

doch offenbar, dass z. B. das bei 187° C. siedende Coniin Geiger's<sup>1)</sup> nicht identisch sein kann mit dem Coniin Ortigosa's<sup>2)</sup>, 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, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N = C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>(CH<sub>3</sub>)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 C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N zukommt. Sie fahren dann wörtlich fort: »Wir behalten für diese Base (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N), bis weitere Versuche über ihre Constitution Aufschluss ertheilt haben, den Namen Coniin bei.«

Neben diesem »Coniin« fanden nun die Verfasser auch ein »Methylconiin«, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N. Der betreffende Passus über dieses lautet wörtlich<sup>3)</sup>: »Methylconiin, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N. Wir bemerken hier nochmals, dass der Name Methylconiin nichts weiter bezeichnen soll, als dass die Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mehr enthält wie Coniin (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N)«.

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's<sup>4)</sup> 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

<sup>1)</sup> Archiv für Pharmacie 35 und 36.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 313.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 89, 144.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 247, 86. Diese Berichte 26, 854. Diese Berichte 27, 859.

vierte Coniin, das »Isoconiin«, der Wirkung des asymmetrischen Stickstoffs seine Entstehung verdanken soll.

Das Isoconiin unterscheidet sich von den übrigen Coniinen einerseits in optischer Beziehung — es hat die spezifische Drehung  $[\alpha]_D = +8.19^0$  —; andererseits in chemischer dadurch, dass sein Platindoppelsalz in Aetheralkohol (2 Theile Aether, 1 Theil Alkohol) unlöslich ist, im Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit der übrigen Coniinplatindoppelverbindungen.

Bei der Untersuchung eines Coniin pur., von Merck bezogen, erhielt ich aber daraus ein Platinsalz, welches in Alkoholäther ebenfalls unlöslich war, durch sein optisches Verhalten aber bewies, dass kein Isoconiin vorliegen konnte. Es wurde daher das Merck'sche Coniin nochmals durch fractionirte Destillation sorgfältig gereinigt. Die von  $166-166.5^0$  C. übergegangenen Antheile wurden besonders aufgefangen, dann in das saure weinsaure Salz verwandelt, dieses umkrystallisirt und daraus wieder die freie Base regenerirt, die nun bei 757 mm Druck von  $165.6-165.8^0$  C. sott.

Die so gereinigte Base ergab aber nun wiederum eine in Alkoholäther unlösliche Platindoppelverbindung und documentirte sich im Polarisationsapparat als Rechtsconiin. Ich prüfte nun mehrere früher von Merck bezogene Coniinpräparate, sowohl im Polarisationsapparat, wie auf das Verhalten ihrer Platindoppelverbindungen gegen Alkoholäther. Alle verhielten sich in derselben Weise, wie das erste.

In der Literatur ist das Platinsalz des Coniins zwar öfter erwähnt, aber nirgends genau beschrieben, nicht einmal sein Schmelzpunkt angegeben ist. Bei den älteren Autoren ist auch besonders darauf zu achten, dass dieselben die verschiedensten Coniumbasen mit den variabelsten Siedeskalen als »Coniin« ansprechen. So erwähnt Ortigosa<sup>1)</sup>, dass das Platinsalz des Coniins in Alkohol und Aether unlöslich sei. Derselbe hat aber wohl kein reines Coniin  $C_8H_{17}.N$  in Händen gehabt, wogegen sowohl der Siedepunkt —  $212^0$  C. —, als auch die Analyse der Base spricht. Blyth<sup>2)</sup> dagegen hat reines Coniin verarbeitet, das er aus einer von  $160-170^0$  siedenden Fraction gewann. Das daraus dargestellte Platinsalz war auch in Aetheralkohol unlöslich, da mit dieser Mischung das Platinsalz zur Reinigung ausgewaschen werden konnte. Ferner beschreibt Bauer<sup>3)</sup> das Platinsalz des synthetischen, wie des natürlichen Coniins übereinstimmend in folgender Weise: »Das Platindoppelsalz fällt als Oel aus. In heissem Alkohol löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt das Salz auf Aetherzusatz

1) Ann. d. Chem. 42, 314.

2) Ann. d. Chem. 70, 73.

3) Dissertation 1892. Ueber »Reductionsversuche des  $\alpha$ -Aethylpyridylketons, dessen Ueberführung in Pseudoconhydrin und Coniin«, S. 37. (Siehe auch Engler und Bauer, diese Berichte 27, 1776.

als Oel aus, das nach einiger Zeit zu orangegelben Krystallwarzen erstarrt.«

Alle diese Angaben bestätigen die Schwerlöslichkeit des Coniinplatinodoppelsalzes in Aetheralkohol.

Zur Darstellung des Coniinplatinodoppelsalzes verfuhr ich folgendermassen. Analysenreines salzsaures Coniin (8.6 g) wurde in wenig Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Platinchlorid (14.6 g) in concentrirter wässriger Lösung versetzt, dann auf der Saugpumpe abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen. Der Niederschlag fällt im ersten Moment öflig aus, wandelt sich aber in kürzester Zeit in schöne orangegelbe Krystalle um. Diese schmelzen wasserhaltig bei ca. 78°, wasserfrei bei 175°.

Chlorhydrat,  $C_8H_{17}N \cdot HCl$ .

Analyse: Ber. Procente: C 58.75, H 11.01.

Gef. » » 58.80, » 11.06.

Platinodoppelsalz,  $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$  (lufttrocken).

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  2.79.

Gef. » » 2.74.

Platinodoppelsalz,  $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$  (bei 95° C. getrocknet).<sup>1</sup>

Analyse: Ber. Procente: C 28.9, H 5.4, N 29.3.

Gef. » » 29.1, » 5.6, » 29.5.

Der Schmelzpunkt des Platinsalzes ist äusserst charakteristisch für dasselbe. Das wasserhaltige Salz schmilzt nämlich bei ca. 78° C., wenn man es in einen auf die betreffende Temperatur erwärmten Schmelzpunktsapparat plötzlich bringt; hingegen schmilzt es erst bei 175°, wenn es in gewöhnlicher Weise langsam im Schmelzpunktsapparat erwärmt wird, da das Wasser sehr leicht weggeht. Das wasserfreie Salz zeigt bei den verschiedenen Erwärmungsarten natürlich keinen Unterschied im Schmelzpunkt. Dieses selbe Verhalten habe ich an allen zur Untersuchung gekommenen Platinsalzen der verschiedenen Coniine gleichmässig beobachtet.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Platinsalzes in Aetheralkohol wurde dasselbe möglichst vom Wasser befreit und dann gewaschen, bis das Filtrat ganz farblos abliefe. So wurden 14 g Platinsalz mit 175 ccm Aetheralkohol behandelt, wobei 1.2 g Platinsalz = 8.6 pCt. gelöst wurden. Diese theilweise Lösung rührt aber nur davon her, dass das Platinsalz beim Uebergiessen mit Aetheralkohol verharzt, wobei auch die orange Farbe des Niederschlages plötzlich ins Ziegelrothe umschlägt. Die Verharzung tritt besonders leicht ein, wenn das Platinsalz in noch feuchtem Zustande mit Aetheralkohol gewaschen wird, oder in dem Augenblick, wenn man mit dem Waschen aufhört, da dann durch den verdunstenden Aether Wasser auf den Niederschlag condensirt wird. Das verharzte Platinsalz geht aber innerhalb kurzer Zeit wieder in den krystallisirten Zustand über und zeigt sich

dann auch das ins Filtrat gegangene Platinsalz gegen Aetheralkohol so vollständig unlöslich, wie die übrige Hauptmenge des Salzes.

Aus dem Platinsalze (14 g) wurde in gewöhnlicher Weise die freie Base wieder abgeschieden, um sicherzustellen, dass bei der Durchführung durch das Platinsalz die optischen Eigenschaften des Coniins sich in keiner Weise verändert hätten. Der Versuch bestätigte das in vollkommenster Weise.

Es geht also hieraus zweifellos hervor, dass das Platindoppelsalz des gewöhnlichen reinen Rechtsconiins in Aetheralkohol sehr schwer löslich ist<sup>1)</sup>. Da aber die Trennung des Isoconiins von den übrigen Coniinen auf der Leichtlöslichkeit der letzteren in Aetheralkohol basirt war, erschien es nunmehr höchst wahrscheinlich, dass das »Isoconiin« auch Rechtsconiin enthielt. Das Platinsalz des Isoconiins soll in zwei dimorphen Formen auftreten, einer monoklinen, vom Schmp. 160° und einer rhombischen, vom Schmp. 175°. Da das Platinsalz des Rechtsconiins auch diesen letzteren Schmelzpunkt besitzt, so war hierdurch die Identität des gewöhnlichen Rechtsconiinplatinsalzes mit dem einen der beiden Isoconiinplatinsalze höchst wahrscheinlich gemacht. Nur eine kleine Differenz war noch vorhanden, da das Rechtsconiinplatinsalz ein Molekül Wasser enthielt, während beim Isoconiinplatinsalz ein Wassergehalt nicht beobachtet war. Es musste deswegen die krystallographische Untersuchung den Ausschlag über die Identität der beiden Platinsalze liefern.

Hr. Dr. W. Müller, Assistent am mineralogischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin, hatte die grosse Güte, sich dieser Mühe zu unterziehen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank abstatte. Er berichtet darüber:

»Die hellrothen Krystalle sind vielfach verzerrt, durch Messung und Verfolgung des Zonenverbandes liess sich jedoch ihre Zugehörigkeit zum rhombischen System sehr bald feststellen.

Sie sind identisch mit den von Dr. Milch gemessenen, von Prof. Dr. Ladenburg dargestellten Krystallen<sup>2)</sup>.

Verfasser würde ihnen jedoch nach der Ausbildung der ihm vorliegenden Krystalle eine andere Stellung gegeben haben, als dies Dr. Milch gethan hat, da die von letzterem als Grundprisma angenommene Form an den vorliegenden Krystallen nicht beobachtet wurde, dagegen das von Milch als  $\infty P 2$  angenommene Prisma überall gross entwickelt ist.

<sup>1)</sup> Die scheinbar widersprechenden Angaben Ladenburg's erklären sich dadurch, dass er wasserhaltiges Platindoppelsalz mit gewöhnlichem (wasserhaltigen) Aetheralkohol behandelte, worin das Coniindoppelsalz verhältnissmässig leicht löslich ist. (Privatmittheilung.)

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 859.

Wählt man dieses  $\infty P 2$  zum Grundprisma  $\infty P$  und dreht die Krystalle um  $90^\circ$ , so werden alle Formen Milch's  $\infty \bar{P} 2$ ,  $2 \bar{P} 2$ ,  $2 \bar{P} \infty$  und  $2 \bar{P} \infty$  zu  $\infty P$ ,  $P$ ,  $\bar{P} \infty$  und  $\bar{P} \infty$ .

Unter Beibehaltung der Milch'schen Aufstellung sind folgende Formen vorhanden.

$$\begin{array}{ll} a = \infty \bar{P} \infty (100) & s = 2 \bar{P} 2 (121) \\ b = \infty \bar{P} \infty (010) & v = \bar{P} \infty (101) \\ n = \infty \bar{P} 2 (120) & w = 2 \bar{P} \infty (201) \\ & n = 2 \bar{P} \infty (021) \end{array}$$

Winkeltabelle	Müller		Milch
	gemessen	berechnet	
$n : n = \infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} 2$	$108^\circ 42'$	—	$108^\circ 42'$
$n : b = \infty \bar{P} 2 : \infty \bar{P} \infty$	$35^\circ 39'$	—	$35^\circ 39'$
$v : v = \bar{P} \infty : \bar{P} \infty$	$57^\circ 27.5'$	—	$57^\circ 22.5'$
$v : w = \bar{P} \infty : 2 \bar{P} \infty$	$18^\circ 56'$	—	—
$w : w = 2 \bar{P} \infty : 2 \bar{P} \infty$	—	$84^\circ 43'$	$84^\circ 41'.\alpha$

Daraus geht hervor, dass in dem Isoconiin Ladenburg's noch Rechtsconiin enthalten war. Wenn die Mengen desselben auch keine bedeutenden waren, da wie er angiebt, die bei  $175^\circ$  schmelzenden Formen die selteneren sind<sup>1)</sup>, so darf man doch schliessen, dass chemisch reines Isoconiin ein noch geringeres Drehungsvermögen besitzt, als bisher beobachtet wurde.

In Anschluss an diese Arbeit habe ich das von mir dargestellte ganz reine Rechtsconiin dazu benutzt, um einige Salze dieser Base näher zu charakterisiren. Das Pikriin- und das Goldsalz, die bisher nur als Oele beschrieben sind, liessen sich aus diesem Coniin fest und krystallisirt erhalten.

Das Pikrinsalz fällt aus wässriger Lösung zuerst ölig aus und wird allmählich fest. In Alkohol und in Aether leicht löslich, löst es sich auch in heissem Wasser. Gelbe kleine Prismen vom Schmelzpunkt  $75^\circ$ .

Pikrinsalz,  $C_8 H_{17} N \cdot C_6 H_3 N_3 O_8$ .

Analyse: Ber. Procente: C 47.1, H 5.6, N 15.7.

Gef. » » 47.3, » 5.8, » 15.5.

Das Goldsalz<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von wässriger Goldchloridlösung in berechneter Menge auf eine Lösung von salzsaurem Coniin

1) Diese Berichte 26, 855.

2) Hofmann hat das Goldsalz wohl schon im festen Zustande gekannt; s. diese Berichte 18, 114.

erhalten, bildet ein Oel, das in einigen Tagen von selbst erstarret, oder augenblicklich fest wird, durch Einimpfen einer Spur des festen Salzes. Es ist lichtbeständig, in Wasser nicht allzu leicht löslich. Schmp. 77°.

Goldsalz,  $C_8 H_{17} N H Cl Au Cl_3$ . Im Luftpumpenexsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: C 20.6, H 3.8, Au 42.06.  
Gef. » » 20.7, » 3.9, » 42.2.

Die HH. Dr. W. Müller und J. Friedländer hatten die grosse Freundlichkeit, die krystallographische Untersuchung des Goldsalzes vorzunehmen und theilen darüber Folgendes mit, wofür ich ihnen bestens danke.

»Die lebhaft goldgelben Krystalle erscheinen in quadratischen bis rechteckigen Tafeln mit randlichen Zuschärfungen.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss:  $a : b : c = 0.3822 : 1 : 1.2221$ .

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} b &= \infty \check{P} \infty (010) & r &= \check{P} \infty (011) \\ m &= \infty P (110) & s &= \frac{1}{3} \check{P} \infty (013) \end{aligned}$$

Winkeltabelle.

	berechnet	gemessen
$m : m = \infty P : \infty P$	—	41° 50'
		(138° 10')
$m : b = \infty P : \infty \check{P} \infty$	69° 5'	69° 10'
	(110° 55')	(110° 50')
		101° 25'
$r : b = \check{P} \infty : \check{P} \infty$	—	(78° 35')
	39° 17' 30"	39° 15'
$r : b = \check{P} \infty : \infty \check{P} \infty$	(140° 42' 30")	(140° 45')
	28° 10'	28° 10'
$r : s = \check{P} \infty : \frac{1}{3} \check{P} \infty$	(151° 50')	(151° 50')
	45° 10'	45° 18'
$s : s = \frac{1}{3} \check{P} \infty : \frac{1}{3} \check{P} \infty$	(134° 50')	(134° 50')

Wiewohl die Krystalle recht gut ausgebildet sind, sind ihre Flächen doch nicht in dem Maasse spiegelnd, dass obige Werthe als absolut genaue angesehen werden dürften, immerhin können sie jedoch noch als befriedigend gelten. — Die optische Orientirung bestätigt den rhombischen Charakter der Krystalle.«

Der Schmelzpunkt des salzsauren Coniins liegt bei 220° C., angegeben 217.5—218.5°.

Das jodwasserstoffsäure Coniin schmilzt bei 165°. Die daraus dargestellte Jodcadmiumverbindung (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N.HJ)<sub>2</sub>CdJ<sub>2</sub> bei 118° C.; angegeben 117—118° C.

Das bromwasserstoffsäure Coniin zeigt den Schmp. 211° C.; angegeben 207° C.

Das saure weinsäure Coniin schmilzt bei 54° C.; angegeben 56° C.

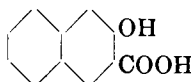
Organ. Laborat. der Techn. Hochschule Berlin.

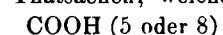
**481. H. Gradenwitz: Zur Kenntniss der  $\beta$ -Oxynaphtoösäure vom Schmelzpunkt 216°.**


(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwa anderthalb Jahren habe ich mich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann mit der näheren Erforschung der  $\beta$ -Oxynaphtoösäure vom Schmp. 216° beschäftigt. Seitdem sind über diese Säure mehrere Veröffentlichungen von anderer Seite theils erfolgt<sup>1)</sup>, theils in Aussicht gestellt<sup>2)</sup>, so dass ich mich darauf beschränken kann, hier ganz kurz einige der auch in meiner Inaugural-Dissertation<sup>3)</sup> niedergelegten Ergebnisse mitzutheilen.

Was zuerst die Constitution der  $\beta$ -Oxynaphtoösäure vom Schmp. 216° anbetrifft, so ist dieselbe bereits durch die Arbeiten von Schmid<sup>1)</sup>,

Schöpf<sup>1)</sup> und Kostanecki<sup>1)</sup> als  bestimmt worden.

Von den einzigen dagegen sprechenden Thatsachen, welche Hosaeus  (5 oder 8)

zur Vertheidigung seiner Constitution  angiebt, wurde

die Oxydation zu Hemimellithsäure durch Schmid und Schöpf widerlegt. Um auch die andere, die Reduction zu  $\alpha$ -Naphtoösäure, zu widerlegen, habe ich nach der Vorschrift von Hosaeus die Hydroxylgruppe mittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzt und dann mit Natriumamalgam reducirt. Hierbei bildet sich allerdings, wie Hosaeus angiebt, eine bei etwa 160° schmelzende Säure; dieselbe ist aber nicht  $\alpha$ -Naphtoösäure, sondern, wie auch bei der leichten

<sup>1)</sup> Schöpf, diese Berichte 25 b, 2741; 26 a, 1121. Hosaeus, diese Berichte 26 a, 665. Schmid, diese Berichte 26 a, 1114. Hirsch, diese Berichte 26 a, 1176. v. Kostanecki, diese Berichte 26 c, 2897.

<sup>2)</sup> Robertson, Journ. f. prakt. Chem. 1893, 23.

<sup>3)</sup> Inaug.-Dissert. Rostock 1893 (Berlin bei Gustav Schade).