

er etwas beständiger, bot aber seiner Unbeständigkeit wegen bei der Analyse immer noch Schwierigkeiten. Aus seiner, dem Grade der Reinigung nach, wechselnden Beständigkeit und auch aus den Analysenresultaten muss geschlossen werden, dass ein Gemenge verschiedener Verbindungen vorlag.

Die Analysen des destillirten Productes (Schmp. 86°) ergaben:

C 69.10, 67.51, 69.16, 67.60, H 8.83, 8.80, 8.64, 8.55, N 7.51, 6.10.

Nach seiner Löslichkeit, seinem Schmelzpunkt und einem Theil der ausgeführten Analysen drängt sich die Vermuthung auf, dass in ihm ein mit wenig anderen Producten verunreinigter Dihydrocollidinmonocarbonester vorliegt, welcher gemäss der später ausgeführten Arbeit von Cohnheim¹⁾ auch aus Dihydrocollidindicarbonsäureester erhalten wird, in reinem Zustande bei $89-90^{\circ}$ schmilzt und die Zusammensetzung besitzt.

$C_{11}H_{17}O_2N$. Ber. C 67.69, H 8.71, N 7.18.

Weiteren Untersuchungen bleibt der sichere Nachweis der Identität der beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen vorbehalten. Dabei wird besonderes Augenmerk auch auf die Nebenproducte zu richten sein, welche die leichte Zersetzlichkeit und andere geringe Abweichungen in den Eigenschaften der hier gewonnenen Verbindung gegenüber dem von Cohnheim dargestellten Dihydrocollidinmonocarbonsäureester bedingen, welcher im reinen Zustande durchaus luftbeständig ist.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

174. O. Cohnheim: Ueber die Einwirkung concentrirter Alkalien auf Dihydrocollidindicarbonsäureester.

(Eingegangen am 22. April.)

Der Dihydrocollidindicarbonsäureester wurde schon von seinem Entdecker abgebaut²⁾. Dabei wurden einmal dehydrirte Producte (Collidindicarbonsäureester und Collidin), ferner in geringen Mengen Dihydrocollidin und endlich ein stickstoffreies Keton erhalten. Den stickstofffreien Körper identificirte E. Knoevenagel mit dem unterdessen auf anderem Wege gewonnenen Dimethylcyclohexanon³⁾. Später erhielten Knoevenagel und Ruschhaupt⁴⁾ durch Kochen mit 10-procentigen Alkalien aus Diacetyldihydrocollidin und Acetyldi-

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

²⁾ A. Hantzsch, Ann. d. Chem. 215, 1.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 25.

⁴⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

hydrocollidinmonocarbonsäureester unter Abspaltung von Ammoniak dasselbe Dimethylcyclohexanon.

Als indessen concentrirtere Alkalien angewandt wurden, konnte aus dem Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester ein Körper von starken basischen Eigenschaften erhalten werden, dessen Constitution noch nicht sicher ermittelt wurde, der aber möglicher Weise mit dem von mir weiter unten beschriebenen Dihydrocollidinmonocarbonsäureester identisch ist.

Es lag nun nahe, die beobachtete gegensätzliche Wirkung zwischen verdünnten und concentrirten Alkalien auch auf andere acetylrte und carboxäthylrte Dihydropyridinderivate auszudehnen. Ich habe daher auf Anregung von Hrn. Prof. Knoevenagel die Einwirkung starker Kalilauge auf den Dihydrocollidindicarbonsäureester studirt. Dabei ging ich von der Hoffnung aus, dass es gelingen würde, das von Hantzsch nur in geringer Menge und zweifelhafter Reinheit gewonnene Dihydrocollidin in reichlicherer Ausbeute zu erhalten, eine Hoffnung, die indessen nur theilweise in Erfüllung ging.

Der dazu erforderliche Dihydrocollidindicarbonsäureester wurde nach Hantzsch's Angaben¹⁾ gewonnen, aus Alkohol umkrystallisirt und in einem geräumigen Kolben mit der etwa fünffachen Menge starker Kalilauge (60—75 pCt.) auf dem Sandbade erhitzt. Die gebildeten Reactionsproducte wurden sofort durch einen absteigenden Kühler abdestillirt, und wenn das Reactionsgemisch sich dabei allzu sehr concentrirte, aus einem Tropftrichter Wasser zutropfen gelassen. Es ging eine anfangs klare, später milchige Flüssigkeit über, die nach Alkohol und schwach nach Ammoniak roch. Nach kurzer Zeit schied sich aus ihr ein dickes Oel ab, das im Verlauf von einigen Stunden bis zu einem Tage zu einer erst weichen, dann festen Masse erstarrte. Die Ausbeute betrug 20—25 pCt. des Ausgangsmaterials. Diese Masse wurde durch Absaugen vom Wasser befreit und der Destillation im Vacuum unterworfen. Dabei ging erst eine kleine Menge einer dünnen Flüssigkeit zwischen 90 und 100° bei 15 mm Druck über. Die Hauptmasse destillirte zwischen 130 und 170° als dickes Oel, das in der Vorlage sofort erstarrte. Endlich waren noch wechselnde Mengen höher siedender Producte vorhanden, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihren Schmelzpunkt und ihre charakteristische blaue Fluorescenz als unverändertes Ausgangsmaterial sich erwiesen.

Die grösste, mittlere Fraction wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei nur die zwischen 140 und 160° übergehenden Antheile gesammelt und aus wenig heissem Ligroin umkrystallisirt

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 1.

wurden. Man erhält dabei eine voluminöse, schwach gelblich gefärbte Krystallmasse.

Der Körper schmilzt ziemlich scharf bei 89—90°, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Ligroin. Er ist unlöslich in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salzsäure, um bei mässigem Verdünnen wieder auszufallen. Permanganatlösung wird von ihm in der Kälte schnell reducirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist der Körper haltbar; in weniger reinem Zustande zerfließt er an der Luft zu einem Oel. Die Analyse giebt Zahlen, die für einen Dihydrocollidinmonocarbonsäureester sprechen.

$C_{11}H_{17}NO_2$. Ber. C 67.69, H 8.71, N 7.18.
Gef. » 67.34, 67.39, » 8.26, — » 7.32, 7.23.

Was nun die niedriger siedenden Destillationsproducte anlangt, so stellte sich heraus, dass man es mit einem Gemenge zweier Körper zu thun hatte. Schüttelte man die ätherische Lösung mit Salzsäure, so ging ein basischer Körper in diese über, aus dem Aether aber konnte ein Product gewonnen werden, das durch seinen charakteristischen Geruch und seinen Siedepunkt (208—210°) als Dimethylcyclohexenon erkannt wurde.

Die in Salzsäure löslichen basischen Antheile waren dagegen nur in so geringer Menge entstanden, dass weitere Versuche angestellt wurden, um zu einer besseren Ausbeute zu gelangen. Bei den hierauf gerichteten Versuchen wurde der Dicarbonsäureester wieder in der beschriebenen Weise mit Alkali erhitzt, zwischen dem Kolben aber und dem Kühler ein Steigrohr von etwa 60 cm Länge eingeschaltet, um nur die leichtest flüchtigen Bestandtheile übergehen zu lassen. Das nach mehrstündigem Erhitzen gewonnene, stark alkalische Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und Wasserdampf eingeleitet, wobei die nichtbasischen Producte, Alkohol und Cyclohexenon, übergehen. Dann wurde wieder alkalisch gemacht und von neuem Wasserdampf eingeleitet, wobei die leicht flüchtige Base mit den ersten Antheilen übergeht. Aus dem Destillat wurde die Base durch Eintragen von Aetzkali abgeschieden, die letzten Mengen mit Aether aufgenommen, der Aether verdampft, und das gewonnene Product destillirt.

Ich erhielt so, freilich nur in sehr schlechter Ausbeute (aus 100 g Ausgangsmaterial nur ca. 2 ccm), ein nahezu wasserhelles, dünnflüssiges Oel von einem an Collidin erinnernden, etwas schärferen Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 165—166°. Das Oel löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt in Nadelchen das salzsaure Salz einer Base, dessen Analyse auf die Zusammensetzung $C_8H_{13}N, HCl$ weist.

Ber. Cl 22.26. Gef. Cl 22.54.

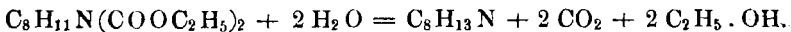
Es ist also offenbar hierbei Dihydrocollidin entstanden. Dasselbe ist in der etwa 10-fachen Menge Wasser löslich. Es fällt, wie Hantzsch auch von seinem Dihydrocollidin angibt, Zinksalze, Nickelsalze und Eisensalze in der Kälte, Magnesiasalze beim Erwärmen. Permanganatlösung wird bei Gegenwart von etwas Soda in der Kälte leicht reducirt.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid ein orangefarbenes Doppelsalz, das sich über 210° zersetzt. Mit Goldchlorid entsteht zunächst ein Oel, das nach 1—2 Minuten zu gelben Kryställchen erstarrt, die bei 52° schmelzen. Das Goldchloriddoppelsalz des Collidins schmilzt bei $112\text{--}113^{\circ}$.

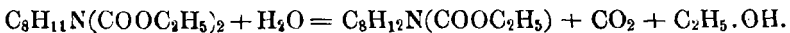
Das Quecksilberchloriddoppelsalz ist in Wasser leicht löslich; das entsprechende Doppelsalz des Collidins ist schwer löslich und schmilzt bei 155° .

Das Verhalten der Base gegen Magnesialösungen, sowie das Gold- und das Quecksilberchlorid-Doppelsalz unterscheiden sie von dem Collidin; das Verhalten gegen Permanganatlösung beweist, dass es sich thatsächlich um einen hydrierten Körper handelt. Daneben scheint freilich auch, vielleicht durch gleichzeitig oxydirende Wirkung der starken Kalilauge, etwas Collidin entstanden zu sein; denn es gelingt aus dem Nachlauf der Base, das durch seine Schwerlöslichkeit und seinen Schmelzpunkt charakterisirte Quecksilberchloriddoppelsalz des Collidins (Schmp. $155\text{--}156^{\circ}$) zu erhalten. Zur Trennung des Dihydrocollidins vom Collidin würde sich, falls man grössere Mengen zur Verfügung hat, das verschiedene Verhalten gegen Magnesialösungen, sowie die verschiedene Löslichkeit der Quecksilberchloriddoppelsalze empfehlen.

Die Einwirkung starker Kalilauge auf den Dihydrocollidindicarbonsäureester verläuft also so, dass nur bei lange fortgesetzter Erhitzung Dihydrocollidin entsteht nach der Gleichung



Im Anfang wird dagegen nur die eine der Carboxäthylgruppen abgespalten, die andere bleibt unverseift erhalten: Bei kürzerer Einwirkung entsteht zwar auch etwas Dihydrocollidin, überwiegend aber der Monocarbonsäureester, entsprechend der Gleichung



Daneben endlich geht in geringem Maasse stets eine Reaction vor sich, analog der durch verdünnte Kalilauge bewirkten, in der Art, dass unter Ammoniakaustritt eine neue Ringschliessung stattfindet, während gleichzeitig beide Carboxäthylgruppen verseift werden, entsprechend der Gleichung



Eine gewisse Menge des Ausgangsmaterials endlich wird auch nach mehrstündiger Einwirkung unverändert wiedergefunden, während Verharzung kaum eintritt.

Barythydrat scheint die Verseifung nicht zu bewirken, alkoholisches Kali zerstört den Körper völlig, wie auch Hantzsch angiebt.

Die Einwirkung starker Kalilauge verläuft also ganz ähnlich wie die von Hantzsch beschriebene Erhitzung mit concentrirter Salzsäure. Auch durch Salzsäure entsteht, allerdings in äusserst geringen Mengen, Dihydrocollidin. Die von Hantzsch beschriebenen Eigenschaften weichen allerdings von den oben genannten etwas ab; da er indessen wie ersagt, kein reines Product, sondern ein Gemenge mit polymerisirten Körpern vor sich gehabt hat, darf die Differenz von etwa 10° im Siedepunkt, sowie die von ihm angegebene mangelnde Krystallisationsfähigkeit des salzsauren Salzes nicht überraschen.

Auffallender ist der Unterschied des von Hantzsch mit Salzsäure erhaltenen Monocarbonsäureesters von dem durch Verseifung mit Kalilauge entstandenen. Während dieser ein krystallinischer Körper von kaum basischen Eigenschaften ist, erhielt Hantzsch ein basisches Oel.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Knoevenagel für die stete gütige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Physiologisches Institut der Universität Heidelberg.

175. A. Michaelis: Ueber einige *N*-Phosphine und *N*-Phosphoniumverbindungen.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 27. April.)

In Gemeinschaft mit K. Luxembourg habe ich früher gezeigt¹⁾, dass durch Einwirkung von Piperidin auf Phosphortrichlorid eine wohl charakterisirte Verbindung, $(C_5H_{10}N)_3P$, entsteht, die als ein *N*-Phosphin bezeichnet wurde, weil sich dieselbe durchaus wie ein wahres Phosphin, bei welchem der Phosphor an Kohlenstoff gebunden ist, verhielt, sich z. B. ebenso leicht wie dieses mit Jodalkylen zu sehr beständigen Phosphoniumverbindungen vereinigte. Ich habe in Verbindung mit einigen meiner Schüler inzwischen diese Körperklasse näher untersucht und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate

¹⁾ Diese Berichte 28, 2205 (1895).