

166. C. Liebermann: Ueber Krystallthiophen.

(Eingegangen am 30. März.)

Die weitgehende Aehnlichkeit, welche das Thiophen mit dem Benzol besitzt, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass das Thiophen fähig sein möchte, mit gewissen Substanzen ähnlich lose Verbindungen einzugehen wie das Benzol in den sogenannten Krystallbenzolverbindungen. Zur Prüfung dieser Vermuthung wählte ich vier mir gerade zur Hand befindliche Substanzen, von denen derartige Benzolverbindungen bekannt sind: das Triphenylmethan, das Dibrom- β -dinaphtyloxyd¹⁾, das α -Truxillsäurechlorid und die Pikrinsäure. Krystallisirt man dieselben aus benzolfreiem, nach Volhard's Methode dargestelltem Thiophen um, so erhält man die 3 erstgenannten Verbindungen in glasglänzenden, flächenreichen, beim Liegen an der Luft durch Verlust von Thiophen sehr bald undurchsichtig porzellanartig werdenden Krystallen, die ganz den entsprechenden Benzolverbindungen gleichen. Pikrinsäure hingegen krystallisirte thiophenfrei.

Triphenylmethan-Thiophen $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

Analyse: Ber. Procente: S 9.75.

Gef. » » 10.52.

Verlust an Thiophen bei 60° bis zur Gewichtsconstanz:

Analyse: Ber. Procente: 25.61.

Gef. » 24.54.

Die nicht sehr scharfe Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen ist durch die grosse Schnelligkeit veranlasst, mit der die Substanz Thiophen verliert. Die Substanz zur Analyse I war deshalb nur eben zwischen Fliesspapier abgepresst worden, während die zur Analyse II etwa 10 Minuten zwischen erneutes Fliesspapier gebracht worden war.

Dibrom- β -dinaphtyloxyd-Thiophen, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$.

Analyse: Ber. Procente: S 6.25.

Gef. » » 7.75.

Thiophenverlust bei 15° an der Luft in 20 Stunden bis zur Gewichtsconstanz.

Analyse: Ber. Procente: 16.41.

Gef. » 17.16.

Die Thiophenkrystallverbindungen laufen daher den Benzolkry stallverbindungen parallel.

Interessant dürfte es sein, die Krystalle solcher Verbindungen zu messen, um festzustellen, ob sie mit den entsprechenden Krystallbenzolverbindungen isomorph sind. Doch erschwert der schnelle Thiophen-

¹⁾ Diese Berichte 26, 252.

verlust die Messung der vorbeschriebenen Verbindungen in hohem Maasse. Sicher werden sich aber auch solche Verbindungen finden lassen, bei denen der Thiophenverlust weniger rapide verläuft, und die Messung sich daher leichter bewerkstelligen lässt.

Ob auch Pyrrol und Furfuran in analoger Weise Krystallverbindungen bilden, habe ich nicht untersucht.

167. A. Ladenburg: Ueber das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. März.)

Den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchung bildet eine Beobachtung, die ich vor etwa 8 Jahren machte. Destillirt man Coniinchlorhydrat mit verhältnissmässig kleinen Mengen Zinkstaub, so erhält man neben Conyryn und regenerirtem Coniin eine Base, deren Platinsalz in Aether-Alkohol unlöslich ist und deren Zusammensetzung auf die Formel $C_8H_{17}N$ führt, so dass sie als ein Isomeres des Coniins erscheint.

Ich hatte damals, mit andern Arbeiten beschäftigt, diese Beobachtung nicht weiter verfolgt. Erst neuerdings habe ich sie wieder aufgenommen, und möchte hier über die Untersuchung zur Aufklärung der chemischen Natur dieser Base, die ich Isoconiin nennen will, berichten.

Zur Darstellung des Isoconiins destillirt man trocknes, salzsaures Coniin mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an Zinkstaub und wenigen Tropfen Wasser. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether zur Entfernung kleiner Mengen eines entstandenen Kohlenwasserstoffs ausgeschüttelt. Das zurückbleibende Chlorhydrat wird in Nitrosamin verwandelt und dieses aus stark saurer Lösung durch Aether entzogen. Dann wird das Lösungsmittel abdestillirt, das zurückbleibende Nitrosamin in rauchender Salzsäure möglichst gelöst und durch gasförmige Salzsäure bei wenig erhöhter Temperatur vollständig zerlegt. Das Chlorhydrat wird zur staubigen Trockne gedampft, gewogen, mit einem kleinen Ueberschuss von Platinchlorid versetzt und das Platinsalz, nachdem es von Wasser ziemlich befreit ist, in der Kälte so lange gerührt, bis es erstarrt ist. Dann wird es mit Aether-Alkohol (1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether) geschüttelt und gewaschen, bis das Destillat absolut farblos ist. Auf diese Weise wird eine vollständige Trennung von dem Platinsalz des Coniins erzielt, welches in Aether-Alkohol ausserordentlich leicht und rasch löslich ist.

Die Verwandlung des Isoconiinplatins in freie Base geschieht in gewöhnlicher Weise.