

Leiten von Luft über Phosphor, sowie aus reinem Sauerstoff mit Hilfe eines Wehnelt-Unterbrecher durch dunkle Entladung, oder durch Elektrolyse von Wasser erhalten. Das aus Baryumsuperoxyd durch concentrirte Schwefelsäure entstandene Ozon weicht in seinem Verhalten gegen die beiden letzterwähnten Reagentien derart ab, dass man an ein Antozon glauben möchte. Dieser Anomalie liegen verschiedene Ursachen zu Grunde. Schon Houzeau hat darauf hingewiesen, dass sich nur anfangs activer Sauerstoff aus Baryumsuperoxyd entwickelt, nachher nur noch Sauerstoff, sodass sich also auf diesem Wege nur ein sehr verdünntes Ozon herstellen lässt. Ausserdem werden die Reactionen durch die in Folge der Erwärmung aufsteigenden, sauren Dämpfe aus der Schwefelsäure wesentlich beeinflusst, und schliesslich ist auch die trocknende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die feuchten Papiere nicht zu übersehen. Die combinirte Wirkung dieser drei Factoren ist die Veranlassung, weshalb sich dieses Ozon zwar durch Jodkalium-Stärkekleister, Guajacpapier und Tetramethyl-*p,p'*-phenyldiamin deutlich nachweisen lässt, aber gerade die für Ozon ausschliesslich charakteristischen Reactionen, wie Phenolphtalein oder Rosolsäure mit Jodkalium, sowie Benzidin stets, Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan häufig versagen. Benzidin wird in diesem Ozon nicht braun, sondern stets blau gefärbt; mit Tetramethyl-*p,p'*-diamidodiphenylmethan tritt keine violette, sondern eine grünliche Färbung ein. Indessen konnten wir mit letzterem Reagens nach dem Durchleiten des Ozons durch eine grössere Schicht Glaswolle, die mit Wasser bezw. Alkalilauge befeuchtet war, die normale Ozonreaction verschiedentlich erhalten. Aehnlich verhält sich der aus Persulfaten, Percarbonaten, Natriumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd darstellbare ozonisirte Sauerstoff, während aus Permanganaten mit Schwefelsäure überhaupt kein ozonisirter Sauerstoff zu entstehen scheint. Wir werden auf unsere, in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen nach Abschluss derselben zurückkommen.

Hannover. Chem. Institut der thierärztlichen Hochschule.

### 211. Felix B. Ahrens: Ueber Conium-Alkaloïde.

[Mittheilung aus dem landwirthsch.-technolog. Institut der Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 29. März 1902.)

Die Firma E. Merck-Darmstadt, welcher dafür gleich eingangs der verbindlichste Dank abgestattet werden möge, hatte die Freundlichkeit, mir etwa 300 g Coniumbasen zu übersenden, welche sich als Rückstände von der Coniinfabrication angesammelt hatten und besonders dadurch interessant erschienen, dass sie stark links —  $\alpha_D = -28^\circ$  — drehten. Die Base, eine farblose, coniinartig riechende

Flüssigkeit, siedete grösstentheils zwischen 170—172°, der Rest destillirte bis 176°. Die verschiedenen Fractionen zeigten aber einen verschiedenen Drehungswinkel, und diese wiesen von vornherein darauf hin, dass wohl noch grössere Mengen *d*-Coniin in der Base vorhanden waren. Da mir die Mittheilung gemacht worden war, dass die Bromhydrate zur Trennung der vorliegenden Base von *d*-Coniin sich als geeignet erwiesen hätten, so wurden zunächst in dieser Richtung die Versuche angestellt. In der That war der Weg gangbar. Beim Behandeln der Base mit der berechneten Menge destillirter Bromwasserstoffsäure schied sich ein Salz aus, das nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit wenig kaltem Wasser eine Base regeneriren liess, die  $\alpha_D = +8.3^\circ$  zeigte. Die Base des Mutterlaugensalzes zeigte eine sehr verstärkte Linksdrehung. Dieses Mutterlaugensalz liess sich durch systematisches fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol zu einem einheitlichen Salz reinigen, das sich als das Bromhydrat des 1-Methyl-*l*-coniins erwies. Indessen war dieser Weg sehr mühevoll und vor allem auch mit sehr grossen Verlusten verknüpft; bei dem häufigen Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbade verflüchtigte sich viel Salz.

Es wurde daher in der Folge das Chlorhydrat des Basengemisches in concentrirter, wässriger Lösung mit Natriumnitrit behandelt, die Nitroverbindung, welche sich abschied, abgehoben, die wässrige Lösung zur Sicherheit noch mehrfach ausgeäthert und sodann in bekannter Weise die tertiären und secundären Alkaloide regenerirt.

Die tertiäre Base wurde dabei sogleich als einheitliche Verbindung erhalten, die mit geringem Vorlauf und Nachlauf bei 770 mm Barometerstand zwischen 175—176° destillirte und ihre Eigenschaften auch nach der Regeneration aus dem Platindoppelsalze kaum änderte. Sie war

#### 1-Methyl-*l*-coniin, $C_8H_{16}N.CH_3$ .

Das Alkaloïd ist eine farblose, nach Coniin riechende Flüssigkeit, die bei 767 mm Barometerstand den Siedepunkt 175.6° besitzt; das spec. Gewicht  $d_{20}^{20} = 0.8349$ ;  $\alpha_D^{20} = -81.92^\circ$ .

0.1108 g Sbst.: 0.3102 g CO<sub>2</sub>, 0.136 g H<sub>2</sub>O. — 0.112 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 780 mm).

$C_8H_{16}N$ . Ber. C 76.49, H 13.55, N 9.94.

Gef. » 76.34, » 13.60, » 10.05.

Die einfachen Salze krystallisiren sehr schön; sie sind luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich.

Das Chlorhydrat,  $C_8H_{16}N.CH_3.HCl$ , bildet Nadeln vom Schmp. 191—192°.

0.1002 g Sbst.: 0.2232 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O. — 0.1056 g Sbst.: 0.086 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NCl. Ber. C 60.79, H 11.30, Cl 19.95.  
Gef. » 60.75, » 11.47, » 20.10.

Das Bromhydrat, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N·CH<sub>3</sub>, HBr, krystallisirt aus Wasser in grossen Nadeln, aus Alkohol in Blättchen. Schmp. 189—190°. Eine wässrige Lösung von 19.1834 pCt. Gehalt mit dem spec. Gewicht 1.038 zeigte  $\alpha_D^{25} = -21.1^\circ$ .

0.104 g Sbst.: 0.184 g CO<sub>2</sub>, 0.087 g H<sub>2</sub>O. — 0.1522 g Sbst.: 0.1279 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NBr. Ber. C 48.59, H 9.07, Br 35.97.  
Gef. » 48.25, » 9.29, » 35.76.

Das Jodhydrat, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N·CH<sub>3</sub>, HJ, bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 147°.

0.1422 g Sbst.: 0.1246 g AgJ.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NJ. Ber. J 47.16. Gef. J 47.34.

Das Platindoppelsalz, (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, krystallisirt aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, in schönen, orangefarbenen, meist zu Warzen zusammengesetzten Krystallen, die unter heissem Wasser zum Oel schmelzen. Schmp. 153—154°.

0.1038 g Sbst.: 0.0294 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 28.13. Gef. Pt 28.32.

Das Golddoppelsalz, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N·HCl·AuCl<sub>3</sub>, fällt in glänzenden Blättchen vom Schmp. 77—78° aus.

0.1224 g Sbst.: 0.05 g Au.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N·HCl·AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 40.98. Gef. Au 40.85.

Ein Quecksilberdoppelsalz, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N·HCl·3HgCl<sub>2</sub>, krystallisirt aus Lösungen der Componenten in hübschen, durchsichtigen, ziemlich leicht in Wasser löslichen Krystallen, die bei 152—153° schmelzen.

0.1464 g Sbst.: 0.103 g HgS.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N·HCl·3HgCl<sub>2</sub>. Ber. Hg 60.62. Gef. Hg 60.65.

Das Pikrat, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·OH, krystallisirt aus Wasser, worin es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in langen Nadeln vom Schmp. 121—122°.

0.121 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 766 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·OH. Ber. N 15.16. Gef. N 15.33.

Das aus der Nitrosoverbindung abgeschiedene Alkaloid war ein Gemisch von *d*- und *i*-Coniin, zu deren Trennung dasselbe in Bitartrat verwandelt wurde. Die Hauptmenge des Rechtsconiins scheidet sich dabei leicht in prächtigen Krystallen ab; die Mutterlauge wurde der weiteren Krystallisation überlassen und die ausgeschiedenen Krystallisationen in verschiedenen Fractionen abgesaugt bezw. abgepresst

und von anhaftendem Syrup so weit befreit, wie es nur möglich war. Es wurden dabei aus den verschiedenen Krystallisationen kleine Krystalle erhalten, die unscharf schmolzen; sie begannen etwa um  $45^{\circ}$  zu erweichen und lösten sich bis  $55^{\circ}$  allmählich auf. Im Hinblick auf die Isoconiinfrage wurden die einzelnen Krystallfractionen aus der Mutterlauge getrennt zerlegt und der Drehungswinkel der abgeschiedenen Basen festgestellt; so wurde folgende Reihe erhalten:  $\alpha_D = +13.8^{\circ}$ ;  $+13.6^{\circ}$ ;  $+13.33^{\circ}$ ;  $-5.4^{\circ}$ . Basen mit einem Drehungswinkel um  $13.5^{\circ}$  herum entstehen bei der Weinsäurespaltung von *i*-Coniin mit Vorliebe. Es ist gewiss bemerkenswerth, wie gering die Schwankungen in dem Drehungswinkel der ersten drei Mutterlaugebasen und wie jäh dann der Abfall ist; die annähernde Gleichheit in den Drehungswinkeln der Basen giebt die Gewissheit der Uebereinstimmung der Zusammensetzung der Salze. Man könnte zu der Annahme eines einheitlichen Salzes verleitet werden, doch ist diese hinfällig, denn es gelang durch nochmalige Ueberführung jener Basen in Bitartrat eine weitere Trennung derselben herbeizuführen; diese Trennung ist aber schwierig und nur bei grösseren Materialmengen zu einiger Zufriedenheit durchzuführen. Es scheint, als ob in dem Bitartrat des Coniins mit dem Drehungswinkel um  $+13.5^{\circ}$  herum eine feste Lösung der entsprechenden Salze von *d*- und *l*-Coniin existirt, die sehr beständig und deren Bildung von der Concentration der Lösung und der Temperatur abhängig ist. Es kann dabei ein vollständiges Gleichgewicht zwischen der  $\pm$  (festen) Lösung und der  $\mp$  (syrupösen) Lösung entstehen, das zu zwei Basen mit gleichem, aber entgegengesetztem Drehungswinkel führt; ich habe das einmal in den heissen Julitagen des vorigen Jahres beobachtet, indem das abgepresste Salz eine Base mit  $\alpha_D = +13.8^{\circ}$ , der nach wochenlangem Stehen abgepresste Mutterlauge syrup eine solche mit  $\alpha_D = -13.8^{\circ}$  lieferte.

#### *l*-Coniin.

Der höchste Drehungswinkel, den ich für das mittels Weinsäure aus dem *d*- und *i*-Coniingemische isolirte *l*-Coniin beobachtet habe, betrug  $\alpha_D^{21} = -15^{\circ}$ ; das Alkaloïd destillirte glatt bei  $166.5^{\circ}$ ; es hat den bekannten Coniingeruch. Mit demselben wurden die folgenden Salze hergestellt.

Chlorhydrat,  $C_8H_{17}N.HCl$ . Nadeln vom Schmp.  $214-215^{\circ}$ ; leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

0.1451 g Sbst.: 0.1278 g AgCl.

$C_8H_{17}N.HCl$ . Ber. Cl 21.67. Gef. Cl 21.76.

Bromhydrat,  $C_8H_{17}N.HBr$ . Seideglänzende Nadeln. Löslichkeit wie beim vorigen Salz. Schmp.  $205^{\circ}$ .

0.14 g Sbst.: 0.1266 g AgBr.

$C_8H_{17}N.HBr$ . Ber. Br 38.36. Gef. Br 38.48.

Jodhydrat,  $C_8H_{17}N.HJ$ . Nadeln vom Schmp. 145—146°. Löslichkeit wie beim Chlorhydrat.

0.0854 g Sbst.: 0.0796 g AgJ.

$C_8H_{17}N.HJ$ . Ber. J 49.94. Gef. J 50.03.

Nitrat,  $C_8H_{17}N.HNO_3$ . Nadeln vom Schmp. 82—83°. Löslichkeit wie oben.

0.1006 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 774 mm).

$C_8H_{17}N.HNO_3$ . Ber. N 14.8. Gef. N 15.4.

Das Platindoppelsalz,  $(C_8H_{17}N)_2H_2PtCl_6$ , krystallisirt aus Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, in schönen, rothen Krystallen vom Schmp. 160°.

0.0802 g Sbst.: 0.0235 g Pt.

$(C_8H_{17}N)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 29.34. Gef. Pt 29.30.

Das Golddoppelsalz,  $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$ , scheidet sich aus Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, als Oel ab, krystallisirt aber in langen, goldgelben, prächtigen Prismen vom Schmp. 59°.

0.14 g Sbst.: 0.059 g Au.

$C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$ . Ber. Au 42.22. Gef. Au 42.14.

Ein Pikrat wurde nur als Oel erhalten.

Mein Assistent, Hr. Dr. Fritz Zimmer, hat mich bei dieser Arbeit in mannigfachster Weise unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

#### A n h a n g.

Um ganz reines *l*-Coniin behufs Bestimmung der specifischen Drehung zu erhalten, wurde versucht, solches aus dem oben beschriebenen Methylconiin darzustellen. Die letztere Base wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor im Druckrohr auf 200° erhitzt; als bei dieser Temperatur eine Einwirkung nicht oder kaum eintrat, wurde auf 220° gegangen. Es wurden dabei aus 10 g tertiärer 4 g secundäre Base gewonnen; dieselbe zeigte indessen nur  $\alpha_D = -10.3^\circ$ . Als behufs Erhöhung der Ausbeute an *l*-Coniin die Temperatur auf 240° gesteigert wurde, zeigte das allerdings in reichlicher Menge entstandene Alkaloid nur  $\alpha_D = -6.4^\circ$ . Es war also gleichzeitig eine Umlagerung zu *d*-Coniin eingetreten, dessen Menge mit der Temperatur wuchs. Das *d*-Coniin wurde durch sein Bitartrat und Chloroplatinat noch besonders identificirt.