

wird, wie bei Metallhydrosolen. Ausserdem zeigt sich jedoch in Bezug auf »Wirksamkeit« der zugesetzten Colloide eine ganz ähnliche Abstufung, wie bei colloïdaler Goldlösung: Gelatine »schützt« die Phosphortheilchen am intensivsten vor Sedimentation, Dextrin weniger, Rohrzuckerlösung in derselben Concentration garnicht.

Auch hier wird der Erhöhung der inneren Reibung des Mediums ein beträchtlicher Einfluss zuzuschreiben sein. Dass jedoch auch constitutive Einflüsse eine Rolle zu spielen scheinen, geht daraus hervor, dass, wie aus den obigen Versuchsergebnissen ersichtlich ist, 25-procentige Rohrzuckerlösung eine geringere schützende Wirkung zeigt als 0.5-procentige Gelatinelösung, trotzdem diese beiden Flüssigkeiten annähernd dieselbe relative Viscosität besitzen.

Die besprochenen Versuche weisen zunächst auf die Abhängigkeit der Beständigkeit von Suspensionen von der inneren Reibung des Mediums hin. — Weiter lassen sie eine auffällige Analogie des Verhaltens von Metallcolloïden und mechanischen Aufschlämmungen erkennen und bieten hiermit einen neuerlichen Beweis für den Suspensionscharakter der erstbezeichneten Gebilde.

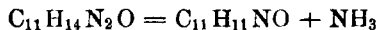
Wien, Technische Hochschule, November 1903.

3. Martin Freund: Zur Kenntniss des Cytisins.

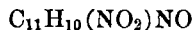
[Zweite Mitthlg., aus dem chem. Labor. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit A. Friedmann¹⁾ über eine Aufspaltung berichtet, welche das Cytisin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor erleidet. Ich habe diese Versuche in etwas grösserem Maassstabe wiederholt und dabei die damals aufgestellte Zersetzungsgleichung

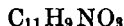


bestätigt gefunden. Die schwach basische Verbindung, für welche ich den Namen »Cytisolin« vorschlagen möchte, schmilzt höher als früher angegeben, nämlich bei 199°. Durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure geht sie in eine gut krystallisirte Nitroverbindung

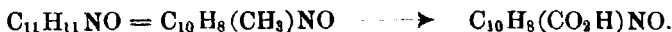


¹⁾ Diese Berichte 34, 617 [1901].

über, durch Einwirkung von Chromsäure liefert sie einen Körper, welcher saure Eigenschaften besitzt und die Zusammensetzung



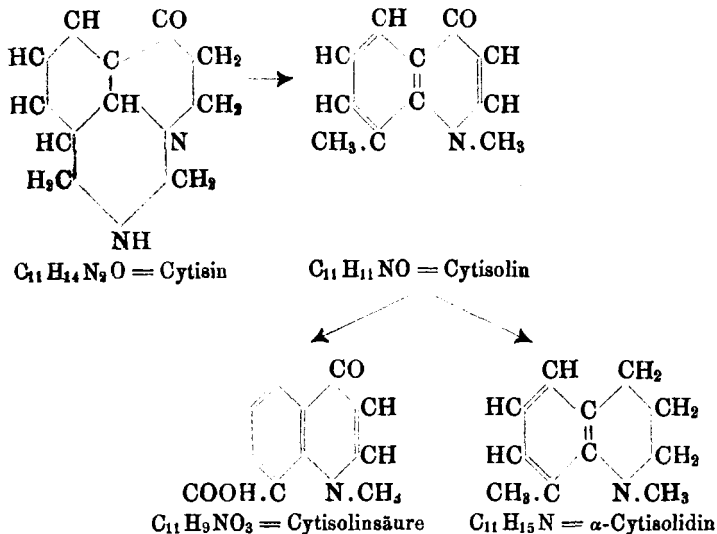
aufweist. — Derselbe enthält also zwei Sauerstoffatome mehr und zwei Wasserstoffatome weniger als die Ausgangssubstanz. Eine solche Aenderung würde der Verwandlung in ein Chinon entsprechen, doch scheint ein solches nicht vorzuliegen. Die leichte Löslichkeit in Ammoniak und Soda spricht vielmehr dafür, dass eine Carbonsäure entstanden ist, wonach im Cytisolin eine Methylgruppe vorhanden sein müsste:



Auf Grund dieser Annahme möchte ich für die Verbindung, $C_{11}H_9NO_3$, den Namen »Cytisolinsäure« in Vorschlag bringen. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol geht das Cytisolin in eine flüchtige, coniinartig riechende Base über, welche ich α -Cytisolidin benennen möchte, und die Analyse des gut krystallisirten Platinsalzes weist darauf hin, dass sich folgende Reaction dabei vollzogen hat:



Da die Vermuthung entstand, dass zwischen Cytisin und den eben erwähnten Abbauprodukten, die durch folgende Formeln ausdrückbaren Beziehungen herrschten:



dass somit α -Cytisolidin, $C_{11}H_{15}N$, identisch sei mit *N*-Methyltetrahydro-*o*-toluchinolin, so wurde Letzteres zum Vergleich synthetisch hergestellt (vergl. die folgende Mittheilung), wobei sich aber die Ver-

schiedenheit beider Basen ergab. Hiermit ist die Haltlosigkeit jener Vermuthung dargethan.

Neben Cytisolin, welches schwach basische Eigenschaften besitzt, entsteht in kleiner Menge aus Cytisin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor eine flüchtige, intensiv coniinartig riechende, stark basische Verbindung. Da die Analysen des Platindoppelsalzes für diese Base auch zur Formel $C_{11}H_{15}N$ führen, so glaubte ich anfangs, dass dieselbe identisch sei mit α -Cytisolidin, welches aus Cytisolin durch Reduction mit Natrium und Alkohol sich bildet. Es hat sich aber besonders durch Vergleich der Pikrate feststellen lassen, dass die beiden Basen verschieden und wahrscheinlich isomer sind. Ich möchte sie daher als α - und β -Cytisolidin unterscheiden.

Neben Cytisolin und β -Cytisolidin entsteht aus Cytisin bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor in ziemlich beträchtlicher Menge ein Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen, deren Trennung sich nicht bewerkstelligen liess. Die weitere Untersuchung des Cytisolins und der Nebenproducte wurde vorläufig aufgegeben, da die Ausbeuten mangelhaft sind, und da es gelungen ist, aus Cytisin durch Reduction nach Tafel's elektrolytischer Methode quantitativ eine Base $C_{11}H_{22}N_2$ zu gewinnen, deren nähere Erforschung zunächst abgewartet werden soll¹⁾.

Experimenteller Theil.

Zersetzung von Cytisin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Je 2 g Cytisin wurden mit 1 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gew. 1.7 im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang auf 225–230° erhitzt. Der Röhreninhalt ist nach Verlauf dieser Zeit dunkelbraun gefärbt, und man kann auf demselben eine 2–3 mm hohe hellgelbe Oelschicht wahrnehmen. Bisweilen enthalten die Röhren auch weisse Krystalle von Phosphoniumjodid. Der Inhalt von 10 Röhren wurde mit Wasser und Aether in einen Kolben gespült, wobei das eben erwähnte Oel und die Hauptmenge des Cytisolins sich in Aether löst, während das stark basische β -Cytisolidin in der sauren wässrigen Lösung bleibt. Die weitere Verarbeitung erfolgte in folgender Weise: Zuerst wurde die durch Jod intensiv braun gefärbte ätherische Lösung (A) von der fast farblosen, wässrigen Flüssigkeit (B) abgehoben und beide getrennt verarbeitet. Nachdem die Aetherschicht durch Schütteln mit wenig Thiosulfatlösung entfärbt

¹⁾ Hr. stud. Horkheimer ist mit Versuchen nach dieser Richtung hin beschäftigt.

war, wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Dampf abgeblasen, wobei das aus Kohlenwasserstoffen bestehende Oel übergeht, während das Cytisolin zurückbleibt. Das Oel wurde in Aether aufgenommen und blieb beim Verdunsten zurück. Die Ausbeute betrug 10–12 ccm Oel aus 40 g Cytisin.

Die stark sauer reagirende, wässrige Lösung (B) wurde alkalisch gemacht, wobei ein intensiver Coniingeruch auftrat, und nun ebenfalls mit Dampf destillirt. Hierbei gingen gelbbraune Oeltröpfchen über, von denen der erwähnte Geruch herrührte und welche dem Destillatwasser mittels Aether entzogen wurden.

Da auch Ammoniak mit überdestillirt, empfiehlt es sich, zur vollständigen Trennung desselben von der Base die ätherische Lösung mit wenig Wasser zu waschen, bevor man derselben durch Schütteln mit Salzsäure die Base entzieht. Die weitere Verarbeitung dieser salzsauren Lösung C wird weiter unten besprochen. Beim Erkalten der dampfdestillirten, alkalischen Flüssigkeit krystallisirt eine kleine Menge Cytisolin aus; die letzten, noch gelösten Spuren desselben wurden mittels Aether ausgeschüttelt. Aus Schicht A und B wurden aus 40 g Cytisin insgesamt ca. 5 g an bereits ziemlich reinem Cytisolin gewonnen.

Cytisolin, $C_{11}H_{11}NO$.

Der Schmelzpunkt wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol, woraus die Verbindung in prachtvollen Nadeln anschiesst, bei 192° gefunden, stieg indessen beim nochmaligen Umkrystallisiren auf 199° , nachdem die Substanz bei 192° etwas zusammengesintert war. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte nachstehendes Resultat.

0.2016 g Subst. (bei 80° getrocknet): 0.5634 g CO_2 , 0.1194 g H_2O .

$C_{11}H_{11}NO$. Ber. C 76.30, H 6.36.

Gef. » 76.22, » 6.58.

Den übrigen Angaben, welche Freund und Friedmann über die Eigenschaften dieses Körpers gemacht haben, habe ich nichts hinzuzufügen.

Cytisolinensäure, $C_{11}H_9NO_3$.

Die Oxydation, welche durch Chromsäure, nicht aber durch verdünnte Salpetersäure, bewirkt werden kann, wurde in der Weise ausgeführt, dass das Cytisolin in Essigsäure oder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter gelindem Erwärmen mit einer ausreichenden Mengen Chromsäurelösung versetzt wurde. Beim Erkalten scheidet sich aus der grünen Lösung ein gelblich weisses Krystallmehl aus. Das Rohproduct (aus 1 g $C_{11}H_{11}NO$ ca. 0.8 g) wurde in siedendem

Eisessig gelöst, filtrirt und mit wenig Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirte die neue Verbindung in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt oberhalb 350° liegt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1558 g Sbst.: 0.3730 g CO_2 , 0.0664 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$. Ber. C 65.02, H 4.41.

Gef. » 65.29, » 4.73.

Die neue Verbindung besitzt saure Eigenschaften, löst sich leicht in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäure wieder gefällt. Sie zeichnet sich ferner, soweit bis jetzt bekannt, durch grosse Beständigkeit aus, wenigstens vermochten concentrirte Salpetersäure oder starke Kalilauge anscheinend nicht, sie zu verändern.

Nitro-cytisolin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$.

$\frac{1}{2}$ g der Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ wurde in ca. 3 ccm concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei Erwärmung eintrat. Nach vollendeter Lösung wurden unter gleichzeitiger Kühlung ca. 3 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt und schliesslich die gelbbraune Flüssigkeit in Wasser gegossen. Hierbei fiel ein gelber krystallinischer Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 240° etwas zusammensinterte und bei 275° geschmolzen war. Eine Stickstoffbestimmung lieferte nachstehendes Resultat:

0.1639 g Sbst.: 18.5 ccm N (19° , 750 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 12.84. Gef. N 12.80.

α -Cytisolidin, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$.

Zur Reduction wurde $\frac{1}{2}$ g der Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ in absolutem Alkohol gelöst und durch das Kühlrohr eines aufgesetzten Kühlers ca. 1 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Natriumalkoholatlösung zum Schlusse eine dickflüssige Consistenz annahm. Hierauf wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und nach der vollständigen Zerstörung des Natriumäthylats zuerst der Alkohol und hierauf ein Theil des Wassers abdestillirt, wobei das Destillat in wenig Salzsäure aufgefangen wurde. Der Alkohol wurde nun auf dem Wasserbade verjagt, die salzsaure Lösung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein stark riechendes Oel, das mit wenig Salzsäure aufgenommen und mit Platinchlorid gefällt wurde. Das gelbe krystallinische Chloroplatinat wurde bei 130° getrocknet; eine Platinbestimmung, die mit dem bei 216° schmelzenden Körper vorgenommen wurde, lieferte nachstehendes Resultat:

0.2137 g Sbst.: 0.0570 g Pt.

$(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 26.64. Gef. Pt 26.66.

Das α -Cytisolidin giebt mit Pikrinsäure eine ölige Fällung, wodurch es charakteristisch unterschieden ist von der β -Verbindung, welche ein prachtvoll krystallisirendes, bei 228–229° schmelzendes Pikrat liefert.

Verarbeitung der Lösung C. — β -Cytisolidin, $C_{11}H_{15}N$.

Der beim Eindampfen der Lösung C verbliebene Rückstand wurde in das Chloroplatinat übergeführt. Dieses zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Salzsäure den Schmelzpunkt 207° und lieferte nachstehende Analysenresultate:

0.2106 g Sbst. (bei 115° getr.): 0.2772 g CO_2 , 0.0861 g H_2O . — 0.1659 g Sbst.: 0.0444 g Pt.

$(C_{11}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Ber. C 36.06, H 4.38, Pt 26.64.

Gef. » 35.90, » 4.54, » 26.76.

Zur Darstellung des Pikrats aus dem eben beschriebenen Platindoppelsalz wurden 0.3 g desselben in salzsäurehaltigem Alkohol heiss gelöst und in die noch warme Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Nach dem Abfiltriren des ausgefällten Schwefelplatin wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingengt, alsdann mit festem Natron alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte Base in eine wenig Salzsäure enthaltende Vorlage abdestillirt. Das verdampfte Wasser wurde ersetzt und die Destillation fortgesetzt, so lange das Destillat noch basisch reagirte. Beim Einengen der vorgelegten Salzsäure trübte sich die Flüssigkeit vorübergehend. Nach dem Erkalten derselben krystallisirten kleine, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 250–260° aus, die in Drusen vereinigt waren. Die Krystalle stellen das Chlorhydrat des β -Cytisolidins vor. Nachdem alle Salzsäure im Exsiccator verdunstet war, wurde der Trockenrückstand in wenig Wasser gelöst und mit wässriger Pikrinsäure gefällt. Das milchig abgeschiedene Pikrat wurde beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch und zeigte, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol, Nadeln vom Schmp. 228°, vorher bei 225° sinternd. Dasselbe Pikrat entstand, als, bei erneuter Verarbeitung eines Quantum Cytisin, die Lösung C eingedunstet und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt wurde. Das Pikrat fiel zuerst halbfest aus, wurde aber bald krystallinisch und bildete, nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol, goldgelbe mikroskopische Nadeln vom Schmp. 228–229°. $\frac{1}{11}$ g dieses Pikrats wurde hierauf in einem kleinen Fractionirkölbchen mit wenig verdünnter Natronlauge versetzt, die in Freiheit gesetzte Base im Luftstrom abdestillirt und in einer mit wenigen Tropfen Salzsäure (spec. Gew. 1.19) versehenen Vorlage aufgefangen. Nach dem Einengen des Destillats wurde Letzteres mit Platinchloridlösung gefällt. Es entstand dabei ein aus gelben Nadelchen bestehender Niederschlag der bei 235° unter Zersetzung schmolz. Das direct hergestellte, bei

207^o schmelzende Chloroplatinat war also noch unrein, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen müssen noch controllirt werden. Leider reichte das Material vorläufig nicht dazu aus.

Verarbeitung der Kohlenwasserstoffe.

Etwa 15 ccm des petroleumartig riechenden Oels wurden mit Verwendung eines Paraffinbades fractionirt. Die Hauptmenge wurde in 3 Fractionen, nämlich von 185—200^o, von 200—215^o und von 215—232^o, von denen namentlich die Letzte stark lichtbrechend war, aufgefangen. Der Nachlauf war bereits etwas gelb gefärbt. Alle drei Fractionen besaßen einen mehr oder minder üblen Geruch und färbten sich an der Luft nach Verlauf einiger Tage dunkelbraun. Die Fractionen von 200—232^o wurden vereinigt über Natrium destillirt und wiederum in 3 Fractionen, nämlich: von 190—200^o, von 200—215^o und von 215—225^o, aufgefangen. Die damit vorgenommenen Kohlenwasserstoffbestimmungen ergaben folgende Werthe:

I. Fraction. 0.1928 g Sbst.; 0.6198 g CO₂, 0.2088 g H₂O.

Gef. C 87.67, H 12.03.

II. Fraction. 0.2503 g Sbst.; 0.8114 g CO₂, 0.2573 g H₂O.

Gef. C 88.41, H 11.42.

III. Fraction. 0.2716 g Sbst.; 0.8878 g CO₂, 0.2585 g H₂O.

Gef. C 89.15, H 10.57.

Irgend welche Schlüsse lassen sich aus diesen Zahlen nicht ziehen; Versuche, aus den verschiedenen Fractionen durch Nitriren oder Bromiren zu krystallisirten Derivaten zu gelangen, verliefen resultatlos.

4. Martin Freund: Ueber *N*-Methyltetrahydro-*o*-toluchinolin.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. des Physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Zur Darstellung des *N*-Methyltetrahydro-*o*-toluchinolins diente das *o*-Toluchinolin, das nach der Synthese von Skraup¹⁾ aus *o*-Nitrotoluol, *o*-Toluidin, Glycerin und Schwefelsäure dargestellt wurde. Das so gewonnene *o*-Toluchinolin wurde nach den Angaben von Skraup in das zugehörige Jodmethylat übergeführt.

15 g Jodmethylat des *o*-Toluchinolins wurden im Kolben mit der 50-fachen Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) versetzt und in diese Lösung portionsweise 21—23 g Zinnfolie eingetragen. Alsdann wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so lange erhitzt,

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 2, 153.