten, da dasselbe äusserst leicht Ammoniak verliert.

Das Kupfersalz fällt als schön blau gefärbter, amorpher Niederschlag aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von neutraler Kupfersulfatlösung. Das Salz ist in heissem Wasser wenig löslich, unlöslich in Alkohol.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_8H_{15}O_2N \cdot CO \cdot C_6H_5)_2Cu$		
Cu	10.79	10.73 pCt.

Der Benzoylhomocconiinsäureäthylester wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt. Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Verbindung bildet weisse, lange, flache, prismatische Krystalle, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Wasser und Petroleumäther. Der Schmelzpunkt liegt bei 95°.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte das folgende Resultat:

	Ber. für $C_{17}H_{25}NO_3$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{17}	204	70.10	69.41	69.88	—	— pCt.
H_{25}	25	8.59	8.88	8.92	—	— »
N	14	4.81	—	—	5.01	5.06 »
O_3	48	16.5	—	—	—	— »
	291	100.00.				

¹⁾ Bei den ersten Versuchen wurde wesentlich weniger Kaliumpermanganat verwendet und in Folge davon eine viel geringere Ausbeute erzielt (vergl. diese Berichte XVII, 2550).

Homoconiinsäure, $C_8H_{17}O_2N$.

Schliesst man die Benzoylhomoconiinsäure mit concentrirter Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzt etwa 4 — 5 Stunden lang auf 170 bis 180°, so zerfällt sie vollständig in Benzoësäure und eine stickstoffhaltige Säure, welche letztere an Salzsäure gebunden ist. Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt, die Röhren öffneten sich ohne Druck. Den Röhreninhalt verdünnt man mit Wasser, filtrirt von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab und schüttelt zur Entfernung der letzten Reste derselben zu wiederholten Malen mit Aether aus. Durch Eindampfen erhält man alsdann das Chlorhydrat der Homoconiinsäure, welches auch bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser die Salzsäure nicht abgibt. Dasselbe bildet eine braune, zähe, sehr hygroskopische Masse, die selbst nach monatelangem Stehen über Kali im Vacuum nicht krystallisirt. In Wasser und Alkohol ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich. Zur Analyse war diese Verbindung nicht geeignet.

Um nun doch zu constatiren, dass die Abspaltung von Benzoësäure ohne tiefer greifende Zersetzung stattgefunden habe, versuchte ich aus dem Spaltungsproducte durch Einführung der Benzoylgruppe wiederum zur benzoylirten Säure zu gelangen, was überraschender Weise auf eine sehr einfache Art ausgeführt werden kann. Man löst das Chlorhydrat der Homoconiinsäure in wenig Wasser, versetzt zur Bindung der Salzsäure mit einigen Tropfen Natronlauge und schüttelt mit Benzoylchlorid, das allmählich im Ueberschuss zugefügt wird. Nach jedesmaligem Zusatz des Säurechlorids fügt man die entsprechende Menge Natronlauge zu, um die Flüssigkeit alkalisch zu halten. Man fällt nun das Gemenge der entstandenen Benzoylhomoconiinsäure und Benzoësäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure und schüttelt zur Entfernung der Benzoësäure zu wiederholten Malen mit wenig absolutem Aether aus. Krystallisirt man nun das Ungelöste aus heissem Wasser um, so hat man die Benzoylhomoconiinsäure völlig rein.

Diese glatte Einführung der Benzoylgruppe in Amido- resp. Imidosäuren durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf in Wasser gelöste Substanzen veranlasste mich, die Reaction in gleicher Weise mit andern Säuren dieser Art vorzunehmen. In der That gelang es mir so, unter Andern die Hippursäure ¹⁾ aus dem Glycocoll in fast theoretischer Menge zu gewinnen.

Um aus dem Chlorhydrat der Homoconiinsäure zur Säure selbst zu gelangen, löst man dasselbe in Wasser und fügt so lange frisch gefälltes feuchtes Silberoxyd hinzu, als man die Bildung von Chlorsilber noch wahrnehmen kann. Es ist dann immer schon etwas Silber in

¹⁾ Zeitschrift für physiologische Chemie IX, 465.

Lösung gegangen, welches durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff entfernt wird. Die abfiltrirte Lösung wird zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ein schwach gefärbter Syrup, der allmählich erstarrt. Allein die Analyse zeigte, dass keine einheitliche Verbindung vorlag, sondern ein Gemenge zweier Substanzen, die in folgender Weise von einander getrennt werden können. Die Substanz wird in möglichst wenig 96 procentigem Alkohol gelöst und mit einer reichlichen Menge Aether versetzt. Hierbei scheiden sich nach einiger Zeit beim gehörigen Durchschütteln zahlreiche, kleine, weisse, nadelförmige Krystalle ab, die aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt werden können. Die so erhaltene Substanz ist die gesuchte Verbindung, die reine Homoconiinsäure.

Die der Homoconiinsäure ursprünglich beigemengte Substanz bleibt vollständig in der alkoholätherischen Lösung zurück und wird durch Verdunsten dieser Lösung und Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt. Dieses zweite Product stellt das weiter unten beschriebene innere Anhydrid der Homoconiinsäure dar.

Wenn man bei dem angeführten Trennungsverfahren fast wasserfreien Alkohol und absoluten Aether anwendet, so erhält man fast nur das zweite Product, was aber, wie weiter unten beschrieben ist, leicht in die Säure selbst zurück verwandelt werden kann. Die Homoconiinsäure bildet weisse Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 158°; es findet jedoch dabei eine Zersetzung unter Entwicklung kleiner Bläschen statt, nimmt man den Schmelzpunkt nun nochmals, so ist derselbe auf 65 bis 67° gesunken; die Homoconiinsäure verwandelt sich auch hierbei in ihr inneres Anhydrid. Die Säure ist optisch inactiv: eine 5 procentige, wässrige Lösung zeigte im Halbschattenapparat keinerlei Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes.

Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden folgende Werthe erhalten:

	Ber. für $C_8H_{17}NO_2$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₇	96	60.38	60.29	60.10	—	— pCt.
H ₁₇	17	10.69	10.86	10.95	—	— „
N	14	8.80	—	—	9.08	9.12 „
O ₂	32	20.13	—	—	—	— „
	159	100.00.				

Das innere Anhydrid der Homoconiinsäure wird wie beschrieben erhalten. Aus der Art der Darstellung geht hervor, dass dieses Anhydrid aus der Säure selbst sehr leicht entsteht. Die Homoconiinsäure giebt zwar beim längeren Liegen über Schwefelsäure kein Wasser ab, wohl aber in Berührung mit fast wasserfreiem Alkohol,

oder beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt. Eine theilweise Umwandlung in das Anhydrid findet auch schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Homoconiinsäure statt. Umgekehrt ist dagegen das Anhydrid durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser auf dem Dampfbade in die Säure selbst überführbar. Leitet man dann Kohlensäure ein und erhitzt, so wird der Baryt vollständig aus der Lösung entfernt; es bildet also die Homoconiinsäure entweder kein Barytsalz, oder dasselbe wird schon durch Kohlensäure zersetzt. Aus dem Filtrat erhält man die Säure durch Eindampfen, die von unzersetzt gebliebenem resp. beim Verdampfen wieder gebildetem Anhydrid auf die oben erwähnte Weise getrennt werden kann.

Das aus Petroleumäther umkrystallisirte Homoconiinsäureanhydrid bildet weisse Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, etwas schwerer löslich in Petroleumäther.

Die Verbindung schmilzt bei $84 - 85^{\circ}$. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt sich dieselbe unzersetzt destilliren; schnell erhitzt zersetzt sie sich dagegen unter Abscheidung von wenig Kohle.

Die Analyse ergab die für die Formel $C_8H_{15}NO$ von der Theorie geforderten Zahlen:

Ber. für $C_8H_{15}NO$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C ₈	96	68.08	67.99	67.82	—	— pCt.
H ₁₅	15	10.64	10.77	10.87	—	— „
N	14	9.93	—	—	10.31	10.20 „
O	16	11.35	—	—	—	— „
	141	100.00.				

Da das Anhydrid bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden kann, so wurde der Versuch gemacht, die Dampfdichte desselben im Schwefelbad zu bestimmen, dabei ergab sich aber ein zu niedriger Werth, weil eine partielle Zersetzung der Substanz doch nicht zu vermeiden war.

Die Homoconiinsäure vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem in Wasser und Alkohol leicht löslichen Doppelsalz. Dasselbe fällt auch aus einer ganz concentrirten, wässrigen Lösung erst nach längerem Stehen.

Die Analyse der mit wenig Wasser gut abgewaschenen und bei 100° getrockneten Krystalle lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet		Gefunden	
	für $(C_8H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$			
C ₁₆	192	26.30	26.03	— pCt.
H ₃₆	36	4.93	5.32	— „
N ₂	28	3.84	—	— „
O ₄	64	8.77	—	— „
Pt	197	26.98	—	26.79 „
Cl ₆	213	29.18	—	— „
	730	100.00.		

Die Homoconiinsäure besitzt keine giftigen Eigenschaften mehr. Ein Frosch, dem 0.03 g subcutan beigebracht wurde, zeigte keine Aenderung seines Befindens, hingegen war ein Frosch, der 0.01 g Coniin als salzsaures Salz subcutan erhielt, nach Verlauf von 10 Minuten todt. Wir haben also hier die interessante Thatsache, dass durch eine Addition von 2 Atomen Sauerstoff die giftigen Eigenschaften des Coniins vollständig aufgehoben werden. Allerdings kann die Oxydation des Coniins zu einer so wasserstoffreichen Säure, wie es die Homoconiinsäure ist, nur unter Sprengung des hypothetischen Pyridinringes erfolgen, gleichgiltig, welche Atomgruppen an den Ring angefügt sind.

Die nächste Aufgabe war es nun festzustellen, ob diese Trennung des Ringes zwischen Stickstoff und Kohlenstoff oder zwischen zwei Kohlenstoffatomen stattfindet. Im ersteren Falle würde die Homoconiinsäure eine gesättigte Amidosäure, im zweiten eine isomere Imidosäure darstellen.

Erhitzt man die Homoconiinsäure mit Natronkalk, so erhält man ölige, in Wasser wenig lösliche, in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Basen von eigenthümlichem Geruch. Es findet hierbei jedoch eine tiefer greifende Zersetzung unter reichlicher Ammoniakentwicklung statt. Die geringe Ausbeute an Basen, sowie die Kostbarkeit des Materials gestatteten keine nähere Untersuchung der gebildeten zahlreichen Producte.

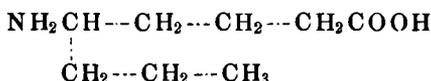
Dieselben gaben beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge keine deutliche Isonitrilreaction, jedoch ist dies kein absoluter Beweis gegen das Vorliegen von primären Aminen, denn auch das durch schnelles Erhitzen von Leucin gebildete Amylamin giebt mit Chloroform keine charakteristische Reaction.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine wässrige Lösung der Homoconiinsäure findet in der Kälte eine lebhaft Gasentwicklung von Stickstoff statt, in ganz analoger Weise wie beim Glycocoll, jedoch gelang es mir nicht, die dabei entstehende Oxysäure zu fassen, weil eine weitere Zersetzung eintritt, durch welche ein Gemenge von verschiedenen Substanzen entsteht. Um eine weitere Aehnlichkeit der Homoconiinsäure mit dem Glycocoll zu constatiren, versuchte ich die sogenannte Perkin'sche Reaction und zwar ging ich analog wie Plöchl¹⁾ von der Benzoylverbindung aus. Das trockne Natriumsalz der Benzoylhomoconiinsäure wurde zu diesem Zweck eine Zeit lang mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid im Ueberschuss erhitzt; hierbei findet jedoch keine Einwirkung statt.

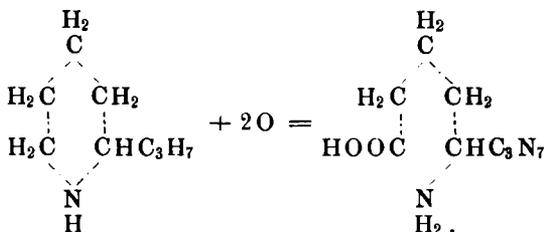
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2815.

Dieses Verhalten spricht nicht dafür, dass eine dem Glycocoll analog zusammengesetzte Verbindung vorliegt. Allein die von Pflöchl aufgefundene, für die Hippursäure sehr charakteristische und wichtige Reaction ist noch nicht mit anderen benzoylirten Amidosäuren ausgeführt worden, so dass es noch zweifelhaft ist, ob dieselbe mit allen diesen Verbindungen gelingt.

Auch die weitem Versuche in Bezug auf die Constitution der Homoconiinsäure (beispielsweise die Einführung einer Methylgruppe in die Benzoylverbindung) lieferten ein negatives Resultat. Wenn somit dieser Punkt noch nicht vollkommen aufgeklärt ist und weiteren Untersuchungen überlassen bleiben muss, so glaube ich doch diese Säure so charakterisirt zu haben, dass, falls es gelingt, die Verbindung auf eine andere Art und Weise zu erhalten, ihre Identität mit der vorliegenden Säure mit Sicherheit leicht festgestellt werden kann. Ist die Homoconiinsäure eine Amidosäure, wie ich es aus der Einwirkung der salpetrigen Säure schliesse, so kann derselben gemäss den folgenden Thatsachen nur die Constitution



zukommen und verläuft diese Oxydation nach folgendem Schema:



Amidovaleriansäure, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

Dampft man die bei der Umkrystallisation der Benzoylhomoconiinsäure erhaltenen Mutterlaugen ein, so scheidet sich zunächst Benzoösäure ab. Wird auch diese abfiltrirt und zur Trockne verdampft, so erhält man als erheblichen Rückstand eine syrpförmige Masse von stark sauren Eigenschaften, leicht löslich in Alkohol, Aether, sowie Ammoniak- und Natriumcarbonatlösung. Da alle Versuche, aus dem Gemenge eine einheitliche Verbindung zu isoliren, misslangen, so wurde dasselbe zur Abspaltung der Benzoösäure mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure im eingeschlossenen Rohr auf circa 200° erhitzt. Druck war in den Röhren nicht vorhanden.

Der Röhreninhalt, welcher reichliche Krystalle von Benzoösäure enthielt, wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt, das Filtrat zu wieder-

holten Malen mit Aether ausgeschüttelt und die wässrige Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet. Der so erhaltene krystallisierende braune Rückstand erwies sich als das Chlorhydrat einer stickstoffhaltigen Säure, welches jedoch wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser und Alkohol nicht im reinen Zustande zu erhalten war. Entfernt man die Salzsäure mittels feuchten Silberoxyds, analog wie bei der Homoconiinsäure, und versetzt den so erhaltenen syrupförmigen Rückstand mit einer neutralen Lösung von Kupferacetat, so erhält man einen schönen, blauen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Das mit Wasser gut ausgewaschene Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Hierbei scheidet sich eine leichte, weisse, atlasglänzende Krystallmasse ab, die durch Auflösen in wenig Wasser und Fällern mit absolutem Alkohol gereinigt werden kann. So dargestellt, bildet die Verbindung schöne, weisse, glänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, selbst siedendem, unlöslich in Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen, dabei setzt sich im kalten Theile der Röhre ein leichtes, dichtes Sublimat an, welches unter dem Mikroskop als sehr kleine, kugelige Krystallaggregate erscheint; schnell erhitzt zersetzt sie sich unter Entweichen von stark ammoniakalischen, widerlich riechenden Dämpfen, die mit Salzsäure dicke Nebel bilden. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Lacmuspapier und schmeckt süß. Die Säure ist optisch inactiv, wenigstens konnte mit einer 5procentigen Lösung im Halbschattenapparat keinerlei Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes wahrgenommen werden.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse folgendes Ergebniss:

	Berechnet		Gefunden				pCt.
	für $C_5H_{11}NO_2$		I.	II.	III.	IV.	
C ₅	60	51.28	50.73	51.28	—	—	
H ₁₁	11	9.40	9.98	9.44	—	—	›
N	14	11.97	—	—	11.88	12.08	›
O ₂	32	27.35	—	—	—	—	›
	117	100.00					

Die Analyse ergibt somit, dass die zweite durch Oxydation des Coniins erhaltene stickstoffhaltige Säure die Zusammensetzung der Amidovaleriansäure besitzt.

Da eine Säure von der gleichen Zusammensetzung von Schotten¹⁾ durch Oxydation des Piperidins mit Kaliumpermanganat, die Homopiperidinsäure, erhalten worden ist, so war es meine nächste Aufgabe,

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2546

festzustellen, ob beide Säuren identisch seien. Die Untersuchung zeigte jedoch alsbald, dass hier nur isomere Körper vorliegen können. Abgesehen von dem ganz verschiedenen Aeussern, ist die aus dem Homopiperidinsäurechlorhydrat mittels feuchten Silberoxyds dargestellte Säure in Alkohol leicht löslich; ausserdem giebt dieselbe beim Versetzen mit neutralem Kupferacetat keinen Niederschlag, dann ist ihr salzsaures Salz hygroskopisch, während hingegen die salzsaure Verbindung von der aus dem Coniin erhaltenen Säure in nicht gar zu feuchter Luft beständig ist.

Das Kupfersalz fällt alsbald beim Versetzen der wässerigen Lösung der Säure mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Kupfer in kleinen blauen Krystallen aus, die unter dem Mikroskope Blättchen darstellen. Diese sind sowohl in kaltem wie in heissem Wasser wenig löslich, unlöslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	für $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$		I.	II.	
C ₁₀	120	40.62	40.46	—	
H ₂₀	20	6.77	6.90	—	›
N ₂	28	9.48	—	—	›
O ₄	64	21.67	—	—	›
Cu	63.4	21.46	—	21.58	›
	295.4	100.00			

Vermischt man eine concentrirte Lösung der Säure mit Silbernitratlösung, so bleibt die Lösung vollständig klar, versetzt man dagegen mit verdünntem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction, so erhält man nach einiger Zeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure.

Das salzsaure Salz der stickstoffhaltigen Säure bildet starke, weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser, ebenfalls löslich in Alkohol.

Das salpetersaure Salz bildet strahlig krystallinische Massen, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Das Platindoppelsalz bildet schöne hellgelbe Krystalle, ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich.

Alle die Eigenschaften der eben beschriebenen Säure stimmen genau mit denen der von Lipp¹⁾ aus dem normalen Butylaldehyd mittels Blausäure und Salzsäure dargestellten normalen α -Amidovaleriansäure. Um jedoch diese Identität genauer festzustellen, war es meine nächste Aufgabe die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die aus dem Coniin erhaltene Verbindung zu studiren. Leitet man salpetrige Säure in eine

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 359.

concentrirte wässrige Lösung, so beginnt schon in der Kälte sofort eine reichliche Stickstoffentwicklung. Nach Beendigung der Reaction wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Entfernung der salpetrigen Säure resp. Salpetersäure zu wiederholten Malen mit etwas destillirtem Wasser gewaschen und der Aether abdestillirt. Der Rückstand, welcher den Geruch nach niederen Fettsäuren (Essigsäure resp. Ameisensäure) zeigte, wurde zur Verjagung dieser eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Die Reinigung des Barytsalzes geschieht durch Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol. So dargestellt bildet das Salz weisse Blättchen, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die mit Alkohol gefällte Verbindung erwies sich als wasserfrei. Die Barytbestimmung gab folgendes Resultat:

Ber. für $(C_5H_9O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 36.93	37.04 pCt.

Die aus dem Baryumsalz durch Fällen des Baryts mit Schwefelsäure und Extrahiren des Filtrats mit Aether gewonnene Oxyvaleriansäure bildet weisse, äusserst hygroskopische Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 31° .

Da auch die Eigenschaften dieser Oxysäure, sowie ihres Barytsalzes vollkommen mit denen der normalen α -Oxyvaleriansäure¹⁾ übereinstimmen, so beweisen die vorliegenden Versuche, dass die aus dem Coniin dargestellte Amidosäure mit fünf Kohlenstoffatomen die normale

α -Amidovaleriansäure von der Struktur $CH_3CH_2CH_2CHCOOH$ ist.

$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Durch mehrfach wiederholte Versuche wurde festgestellt, dass die α -Amidovaleriansäure unter den oben geschilderten Bedingungen stets unter den Oxydationsproducten des Benzoylconiins gebildet wird. Die Gewinnungsweise der Amidosäure zeigt, dass dieselbe in dem Gemenge der Oxydationsproducte des Benzoylconiins ursprünglich in ihrer Benzoylverbindung enthalten ist. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass die α -Amidovaleriansäure das Oxydationsproduct des Coniins darstellt, und diese Thatsache ist nicht ohne Bedeutung für die Frage nach der Constitution dieses Alkaloides.

Die Oxydation mittels wässriger Lösung von Kaliumpermanganat ist seit langer Zeit zur Bestimmung der Constitution organischer Ver-

¹⁾ Juslin, diese Berichte XVII, 2504 und Menozzi, Gazzetta chimica italiana 14, 16.

Das bei vorliegenden Arbeiten verwendete Coniin wurde theils von Kahlbaum, theils von Merck in Darmstadt bezogen. Für die ersten Oxydationsversuche wurde dasselbe durch fractionirte Destillation und Umkrystallisiren des salzsauren Salzes auf das Sorgfältigste gereinigt. Sämmtliches Coniin enthielt geringe Mengen von Conydrin. Da das nicht weiter gereinigte Coniin bei den späteren Oxydationsversuchen keine anderen Producte lieferte, so wurde für alle weiteren Versuche das Coniin des Handels ohne vorherige Reinigung verwendet.

Zum Schlusse sei mir gestattet, die Oxydationsproducte des Benzoylconiins noch einmal kurz zusammen zu stellen und dabei zugleich die Nebenproducte zu erwähnen, die zwar nachgewiesen wurden, deren Auffinden jedoch in der Arbeit selbst nicht beschrieben worden ist.

Oxydationsproducte des Benzoylconiins.

Benzoylhomoconiinsäure.

Normal- α -amidovaleriansäure resp. deren Benzoylderivat.

Benzamid.

Benzoëssäure.

Kohlensäure.

Oxalsäure.

Buttersäure.

Ammoniak.

Syrupförmige, nicht flüchtige Säure.

Ausser diesen Producten wird unter gewissen Bedingungen bei der Oxydation des Conylurethans mit Salpetersäure eine wie eine Amidosäure sich verhaltende Substanz von der Formel $C_7H_{15}O_2N$ gebildet, welche Schotten¹⁾ unter dem Namen Coniinsäure beschrieben hat.

Es ist bemerkenswerth, dass die stickstoffhaltigen Säuren, welche bei der Oxydation des Coniins bisher beobachtet wurden, nach ihrer empirischen Zusammensetzung, Glieder der Reihe

$C_n H_{2n+1} O_2 N$ darstellen.

$C_5 H_{11} O_2 N$, Amidovaleriansäure.

$C_7 H_{15} O_2 N$, Coniinsäure.

$C_8 H_{17} O_2 N$, Homoconiinsäure.

Trotzdem es mir nicht gelungen ist, die Homoconiinsäure durch Oxydation in das niederste Glied der vorstehenden Reihe überzuführen, muss es noch dahin gestellt bleiben, ob nicht auf einem andern Wege der Nachweis möglich ist, dass die aus dem Coniin gewonnenen Amidosäuren auch hinsichtlich ihrer Constitution in naher und einfacher Beziehung zu einander stehen.

Laboratorium des Prof. Baumann in Freiburg i/Br.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1947.