

Arbeitet man mit einem mässigen Ueberschuss von Schwefelsäure, so erfolgt die Sulfurirung nach beiden Schematen zugleich.

Bei starkem Erhitzen liefert in beiden Fällen die schliesslich entstandene Disulfosäure (5) unter Zersetzungserscheinungen und Entwicklung von Schwefelsäure die Monosulfosäure (3).

Eingehendere Mittheilungen über diesen Gegenstand sollen folgen.

Mühlheim a. Main.

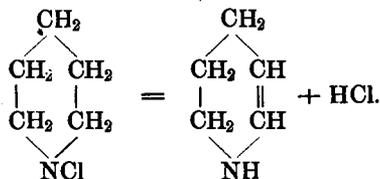
Chemische Fabrik von A. Leonhardt & Co.

202. Eug. Lellmann: Ueber die Coniceine.

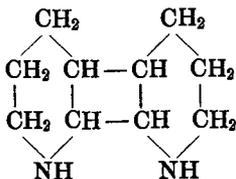
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. April.)

Im vorigen Jahre habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Geller der Gesellschaft Mittheilung über die Reaction des Chlorkalks auf Piperidin gemacht; das Einwirkungsproduct dieser Agentien bestand in dem am Stickstoff gechlorten Piperidin, $C_5H_{10}NCl$, einer flüssigen, ziemlich zersetzlichen Verbindung, welche beim Aufbewahren für sich Nadeln von salzsaurem Piperidin abschied, aber beim Behandeln mit alkoholischem Kali, wie ich ebenfalls schon kurz berichtete, eine gut krystallisirende Base entstehen liess. Ueber diese Substanz werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Schwaderer bald ausführlich Mittheilung machen und will vorgreifend heute nur soviel erwähnen, dass das gechlorte Piperidin bei obiger Behandlungsweise die Elemente der Salzsäure verliert und in ein secundäres Piperidein übergeht:



Diese Base ist indessen nur im Dampfzustande existenzfähig und polymerisirt sich bei niedrigerer Temperatur sogleich zu Dipiperidein:



und diese Verbindung liegt in der erwähnten gut krystallisirenden Substanz vor.

Es lag nun nahe, die Homologen des Piperidins in ähnlicher Weise zu behandeln, und so habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Otto Müller das Studium des α -Methylpiperidins und des Coniins in Angriff genommen und mache über unsere Versuche die folgenden vorläufigen Mittheilungen:

Beide Verbindungen geben mit siedender Chlorkalklösung ein farbloses Oel, welches sich unter dem Wasser in der Vorlage ansammelt. Diese Chlorderivate ähneln dem Chlorpiperidin dem Geruche nach sehr und übertreffen es an Zersetzlichkeit, die sich durch die Abscheidung der zugehörigen salzsauren Basen documentirt. Eine Chlorbestimmung des Chlorconiins bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_8H_{16}NCl$.

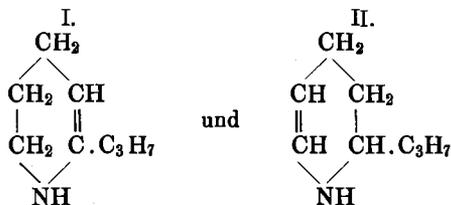
	Berechnet	Gefunden
Cl	21.98	21.60 pCt.

Durch Zerlegung dieser Verbindung mit alkoholischem Kali erhielten wir ein bei 171° siedendes secundäres Conicein, dessen Verbrennung scharf stimmende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_8H_{15}N$	Gefunden
C	76.80	76.84 pCt.
H	12.00	11.92 »

Dass diese Substanz eine secundäre Base sein musste, ergab sich aus der starken Erwärmung beim Zusammenbringen mit Acetanhydrid und aus dem Ausbleiben der Carbylaminreaction.

Da anzunehmen ist, dass die Zersetzung des Chlorconiins analog der des Chlorpiperidins verläuft, so ergeben sich für das Conicein zwei mögliche Constitutionsformeln:



Von diesen Formeln verdient die erstere den Vorzug, und zwar aus folgendem Grunde: Den physikalischen Eigenschaften der Verbindung zufolge kann eine Zusammenlagerung von zwei Molekülen $C_8H_{15}N$ zu einem $C_{16}H_{30}N_2$, wie dieses beim Piperidein der Fall ist, nicht angenommen werden. Die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, geht mithin durch die Anwesenheit der Propylgruppe verloren, und da ist wahrscheinlich, dass eher durch die grössere (wie in I) als durch geringere Nähe (wie in II) dieser Gruppe zu dem die Poly-

merisation vermittelnden Atomcomplex $C = C$ die Zusammenlagerung zu zwei Molekülen verhindert wird ¹⁾).

Die Entscheidung darüber, welches der beiden dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome den Wasserstoff hergibt, musste sich übrigens durch Untersuchung der Substanz im Polarisationsapparat treffen lassen, denn ist das unsymmetrische unbetheiligt, so wird das Drehungsvermögen wohl erhalten bleiben müssen. Da nun aber eine Untersuchung des Coniceïns in ungefähr 40procentiger alkoholischer Lösung im Decimeterrohr das Fehlen jeglicher Activität ergab, so ist anzunehmen, dass sich das asymmetrische Kohlenstoffatom an der Reaction betheiligte, und daher der Formel I der Vorzug zu geben.

A. W. Hofmann ²⁾ hat aus dem Coniin durch Behandlung mit Brom und Kalilauge zwei Coniceïne, ein tertiäres und ein secundäres, die als α -, bezw. γ -Coniceïn bezeichnet werden, gewonnen; ferner ergab die Behandlung des Conydrins mit Salzsäure neben dem α -Derivat noch eine neue Isomere, das β -Coniceïn. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass das von uns aus Chlorconiin dargestellte Coniceïn mit der Hofmann'schen γ -Base identisch ist. Den Siedepunkt fanden wir allerdings um 2° niedriger, doch könnte dieser Umstand durch verschiedenen Luftdruck und geringe Thermometerdifferenzen erklärt werden. Im übrigen stimmen die Eigenschaften der Basen gut überein, so das Ausbleiben des Festwerdens im Aetherkohlenensäurebad, die Bildung eines (bald erstarrenden) öligen Golddoppelsalzes, ferner die eines relativ schwer löslichen, gut krystallisirenden Doppelsalzes mit Zinn-tetrachlorid; das Zerfliessen des Chlorhydrats an der Luft und das Auftreten eines grünen Farbstoffes beim völligen Eindampfen einer Lösung dieses Salzes im Wasserbade; auch beim Schmelzen des trockenen farblosen Salzes tritt meistens eine grüne Färbung auf, jedoch nicht, wenn zu stark erhitzt wurde. Das Zerfliessen der grünen Krystalle zu einer rothen Flüssigkeit von der Farbe einer Permanganatlösung haben wir auch beobachtet, doch war diese Reaction vielleicht nicht so scharf, wie sie Hofmann sah.

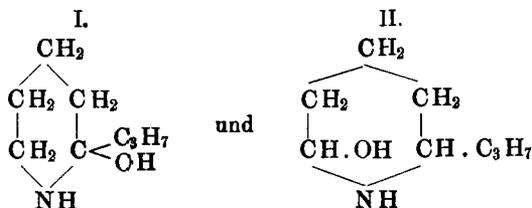
Alles in Allem genommen, ist die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Basen wohl kaum anzuzweifeln, doch sollen die Eigenschaften, sobald wir im Besitz einer Quantität der nach Hofmann dargestellten Base sind, noch genauer verglichen werden.

Nachdem so die Constitution des γ -Coniceïns mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ermittelt ist, erscheint es angebracht, auch einige andere Substanzen, mit denen sich Hofmann in seinen oben citirten interessanten Abhandlungen beschäftigt, in Bezug auf ihre mögliche Atom-anordnung zu betrachten.

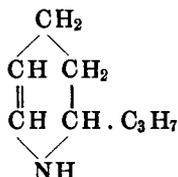
¹⁾ Vergl. hierzu die Polymerisation des Pyrrols und des Isopropylpyrrols. Denstedt, diese Berichte XXI, 3429.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 5 und 109.

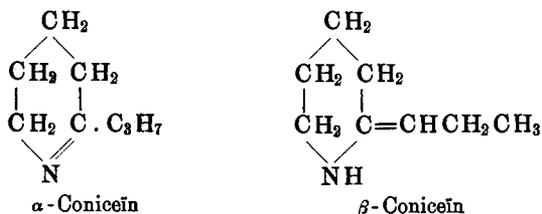
Für das Conydrin sind, da es beim Wasserverlust ein tertiäres und ein secundäres Coniceïn liefert, zwei Formeln denkbar:



Die zweite Formel würde folgendes secundäre Coniceïn liefern:



und dieses würde sich analog dem Piperideïn wahrscheinlich zu einem Doppelmolekül polymerisiren müssen, da Substanzen, welche den Atomcomplex $\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}$ als Element eines Ringes enthalten, diese Eigenschaft sehr häufig zu besitzen scheinen. Auf diesen Punkt komme ich demnächst noch ausführlicher zurück¹⁾. Da nun Hofmann über sein β -Coniceïn keinerlei Angaben macht, welche auf ein grösseres Moleculargewicht als $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ hinwiesen, so wird wahrscheinlich die Conydrinformel II zu verwerfen und die Constitution I anzunehmen sein. Aus dieser würden sich dann wieder folgende Formeln für α - und β -Coniceïn



ergeben, und da diese Formeln kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthalten, so müssten die betreffenden Substanzen, falls alle

¹⁾ Dass auch unter den vom Coniin sich ableitenden wasserstoffärmeren Basen eine vorhanden ist, welche sich der Polymerisation fähig zeigt, beweist das Coniceidin, welches nur als Doppelmolekül $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2$ zu existiren scheint. Man wird wohl annehmen dürfen, dass dieser Substanz eine analoge Constitution wie dem Dipiperideïn zukommt, aus dem man es durch Einführung von zwei Propylgruppen und durch Verlust von vier Wasserstoffatomen entstanden denken könnte.

Schlüsse richtig sind, optisch inactiv sein. Es sind bereits Versuche vorbereitet, um diese Annahme zu prüfen.

Zu bemerken ist allerdings noch, dass die aufgestellten Constitutionsformeln des β - und γ -Coniceins unter Umständen, obwohl dieses nicht besonders wahrscheinlich ist, mit einander vertauscht werden müssten; die Entscheidung hierüber hoffen wir durch das Studium der Oxydation des γ -Coniceins herbeizuführen; würde uns diese das α -Propylpyridin liefern, so wäre wohl gegen die obigen Constitutionsformeln nichts mehr einzuwenden.

203. Frédéric Reverdin und Ch. de la Harpe: Ueber die Bestimmung von Anilin und Monomethylanilin.

(Eingegangen am 12. April.)

Wir haben bei Gelegenheit von industriellen Untersuchungen die genaue Zusammensetzung von Mischungen, welche Dimethylanilin, Monomethylanilin und Anilin enthalten, zu bestimmen gehabt. Nachdem wir erwiesen hatten, dass die bisherigen Methoden, insbesondere für das Monomethylanilin, nicht von einer genügenden Genauigkeit waren, haben wir uns zu dem folgenden Process, vermittelt dessen es uns möglich geworden ist, die in unseren Mischungen enthaltenen drei Basen mit Genauigkeit zu bestimmen, entschlossen.

Bestimmung des Anilins. Man löst 7—8 g des zu untersuchenden Gemisches in 28—30 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. Andererseits bereitet man eine titrirte Lösung von Salz R, welche davon in 1 L eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält.

Man nimmt 10 ccm der Lösung der Basen, verdünnt mit etwas Wasser und Eis, fügt zur Diazotirung so viel Natriumnitrit hinzu, als wenn man nur Anilin allein hätte und giesst nach und nach das Reactionsproduct in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat versetzte Menge R-Salzlösung. Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzol resp. R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft. Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus den 10 ccm Basengemischlösung entstandene Diazobenzol zu binden. Ein Gemisch, welches 10.76 pCt. Anilin enthielt, gab uns folgende Resultate: 10.24—10.40 pCt.