

begründen. Von alle dem ist in der Hantzsch'schen Arbeit keine Rede. Die von ihm aufgestellten Behauptungen sind fast ausnahmslos unrichtig, werden aber gleichwohl mit einer so imponirenden Bestimmtheit vorgetragen, dass sie dem ungenügend Orientirten ohne Zweifel als unantastbare Thatsachen erscheinen.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

479. Richard Wolfenstein: Ueber Conium-Alkaloïde.

(Eingegangen am 15. August.)

Die polarimetrische Prüfung eines als »Coniin purissimum wasserhell« von E. Merck bezogenen Coniins ergab ein stärkeres Drehungsvermögen, als dieser Base nach den bisherigen Angaben zukommt. Während der höchste bisher beobachtete Drehungswinkel für Coniin im 1 dcm-Rohr bei 20° C. + 13.2° beträgt ¹⁾, bewirkte dieses Coniin, vom Sdp. 165–167° C., im 0.992 dcm-Rohr bei 19° C. eine Ablenkung von + 16.4°. Hr. Geheimrath Landolt, der die Güte hatte, dieses selbe Coniin in seinem ausgezeichneten Polarisationsapparat zu untersuchen, konnte das hohe Drehungsvermögen der Base bestätigen. Er beobachtete bei 19° C. im 0.502 dcm-Rohr einen Drehungswinkel von + 8.27°, der, auf das 0.992 dcm-Rohr umgerechnet, + 16.34° betragen würde.

Bei der Analyse erwies sich die Base als reines Coniin.

Coniin, C₈H₁₇N.

Analyse: Ber. Procente: C 75.5, H 13.3.

Gef. » » 75.4, » 13.3.

Da ferner auch die Salze dieses Coniins von denjenigen des gewöhnlichen Rechtsconiins keinen Unterschied zeigten, so nahm ich an, dass entweder hier ein besonders reines Rechtsconiin vorlag oder dass die höhere Drehung durch ein stereochemisch verschiedenes Coniin bedingt wurde.

Ueber diese Beobachtungen hat Hr. Geheimrath Landolt der Gesellschaft schon Mittheilung gemacht ²⁾.

Bei der weiteren Verarbeitung des Merck'schen Coniins und bei der Aufnahme der Versuche mit grösseren Mengen zeigte es sich aber, dass bei der fractionirten Destillation die höher siedenden Antheile auch ein höheres polarimetrisches Drehungsvermögen besaßen. So hatten die Fractionen von:

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 27, 858. ²⁾ Diese Berichte 27, 1364.

1. 165.5—167.0° C. im 0.992 dcm-Rohr einen Drehungswinkel von 14.49°.
2. 167.0—167.2° » » » » » » » 15.28°.
3. 167.2—169.0° » » » » » » » 16.32°.
4. 169.0—173.0° » » » » » » » 18.16⁰¹).

Dieses Verhalten sprach gegen die Einheitlichkeit der Base und liess vielmehr vermuthen, dass das höhere Drehungsvermögen durch eine dem Rechtsconiin beigemengte höher siedende und zugleich höher drehende Base bedingt war. Da, unter dieser Voraussetzung, sich das Nebenalkaloïd in der höchst siedenden Fraction am stärksten angesammelt haben würde, so wurde diese analysirt, da hierbei eine Differenz in den Analysenzahlen am prägnantesten zum Ausdruck kommen musste.

Coniin, C₈H₁₇N.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.
Gef. » » 75.87, » 13.36.

Diese Zahlen standen aber denjenigen für Coniin viel zu nahe, als dass daraus irgend welche Schlüsse über die Zusammensetzung der höher drehenden Verbindung gezogen werden konnten.

Da sich die Anwesenheit der fremden Base vor allem durch ihr optisches Verhalten kundgegeben hatte, so wählte ich zur Trennung dieser Base vom Rechtsconiin eine Methode, welche es ermöglichte, das Rechtsconiin nicht nur in chemischer, sondern auch zugleich in stereochemischer Reinheit abzuscheiden. Dazu schien die Hindurchführung des Basengemisches durch das Bitartrat am meisten Aussicht auf Erfolg zu bieten. Es wurden daher in berechneten Verhältnissen 135.5 g Merck'sches Coniin vom Sdp. 165—169° C. unter Kühlung zu einer Lösung von 160 g Weinsäure in 450 g Wasser gefügt. Die Auskrystallisation des so entstandenen Coniinbitartrats wurde durch einen Krystallsplitter derselben Zusammensetzung angeregt, wodurch in der verhältnissmässig verdünnten Lösung eine sehr reine Krystallausscheidung eintrat. Man erhielt so im Ganzen 246 g hellweisser Krystalle, die auf der Saugpumpe abfiltrirt wurden und mit wenig Aceton-Alkohol gewaschen. Diese Krystalle wurden auf die gewöhnliche Weise durch Alkali zerlegt, die Base abgeschieden, getrocknet und destillirt. Das so dargestellte reine Rechtsconiin war fast ganz geruchlos, es sott genau von 165.7—165.9° C. bei 759 mm und zeigte im 0.992 dcm-Rohr bei 19° C. einen Drehungswinkel von + 13.4°. Hieraus ergibt sich bei Berücksichtigung des specifischen Gewichts, das bei 19° C. zu 0.8438 gefunden wurde, eine specifische Drehung von $[\alpha]_D^{19} = + 15.7^\circ$. Diese Zahl stimmt mit der von Ladenburg für das Rechtsconiin beobachteten specifischen Drehung von + 15.6° fast ganz genau überein.

¹⁾ Aus dem Destillationsrückstand liess sich eine geringe Menge Pseudoconhydrin isoliren.

Das Filtrat vom auskrystallisirten Coniinbitartrat stellt einen Syrup vor, aus welchem durch Kalilauge die Base freigemacht wurde, die dann getrocknet und fractionirt destillirt wurde. So gelangte man zu drei Fractionen im Gesamtgewicht von 23.7 g.

1. Fraction: Sdp. 165.2—167° C. Beobachteter Drehungswinkel + 18.18° im 0.992 dcm-Rohr.

Coniin, $C_8H_{17}N$.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.

Gef. » » 75.76, » 13.28.

2. Fraction: Sdp. 167—168.5° C. Beobachteter Drehungswinkel + 22.70° im 0.992 dcm-Rohr.

3. Fraction: Sdp. 168.5—172° C. Beobachteter Drehungswinkel + 27.45° im 0.992 dcm-Rohr.

Coniin, $C_8H_{17}N$.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.

Gef. » » 76.09, » 13.30.

Es liess sich also aus dem käuflichen Coniin durch Verwandlung in das Bitartrat eine Trennung erzielen, einerseits in reines Rechtsconiin, andererseits in ein Basengemisch, welches die ganze Menge des Nebenalkaloïds mit wenig Rechtsconiin noch vermengt enthielt. Aus den obigen Analysenzahlen ging aber hervor, dass das Nebenalkaloïd in procentualer Zusammensetzung dem Coniin sehr nahe stehen musste und auch sauerstofffrei sein. Da ferner die fragliche Base einen höheren Siedepunkt wie das Coniin hatte, so konnte dieses Verhalten nur dadurch bedingt sein, dass die Base entweder wasserstoffärmer oder kohlenstoffreicher wie Coniin war. Der erstere Fall war unwahrscheinlich, da dann wohl ein Coniceïn vorgelegen hätte, ein solches aber eher gar kein Drehungsvermögen besitzt, wie ein solch unverhältnissmässig hohes, welches der vorliegenden Base unzweifelhaft eigen war. Auch deuteten die analytisch gewonnenen Wasserstoffzahlen nicht auf eine wasserstoffärmere Verbindung hin. Es blieb also nur die zweite Annahme übrig, dass eine kohlenstoffreichere Base wie Coniin vorlag. Dies kam auch in den Analysen, wenigstens in geringer Weise, zum Ausdruck. Bei dem bekannten Streben der Alkaloïde, am Stickstoff alkylirte Verbindungen zu bilden, — wie z. B. das Cocaïn, Ecgonin, Tropin, Nicotin, — lag auch in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit vor, dass sich die Kohlenstoffkette am Stickstoff, an Stelle des Imidwasserstoffs, angelagert hatte und so zur Bildung einer tertiären Base aus dem Coniin Veranlassung gegeben. In dieser Voraussetzung wurde das hochdrehende Basengemenge in das salzsaure Salz verwandelt, mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali behandelt und so alles Coniin in Form der in Wasser unlöslichen Nitrosoverbindung abgeschieden. Die zurückbleibende wässrige Lösung wurde mit

Alkali übersättigt, die dadurch abgeschiedene Base getrocknet und destillirt. Sie sott constant bei $173\text{--}174^{\circ}$ C. bei 757 mm Druck.

n-Methylconiin, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N} = (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}[\text{CH}_3])$.

Analyse: Ber. Procente: C 76.6, H 13.4, N 9.9.

Gef. » » 76.4, » 13.6, » 9.8.

Der Geruch der Base erinnert an Coniin, doch ist er mehr aminartig. Das specifische Gewicht im Sprengel'schen Apparat bei 24.3° C. aufgenommen, ergab 0.8318. Im 0.333 dcm-Rohr zeigte die Base einen Drehungswinkel von $+22.75^{\circ}$, woraus sich die specifische Drehung berechnet zu $[\alpha]_{\text{D}}^{24.3} = +81.33^{\circ}$.

Das *n*-Methylconiin ist schon nach der Ladenburg'schen Methylierungsmethode von Passon¹⁾ aus Coniin und methylschwefelsaurem Kalium dargestellt worden. Da aber hierbei nur eine geringe Ausbeute erhalten wurde, änderte ich, allerdings auch ohne Erfolg, die Versuchsverbindungen in sofern ab, als ich 13.5 g reines Coniin mit 75 g methylschwefelsaurem Kalium in 200 g Wasser gelöst, 70 Stunden lang im Einschlussrohr bei 100° erhitze. Nach dieser Zeit war die Coniinschicht verschwunden und die Lösung reagirte neutral. Unverändertes Coniin wurde durch die Nitrosoverbindung entfernt und zeigte das so erhaltene reine *n*-Methylconiin den Sdp. $173\text{--}174^{\circ}$, genau wie das natürlich vorkommende. Das Polarisationsvermögen des synthetischen *n*-Methylconiins war bisher noch nicht bestimmt worden. Ich beobachtete den Ablenkungswinkel im 0.333 dcm-Rohr zu $+22.60^{\circ}$, erhielt also eine gute polarimetrische Uebereinstimmung zwischen dem natürlichen und synthetischen *n*-Methylconiin. Die Schmelzpunkte des salzsauren Salzes und des Golddoppelsalzes von der natürlichen wie von der synthetischen Base stimmten sowohl untereinander, wie mit den Passon'schen Angaben genau überein.

Aus diesen polarimetrisch gefundenen Werthen ergibt sich, dass das von Merck bezogene Coniin aus etwa 95 pCt. reinem Rechtsconiin und aus 5 pCt. *n*-Methylconiin bestand.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit möchte ich auf einen kleinen Irrthum aufmerksam machen, der sich im Laufe der Zeit mit den Namen »Coniin« und »Methylconiin« in die chemische Litteratur eingeschlichen hat.

Seitdem nämlich Hofmann in seiner bekannten Arbeit über die Schierlingsalkaloide²⁾ das bei 166° siedende Coniin als $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ erkannt hatte, übertrug man auch in der Folge diese Formel auf alle früher beschriebenen Schierlingsalkaloide, die Coniin benannt waren, ohne die Analysen, die eventuell dagegen sprachen, oder die Verschiedenheiten in den Siedepunkten zu berücksichtigen. Es ist aber

¹⁾ Diese Berichte 24, 1678.

²⁾ Hofmann, diese Berichte 14, 705.

doch offenbar, dass z. B. das bei 187° C. siedende Coniin Geiger's¹⁾ nicht identisch sein kann mit dem Coniin Ortigosa's²⁾, der dafür den Siedepunkt 212° C. fand, und dass beide wiederum verschieden sein müssen von der heute als Coniin bezeichneten Base, die bei 166° siedet.

Diesen Verhältnissen ist aber wohl noch nicht genügende Aufmerksamkeit geschenkt. So lesen wir in Beilstein's Handwörterbuch der Chemie Band III, 628: »Methylconiin, C₉H₁₉N = C₈H₁₆(CH₃)N.... Findet sich zuweilen im käuflichen Coniin (Kekulé, Planta, Ann. d. Chem. 89, 143)«. Vergleicht man aber damit die Originalarbeit von Kekulé und Planta, so sucht man vergebens nach diesen Formeln. Kekulé und Planta schreiben vielmehr in dieser grösseren, 1854 erschienenen Abhandlung, dass von den verschiedenen Basen, als deren Gemenge das käufliche Coniin anzusehen ist, einer die Formel C₁₆H₁₅N zukommt. Sie fahren dann wörtlich fort: »Wir behalten für diese Base (C₁₆H₁₅N), bis weitere Versuche über ihre Constitution Aufschluss ertheilt haben, den Namen Coniin bei.«

Neben diesem »Coniin« fanden nun die Verfasser auch ein »Methylconiin«, C₁₈H₁₇N. Der betreffende Passus über dieses lautet wörtlich³⁾: »Methylconiin, C₁₈H₁₇N. Wir bemerken hier nochmals, dass der Name Methylconiin nichts weiter bezeichnen soll, als dass die Verbindung C₂H₂ mehr enthält wie Coniin (C₁₆H₁₅N)«.

Kekulé und Planta hatten also offenbar kein Coniin in der heutigen Bedeutung des Wortes vor sich, sondern ein Conicein, respective ein Methylconicein. Es ist leicht möglich, dass man dieses auch wieder bei der Verarbeitung der höher siedenden Coniinantheile auffindet.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule Berlin.

480. Richard Wolfenstein: Ueber Coniin.

(Eingegangen am 15. August.)

Das Coniin ist uns Dank den Arbeiten Ladenburg's⁴⁾ in vier stereochemisch verschiedenen Modificationen bekannt: als inactives Coniin, als Rechts-Coniin, als Links-Coniin und als Isoconiin. Die Existenz der ersten drei Formen erklärt sich in einfacher Weise durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffs, während das

¹⁾ Archiv für Pharmacie 35 und 36.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 313. ³⁾ Ann. d. Chem. 89, 144.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 247, 86. Diese Berichte 26, 854. Diese Berichte 27, 859.