

Mittheilungen.

284. Karl Löffler: Derivate des α -Picolyl- und α -Picolylmethyl-Alkins.

II. Theil. Ein Beitrag zur Kenntniss der Coniceine.

(Eingegangen am 7. April 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Die Constitution des von Wertheim¹⁾ 1856 in der Schierlingspflanze entdeckten Conhydrins ist noch nicht bestimmt festgelegt. Ebenso wenig kennt man die Constitution der von Hofmann²⁾ daraus gewonnenen Coniceine. Hofmann gewann durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Conhydrin zwei Coniceine, von denen das eine tertiär und flüchtig, das andere secundär und fest war; Ersteres nannte er α -, Letzteres β -Conicein.

Das α -Conicein sollte nach Hofmann auch entstehen, wenn man aus dem durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Conhydrin erhaltenen Jodhydrat des Jodconiins, $C_8H_{16}JN.HJ$, durch Natronlauge Jodwasserstoff abspaltet, und ferner, wenn man dem durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Coniin entstehenden Bromconiin, welches das Brom in der Imidgruppe substituirt enthält, Bromwasserstoff mittelst concentrirter Schwefelsäure entzieht. In einer späteren Mittheilung wies Lellmann³⁾ nach, dass die Angaben Hofmann's über die Bildung des α -Coniceins nach den beiden letzten Methoden auf Irrthum beruhten, da nach beiden Methoden vom α -Conicein verschiedene Basen gleicher Zusammensetzung und ähnlicher Eigenschaften gewonnen werden. Er bezeichnete die aus Bromconiin durch Bromwasserstoffabspaltung gewonnene Base, welche tertiär und optisch activ ist, als δ -Conicein und das aus Jodconiin durch Jodwasserstoffabspaltung gewonnene Conicein, das ebenfalls eine tertiäre Base und optisch activ ist, als ϵ -Conicein. Die Constitution dieser Basen konnte bisher noch nicht festgestellt werden, da die Stellung der Hydroxylgruppe im Conhydrin noch nicht bestimmt ist. Hofmann nahm an, dass im Conhydrin die Hydroxylgruppe in α -Stellung zum Stickstoff stehe, also am asymmetrischen Kohlenstoffatom gebunden sei. Die Arbeiten von Lellmann ergaben jedoch die Unrichtigkeit dieser Annahme, da durch Abspaltung von Wasser die optische Activität der entsprechenden Coniceine erhalten bleibt. Er nahm an, dass sich

¹⁾ Wertheim, Ann. d. Chem. 100, 328.

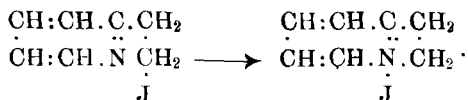
²⁾ Hofmann, Diese Berichte 18, 9 u. 105 [1885].

³⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. 259, 200.

die Hydroxylgruppe in der Seitenkette befinde, wodurch er sich der Ansicht Ladenburg's¹⁾ anschloss, welcher in dem von ihm synthetisch dargestellten α -Pipicolylmethylalkin die inactive Form des Conhydrins vermuthete. Später untersuchten Ladenburg und Adam²⁾ eine ebenfalls in Conium maculatum vorkommende, mit dem Conhydrin isomere, optisch active Base, die sie Pseudoconhydrin nannten und die sich in ihren Eigenschaften ebenfalls dem Pipicolylmethylalkin ähnlich erwies. Das Pseudoconhydrin ist nach den Untersuchungen von Engler und Kronstein³⁾ mit dem Conhydrin höchst wahrscheinlich stereoisomer. Sie kommen ferner zu dem Schluss, es sei unwahrscheinlich, dass sich die Hydroxylgruppe bei diesen Basen in der Seitenkette befinde. Indessen bewies Willstätter⁴⁾ durch die Oxydation des Conhydrins und Pseudoconhydrins zu α -Pipicolinsäure, dass sich die Hydroxylgruppe in beiden Alkaloiden in der Seitenkette befinden muss. Er nimmt an, dass unter den drei für das Conhydrin möglichen Structurformeln die grössere Wahrscheinlichkeit für die Structuridentität mit dem Pipicolylmethylalkin spricht. In dieser Arbeit soll diese Ansicht durch eine Reihe von Beobachtungen unterstützt werden, welche gleichzeitig einen Einblick in die Constitution der Coniceine gestatten.

Zunächst wurde versucht, das Pipicolylmethylalkin, welches zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, in seine vier activen Componenten zu zerlegen, damit so vielleicht eine Base erhalten würde, die sich mit dem Conhydrin als identisch erwies.

Die Spaltungsversuche, welche sowohl mit d -Weinsäure als auch mit Campher- und Bromcampher-Sulfosäure versucht wurden, führten zu einem negativen Ergebniss. Es gelang nicht, ein krystallisirtes Product zu erhalten. Nachdem diese Versuche gescheitert waren, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, um die Constitution des Conhydrins zu ermitteln. Bereits in einer früheren Mittheilung⁵⁾ wurde nachgewiesen, in welcher einfachen Weise sich die Halogenderivate des α -Picolyl- und α -Picolyl-methyl-Alkins durch intramolekulare Alkylierung in bicyclische Pyridoniumverbindungen umlagern, z. B.



¹⁾ Ladenburg, diese Berichte **22**, 2589 [1889].

²⁾ Ladenburg und Adam, diese Berichte **24**, 1671 [1891].

³⁾ Engler und Kronstein, diese Berichte **27**, 1779 [1894].

⁴⁾ R. Willstätter, diese Berichte **34**, 3166 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte **37**, 161 [1904] und Inaug.-Diss., Breslau 1903.

Ein ähnlicher Vorgang intramolekularer Alkylierung wurde von Lellmann¹⁾ bei der Entstehung des ε -Coniceins aus Jodconiin durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure angenommen:

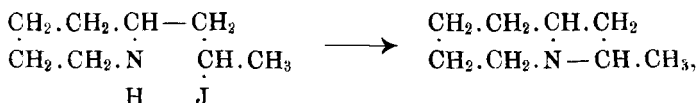


Er setzte dabei als wahrscheinlich voraus, dass sich die Hydroxylgruppe im Conhydrin, aus dem das Jodconiin durch Austausch der OH-Gruppe gegen J erhalten wurde, in der Propylgruppe befände. Da nun durch Willstädter bewiesen ist, dass sich die Hydroxylgruppe thatsächlich in der Seitenkette befindet, erschien es von Interesse, die dem Conhydrin zweifellos verwandten, synthetisch von A. Ladenburg²⁾ dargestellten Alkamine α -Pipicolyl- und α -Pipicolyl-methylalkin auf ihr diesbezügliches Verhalten zu untersuchen. Dabei zeigte sich Folgendes: In beiden Alkaminen liess sich die Hydroxylgruppe leicht durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° analog wie beim Conhydrin und Pseudoconhydrin durch Jod ersetzen. Die daraus gewonnenen Jodhydrate der jodhaltigen Basen zeigten beim Abspalten von Jodwasserstoff mit concentrirter Natronlauge ganz verschiedenes Verhalten. Es gelang nicht, aus dem Jodid des Pipicolylalkins eine coniceinähnliche, leicht flüchtige Base in entsprechender Menge zu erhalten. Dagegen verhielt sich das Jodid des Pipicolylmethylalkins genau so wie das Jodconiin. Durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Pipicolylmethylalkin wurden zwei, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Jodwasserstoffsäure trennbare, jodwasserstoffsaure Jodide erhalten. Da das Jodid wie das Alkin in zwei racemischen Formen existiren kann, schienen dieselben hier vorzuliegen. Beide wurden getrennt mit concentrirter Natronlauge erhitzt und führten zu zwei isomeren jodwasserstoffärmeren Basen, die sich sowohl in ihren Siedepunkten, wie in ihren Salzen unterscheiden. Die aus dem schwerer löslichen Jodhydrat erhaltene Base vom Sdp. 150—154° wurde näher untersucht, was bei der anderen vom Sdp. 158—161° noch vorbehalten bleibt, da sie immer in geringerer Menge entsteht. Die erstere Base zeigte die Zusammensetzung der Coniceine; sie erwies sich als tertiär und gesättigt, ebenso wie das aus dem Jodconiin entstandene ε -Conicein. Die Aehnlichkeit in allen Eigenschaften ist so gross, dass man sie jedenfalls als die optisch-inactive Form des ε -Coniceins ansehen darf. Eine tertiäre, gesättigte

¹⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. 259, 200.

²⁾ A. Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 117.

Base kann indessen aus diesem Jodid durch Abspaltung von Jodwasserstoff nur nach folgender Gleichung entstehen:



da der Wasserstoff der Imidgruppe auf jeden Fall austreten muss. Es ist dies also auch ein Fall intramolekularer Alkylierung, durch welche man zu bicyclischen Systemen, bestehend aus einem 6- und 4-gliedrigen Ring, gelangt, in welchem der Stickstoff beiden Ring-systemen gemeinsam ist.

Diese bicyclische coniceinartige Base muss nach oben aufgestellter Formel ebenfalls in zwei inactiven spaltbaren und vier optisch-activen Formen existenzfähig sein, da sie zwei asymmetrische C-Atome enthält. Es wurde bereits erwähnt, dass aus den beiden verschiedenen Jodhydraten zwei isomere coniceinartige Basen erhalten wurden, die als die beiden racemischen Formen betrachtet werden. Wenn man die Eigenschaften der beiden, aus dem Conhydrin gewonnenen, tertiären, gesättigten Coniceine, nämlich das durch directe Entziehung von Wasser mittels rauchender Salzsäure gewonnene α -Conicein, Sdp. 158°, und das aus dem Jodconiin gewonnene ε -Conicein, Sdp. 151—152°, mit denen der beiden aus Pipecolylmethylalkin gewonnenen Coniceine. I. Sdp. 150—153°, II. 158—161°, vergleicht, so findet sich sowohl in den Eigenschaften der Basen, als auch in denen ihrer Salze die grösste Aehnlichkeit. Es gleicht das aus Jodconiin gewonnene ε -Conicein der ebenfalls aus dem Jodid des Alkins gewonnenen, niedriger siedenden Base, dagegen das durch Wasserabspaltung mit rauchender Salzsäure gewonnene α -Conicein der höher siedenden Base. Nun hat schon Lellmann ¹⁾ die auffallende Thatsache, dass das Conhydrin bei directer Entziehung von Wasser eine andere tertiäre Base liefert, wie wenn zuerst Hydroxyl durch Jod ersetzt und dann Jodwasserstoff abgespalten wird, als eine bei der hohen Temperatur von 220° eventl. stattfindende Umlagerung angesehen und die Möglichkeit einer optischen Isomerie zwischen α - und ε -Conicein in Betracht gezogen. Fände nun die Umlagerung an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom statt, so müsste die neu entstandene Base mit einer der Componenten des anderen Racemkörpers identisch sein; z. B. (— —) lagert sich um in (— +).

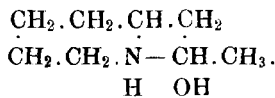
Wenn aber das durch Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 220° auf Conhydrin entstandene Conicein in eine stabilere Form umgewandelt wurde, so musste auch, wenn das Conhydrin mit einer der

¹⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. 259, 200.

activen Componenten einer der beiden (d + l)-Formen des Pipecolylmethylalkins identisch war, dieselbe Form beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in eine stabilere Isoform umgelagert werden, also z. B. (+ +) und (— —) in (+ —) und (— +), daher nur ein inactives Product entstehen. Diese Base musste die inactive Form der aus dem Conhydrin dargestellten Base sein, wenn obige Annahme richtig war. Das war nun thatsächlich der Fall.

Pipecolylmethylalkin und Conhydrin wurden mit rauchender Salzsäure bei 200° erhitzt und die entstandenen Reactionsproducte eingehend verglichen. Die Eigenschaften der Basen und ihrer Salze sind so übereinstimmend, dass man an einer Identität im chemischen Sinne nicht zweifeln kann; nur ist die aus Conhydrin gewonnene Base optisch-activ. Eine Spaltung der aus dem Pipecolylmethylalkin gewonnenen Base konnte des für diesen Zweck zu geringen Materiales wegen nicht durchgeführt werden, wird aber vorbehalten.

Diese aus dem Pipecolylmethylalkin gewonnene Base ist ebenfalls tertiär und gesättigt; der Austritt von Wasser muss daher mit Hülfe des Imidwasserstoffes unter Ringschliessung erfolgt sein, wenn man nicht sonstige Umlagerungen im Molekül annehmen will:



Da dieser Base somit dieselbe Constitution zukommt wie der aus dem Jodid durch Abspaltung von Jodwasserstoff gewonnenen, niedriger siedenden Base, so muss sie mit jener stereoisomer, also die zweite racemische Form der tertiären Coniceinbase sein. Sie muss daher mit der höher siedenden aus dem leichter löslichen Jodhydrat gewonnenen Base identisch sein, da ja auch diese als die zweite racemische Form zu der niedriger siedenden Base betrachtet wurde. Die Eigenschaften derselben stimmen auch, soweit die aus dem Jodid gewonnene Base untersucht wurde, überein. Es entstehen demnach bei der Entziehung von Jodwasserstoff aus den beiden Jodhydraten beide Formen, dagegen bei directer Entziehung von Wasser durch rauchende Salzsäure nur eine Form.

Wenn, was wahrscheinlich ist, Pseudoconhydrin die Isoform des Conhydrins ist, müsste daher aus Ersterem nach beiden Methoden nur α -Conicein entstehen.

Ein entscheidender Beweis der Identität der natürlichen Coniceine mit den aus dem Alkin erhaltenen ist natürlich erst erbracht, wenn sich die activen Componenten der synthetisch dargestellten Basen mit den natürlichen, activen Coniceinen in allen Eigenschaften gleich verhalten; die aus dem schwerer löslichen Jodhydrat erhaltene, bei

150—154° siedende Base, liess sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer *d*-weinsäuren Salze in zwei Componenten zerlegen. Die aus dem schwerer löslichen Salz frei gemachte Base zeigte Rechtsdrehung, die aus dem Syrup Linksdrehung. Genauere Versuche über den Grad der Ablenkung konnten vorläufig wegen des geringen zur Hand stehenden Materials nicht durchgeführt werden, sollen aber weiter verfolgt werden.

Es konnte aber festgestellt werden, dass der Schmelzpunkt des aus der rechts drehenden Base dargestellten Goldsalzes von 171° des inactiven Salzes auf 178° gestiegen war, und dass somit dieses Goldsalz denselben Schmelzpunkt zeigte, den Lellmann für das Goldsalz des activen ϵ -Coniceins angiebt. Es ergibt sich somit die weitgehendste Uebereinstimmung der aus dem Conhydrin gewonnenen Coniceine mit denen aus Pipecolylmethylalkin erhaltenen, woraus sich die Wahrscheinlichkeit der chemischen Identität des Conhydrins und Pseudoconhydrins mit Pipecolylmethylalkin ergibt.

Experimenteller Theil.

Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Pipecolylalkin.

Das Pipecolylmethylalkin wurde nach der von A. Ladenburg angegebenen Vorschrift aus Picolylalkin durch Reduction mit Natrium und Alkohol dargestellt. Sdp. 226—229°.

Das Alkin wird mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und 1—2 g rothem Phosphor in geschlossenem Rohr 12 Stunden auf 125° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der schwach gefärbte Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und mit Pottaschelösung unter Kühlung übersättigt; es bildet sich sofort eine Trübung, und ein intensiver, an Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch tritt auf.

Das basische Oel wurde durch 5—6-maliges Ausschütteln mit Aether entfernt und die Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Die schwach getrübe ätherische Lösung wurde filtrirt und der Aether im Vacuum verdunstet. Als Rückstand hinterbleibt ein schwach gelbliches, unangenehm riechendes Oel, das schwerer wie Wasser ist. Es reagirt noch stark basisch und giebt mit Säuren Salze. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Die freie Base konnte nicht analysirt werden, da sie sich beim Destilliren zersetzt. Dagegen konnte die Zusammensetzung auf Grund der analysirten Salze bestätigt werden.

Das salzsaure Salz, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2Br, HCl$, erhält man beim Eindampfen der salzsauren Lösung zur Trockne. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es kleine Nadelchen, die zu kugeligen

Aggregaten vereinigt sind und bei genügender Concentration die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zusatz von Aether noch eine erhebliche Menge weisser, voluminöser Krystalle, die man absaugt und trocknet. Schmp. 148°. Das Salz ist hygroskopisch.

0.1669 g Sbst.: 0.1090 g H₂O, 0.2292 g CO₂.

C₇H₁₄NBr.HCl. Ber. C 36.76, H 6.56.

Gef. « 37.45, » 7.25.

Das Goldsalz erhält man aus der salzsauren Lösung durch Zugabe von Goldchlorid als rothen, öligen Niederschlag, der bald krystallisirt. In heissem Wasser schmilzt das Salz. In Alkohol ist es leicht löslich und wird daraus in kleinen Täfelchen gewonnen.

Ber. Au 37.06. Gef. Au 37.30.

Die freie Base C₇H₁₄BrN zeigt die gleiche Unbeständigkeit wie die Halogenbasen des Picolylalkins, nur in noch intensiverem Maasse. Lässt man die freie, ölige Base bei Zimmertemperatur stehen, so verwandelt sich das anfangs leichtflüssige Oel innerhalb einer halben Stunde unter grosser Wärmeentwicklung in ein festes, harzartiges Product. Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat directe Fällung von Bromsilber. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst, mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf abdestillirt. Es ging nur eine sehr geringe Menge einer stark coniinartig riechenden Base über, welche mit Kali abgeschieden und mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kali und Verdunsten des Aethers soll die äusserst geringe Menge (ca. 1 g) bei 152—158°. Farblose, stark basische Flüssigkeit, die mit ätherischer Pikrinsäurelösung Fällung eines krystallisirten Niederschlages ergab, der aus Alkohol in schönen Blättchen krystallisirte. Schmp. 228°.

0.0440 g Sbst.: 6.0 ccm N (16°, 765 mm).

C₇H₁₃N.C₆H₂(OH)(NO₂)₃. Ber. N 16.46. Gef. N 16.02.

Da der grösste Theil der abgeschiedenen Basen — nur ein minimaler Theil ging mit Wasserdampf über — im Destillirkolben als schleimige, nach dem Erkalten dicke Schmiere zurückblieb, so ergab sich der Nachweis, dass man auf diese Weise zu keiner conineartigen Base in entsprechender Menge gelangen konnte.

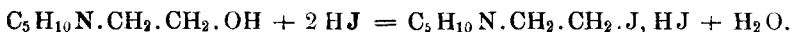
Es wurde nun versucht, aus dem Jodhydrat des jodirten Picolylalkins durch Abspaltung von Jodwasserstoff mit concentrirter Natronlauge zu einer derartigen Base zu gelangen — ein Verfahren, welches von Hofmann¹⁾ und Lellmann²⁾ bei der Darstellung des *s*-Coniceins aus dem Jodconiin angewendet worden war.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte 18, 19 [1885].

²⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. 259, 200.

Jodid des Pipecolylalkins, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.J$.

Die Darstellung der Jodbase geschah wiederum durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf α -Pipecolylalkin nach folgender Reaction:



Zur Darstellung wurde folgendermaassen verfahren: Pipecolylalkin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und 1—2 g rothen Phosphors 5—6 Stunden auf $140-150^\circ$ erhitzt; der Röhreninhalt war farblos und flüssig. Als mit einem Glasstab an den Gefässwandungen gerieben wurde, trat sofort Krystallisation ein, und in kurzer Zeit war die ganze Masse breiartig erstarrt. Die Masse wurde in wenig heissem Wasser gelöst und vom unveränderten Phosphor filtrirt.

Beim Erkalten schied sich ein Theil als schwach gelbliches Oel ab, das man durch Impfen bald krystallisirt erhielt. Das Uebrige fällt dann in farblosen, warzenförmig verwachsenen Krystallen aus, die keine besondere Form zeigen und aus Alkohol in kleinen, verwachsenen Nadeln krystallisiren. Aus alkoholischer Lösung erhält man das Salz durch Füllen mit trockenem Aether als voluminöse, aus kleinen Nadeln bestehende Krystallmasse. Schmp. $162-163^\circ$.

0.2068 g Sbst.: 0.1749 g CO_2 , 0.0778 g H_2O .

$C_7H_{14}JN.HJ$. Ber. C 22.88, H 4.08.

Gef. » 23.06, » 4.17.

Ausbeute: Aus 15 g Alkin 25 g Jodhydrat. Gold- und Platin-Salz konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Das salzsaure Chlorid gewinnt man durch Kochen der wässrigen Lösung des Jodhydrats mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Silberchlorid, wobei der ganze Jodgehalt gegen Chlor ausgetauscht wird. Durch Eindampfen der filtrirten Lösung erhält man es als krystallinische Masse, die in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich ist. Durch Zusatz von trockenem Aether zur alkoholischen Lösung fällt es als voluminöse, aus kleinen Nadeln bestehende Krystallmasse aus. Schmelzpunkt: sintert bei 148° und schmilzt bei 149.5° .

Das Goldsalz, $C_7H_{14}NCl.HCl.AuCl_3$, erhält man aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Goldchlorid als unschönen, krystallisirten Niederschlag. Das Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; aus Letzterem umkrystallisirt, bildet es mikroskopisch kleine Krystalle. Schmp. 110.5° .

0.1500 g Sbst.: 0.0602 g Au.

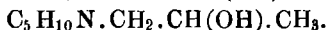
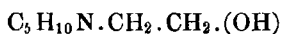
Ber. Au 40.42. Gef. Au 40.13.

Die freie Chlorbase ist ein farbloses, unangenehm riechendes Oel, das im Gegensatz zum Bromid und Jodid leichter als Wasser.

Versuche zur Darstellung jodwasserstoffärmerer,
coniceïnartiger Basen.

Diese Versuche wurden in analoger Weise durchgeführt, wie Lellmann¹⁾ mit dem entsprechenden Jodhydrat des Jodconiïns verfuhr und zum ϵ -Coniceïn gelangte.

17 g Jodhydrat wurden mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge im geschlossenen Rohr 36 Stunden auf 100° erhitzt. Anfangs schied sich das schwere Jodid am Boden aus; bald aber bildete sich eine dicke, schleimige Masse, die auf der Flüssigkeit schwamm. Nach Trennung von der Natronlauge wurde sie fast fest. Das Reactionsproduct ist in Wasser nicht leicht löslich, löslich in Chloroform, unlöslich in Aether. Mit Pikrinsäure lieferte es einen gelben, voluminösen Niederschlag, der in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich war, beim Erwärmen schmolz und nicht krystallisirt erhalten wurde. Der Schmelzpunkt ist absolut unscharf. Es war daher kein einheitlicher, fassbarer Körper von Coniceïn-ähnlichen Eigenschaften entstanden, sondern es hatten sich dieselben Schmierer wie bei der heftigen Umwandlung des flüssigen Bromids gebildet. Aus den angeführten Versuchen geht mit Deutlichkeit hervor, dass die Umwandlungsproducte beim Pipecolylalkin andere sind wie beim Conhydrin und Pipecolylmethylalkin, was um so merkwürdiger ist, als sich das Pipecolylmethylalkin vom Pipecolylalkin nur durch den Ersatz eines Wasserstoffs der Seitenkette durch die Methylgruppe unterscheidet.



In welcher Weise die Umwandlung hier stattfindet, ob die Reaction vielleicht bimolekularen Verlauf nimmt, wurde bisher nicht untersucht, da sich das Interesse nunmehr dem nächst höheren Homologen dem Pipecolylmethylalkin, zuwandte, welches, wie bereits angedeutet, ein dem Conhydrin analoges, also vom Pipecolylalkin verschiedenes, Verhalten zeigt.

Das Picolyl-methyl-alkin wurde nach der von A. Ladenburg²⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt. α -Picolin und Acetaldehyd wurden unter Zusatz von Wasser 10—12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 145—150° erhitzt. Ausbeute: 3—6 pCt. Siedepunkt von 40 g bei 20 mm = 122°.

¹⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. 259, 200.

²⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 129.

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf
Pipicolyl-methyl-alkin.

Das Pipicolylmethylalkin wurde durch Reduction des Picolylmethylalkins mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg gewonnen. Sdp. 222—228°.

Es ist ein farbloser, piperidinartig riechender Syrup, der durch Einimpfen eines Conhydrinkrystalles sofort zu krystallisiren beginnt und bald vollständig erstarrt.

Das Alkin wurde mit der 5-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im geschlossenen Rohr 7 Stunden auf 140° erhitzt. Es ist zweckmässig, nicht mehr wie 20 g in ein Rohr zu füllen, da bei grösseren Mengen regelmässig die Röhren platzen. Die Röhren öffnen sich unter grossem Druck, und selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entweicht. Die Röhren waren mit Krystallen erfüllt, genau wie sich Conhydrin und Pseudoconhydrin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff verhält. Man konnte neben kleinen, aus verwachsenen Nadeln bestehenden Krystallen grosse, glänzende, gut ausgebildete, würfelförmige Krystalle erkennen, die nach Zufügung von Wasser unter Phosphorwasserstoffentwicklung zerfielen. Man wird sie daher als Phosphoniumjodid ansehen müssen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt, in kochendem Wasser gelöst und vom Phosphor abfiltrirt. Beim Erkalten fällt der erste Theil ölig aus, der aber bald krystallinisch erstarrt, worauf der übrige Theil in warzenartig verwachsenen Nadeln auskrystallisirt. Die Mutterlauge davon, eingedampft und mit Wasser versetzt, scheidet noch einen geringen Theil krystallinisch ab. Die davon filtrirte Mutterlauge enthält noch eine bedeutende Menge eines Jodhydrates in Lösung, das beim Concentriren und Verdünnen mit Wasser keine Krystalle mehr absetzt, also leichter löslich ist. Dampft man aber die Lösung sehr stark ein und lässt sie erkalten, so krystallisirt das Jodhydrat in Form loser, eigenartig verbogener Nadeln aus, die leichter löslich sind als die warzenartig verwachsenen Nadeln. In Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit und ihrer verschiedenen Krystallform wurde vermuthet, dass beide Salze den beiden racemischen Formen der Jodbase, die ja ebenso wie das Alkin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, entsprechen. Die Schmelzpunkte liegen sehr nahe an einander. Das schwerer lösliche schmilzt bei 163°, das leichter lösliche bei 161°. Analysirt wurde eine aus Wasser zwei Mal umkrystallisirte, schwach gelbe, an der Luft getrocknete Substanzprobe.

0.2807 g Sbst.: 0.2584 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₈H₁₆JN.HJ. Ber. C 25.13, H 4.77.

Gef. » 25.10, » 4.55.

Beim Uebersättigen der wässrigen Lösungen mit Kaliumcarbonat schieden sich die Basen als schwere, schwach gelbliche Oele am Boden aus. Sie sind in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Die salzsaure Lösung giebt mit Goldchlorid einen dunkelrothen, öligen Niederschlag, der in Alkohol leicht löslich ist, doch nicht krystallisirt erhalten wurde. Platinsalz und Pikrat konnten ebensowenig erhalten werden. Die Base bläut Lakmus stark und zeigt einen unangenehmen, nicht mehr piperidinartigen Geruch.

Verarbeitung der gewonnenen Jodhydrate auf jodwasserstoffärmere, coniceinartige Basen.

Die beiden gewonnenen Jodhydrate wurden getrennt mit viel concentrirter Natronlange im geschlossenen Rohr 30 Stunden auf 100° erhitzt — eine Methode, welche von Hofmann¹⁾, später von Lellmann²⁾ beim Jodconiin angewendet wurde und zum ε-Conicein führte.

Anfangs schied sich die freie Base in beiden Röhren als Oel am Boden aus. Nach einstündigem Erhitzen hatte sich das schwere Jodid in eine leicht bewegliche, obenauf schwimmende Oelschicht verwandelt. Nach 30-stündigem Erhitzen wurden die Basen mit Wasserdampf destillirt. Sie sind sehr leicht flüchtig, stark basisch und riechen coniinartig. Das Destillat wurde mit Salzsäure schwach sauer gemacht und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wurden die Basen mit Kali abgeschieden, mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kali und nachträglich mit metallischem, blankem Kalium getrocknet. Nach Verdunstung des Aethers wurden die Basen fractionirt destillirt.

Die Base I aus dem schwerer löslichen Jodhydrat hatte einen sehr geringen Vorlauf; das Quecksilber stieg bald auf 150° und blieb der Hauptmenge nach constant bis 154°. Dann stieg es auf 158°, wo nur wenig überging.

Bei Base II aus dem leichter löslichen Jodhydrat stieg das Quecksilber sofort auf 156°, blieb der Hauptmenge nach bei 158—163° constant und stieg dann allmählich auf 175°.

Base I, $C_8H_{15}N$, aus dem schwerer löslichen Jodhydrat.

Die Base ist farblos, leicht flüssig, stark basisch, giebt mit Salzsäure starke Nebelbildung. Sie ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem, denn die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Die

¹⁾ Hofmann, diese Berichte 9, 105 [1885].

²⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. 259, 200.

Base ist tertiär, da sie nur ein Molekül CH_3J und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ anlagert und, da sie in schwefelsaurer Lösung mit Permanganatlösung ($1/100$ -n.) keine Entfärbung giebt, auch ungesättigt. Nach wiederholter Fractionirung sott die Hauptmenge bei 151—153°.

0.1595 g Subst.: 0.4473 g CO_2 , 0.1706 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 76.80, H 12.00.

Gef. » 76.58, » 11.89.

Diese Base zeigt in ihrem Siedepunkt, ihrem tertiären Charakter und in ihren Salzen die auffallendste Aehnlichkeit mit dem von Hofmann und Lellmann aus dem Jodconiin gewonnenen ϵ -Conicein. Der Siedepunkt dieser Base ist 151—152°; sie ist ebenfalls tertiär und gesättigt.

Das salzsaure Salz der Base kann man durch vollständiges Eindampfen der Lösung krystallisirt erhalten, und zwar in Nadeln, die äusserst leicht zerfliessen. Auch das salzsaure Salz des ϵ -Coniceins krystallisirt in Nadeln und zerfliesst in kurzer Zeit.

Das Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$, erhält man aus der alkoholischen Lösung durch Zugabe von Pikrinsäurelösung als fein krystallisirten Niederschlag. Es ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, dagegen leicht in warmem, und krystallisirt beim Erkalten in langen, parallel verwachsenen Nadeln aus. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 221—222°. Auch das Pikrat des ϵ -Coniceins krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 223—224° unter Zersetzung.

0.1862 g Subst.: 0.3215 g CO_2 , 0.0917 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$. Ber. C 47.46, H 5.10.

Gef. » 47.06, » 5.47.

Das Goldchloriddoppelsalz erhält man durch Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung als eigelben, flockigen Niederschlag. In heissem Wasser löst es sich klar und krystallisirt in federförmig verwachsenen Nadeln aus. In Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether. Es kann ohne Zersetzung umkrystallisirt und bei 100° getrocknet werden. Es schmilzt unter vorhergehendem Sintern bei 172—173° ohne sichtbare Zersetzung.

0.1450 g Subst.: 0.0618 g Au. — 0.1716 g Subst.: 0.0724 g Au.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. Au 42.4. Gef. Au 42.6, 42.23.

Auch das Goldsalz des ϵ -Conicein krystallisirt in Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind und bei 178° ohne Zersetzung schmelzen. Es lässt sich ebenfalls ohne Zersetzung bei 100° trocknen.

Das Platinsalz ist ebenso wie das des ϵ -Coniceins äusserst leicht löslich und wurde nicht näher untersucht.

Jodmethylat, $C_8H_{15}N.CH_3J$. Um den secundären oder tertiären Charakter der Base festzustellen, wurde Jodmethyl angelagert. Die Base wurde mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl 1 : 1 versetzt, wobei ganz schwache Erwärmung eintrat. Beim directen Zusammenbringen bildet sich sofort ein krystallisirtes Ammoniumjodid. Die absolut-alkoholische Lösung wurde $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann mit trockenem Aether gefällt. Das Product bildet ein krystallinisches, weisses Pulver, das sich beim Absaugen schwach gelb färbt. Es lässt sich nicht ohne Zersetzung bei 100° trocknen und schmilzt bei $185-186^{\circ}$. In Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich.

0.1113 g Sbst. (über concentrirter Schwefelsäure getrocknet): 0.1623 g CO_2 , 0.0720 g H_2O .

$C_8H_{15}N.CH_3J$. Ber. C 40.4, H 6.74.

Gef. » 39.8, » 7.08.

Die Differenz von 0.6 pCt. Kohlenstoff dürfte auf einen geringen Gehalt an Feuchtigkeit zurückzuführen sein, da sich das Salz schwer trocknen lässt.

Mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, bildet sich das stark basische Ammoniumhydrat.

Da das Jodmethylat nicht besonders zur Analyse geeignet erschien, wurde zur sicheren Feststellung des tertiären Charakters der Base noch das Jodäthylat dargestellt.

Das Jodäthylat erhält man durch Kochen der entsprechenden Mengen alkoholischer Jodäthyllösung und Base am Rückflusskühler. Das Product ist in Alkohol äusserst leicht löslich und wird durch trocknen Aether als voluminöse, farblose Krystallmasse gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren schmolz es bei $176-177^{\circ}$. Es färbt sich nicht so leicht gelb und ist leichter trocken zu erhalten.

0.1354 g Sbst.: 0.2128 g CO_2 , 0.0878g H_2O .

$C_8H_{15}N.C_2H_5J$. Ber. C 42.68, H 7.11.

Gef. » 42.80. » 7.20.

Die Formel $C_8H_{15}N(C_2H_5)_2J$ verlangt 46.45 pCt. Kohlenstoff und 8.06 pCt. Wasserstoff.

Es ist also auch durch dieses Salz der tertiäre Charakter der Base bewiesen. Das Jodäthylat liefert beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd das stark basische Ammoniumhydrat.

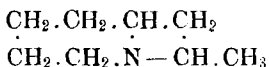
Die salzsaure Lösung desselben giebt mit Platinchlorid in concentrirter Lösung schöne, gitterförmig angeordnete Nadeln eines Platinsalzes. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether.

Schmelzpunkt, eigentlich Zersetzungspunkt, ist 198—200°.

0.2187 g Sbst.: 0.0592 g Pt.

$(C_8H_{15}N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 27.21. Gef. Pt 27.07.

Die Base muss, da sie nur ein Molekül $C_2H_5.J$ addirt, tertiär sein. Da sie mit Permanganat ($1/100$ -n.) in schwefelsaurer Lösung keine Entfärbung giebt, muss sie auch gesättigt sein. Es bleibt daher nur folgende Constitution übrig:



Diese Folgerung stimmt auch mit der Ansicht Lellmann's überein, welcher im ϵ -Conicein einen zweiten durch die Propylgruppe vermittelten Ring annimmt.

Base II, $C_8H_{15}N$, aus dem leichter löslichen Jodhydrat.

Diese aus dem leichter löslichen Jodhydrat abgeschiedene Base wurde immer in geringerer Menge erhalten und konnte nicht so eingehend untersucht werden. Vor allem reichte die Menge nicht aus, um den secundären oder tertiären Charakter der Base zu bestimmen. Die genauere Untersuchung wird noch durchgeführt.

Die Base siedet bei 158—161° und zeigt somit einen um 8° höheren Siedepunkt als die aus dem schwerer löslichen Jodhydrat gewonnene, bei 150—153° siedende Base. Sie ist ebenso wie die andere Base in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Sie wirkt sehr stark bläuend auf Lakmus und ist äusserst leicht flüchtig: sie riecht coniinartig. Mit Salzsäure starke Nebelbildung. Das salzsaure Salz ist ebenfalls sehr leicht zerfliesslich und wird beim vollständigen Eindampfen in Form farbloser Nadeln erhalten. Es eignet sich nicht gut zur Analyse.

Das Goldchloriddoppelsalz, $C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$, erhält man aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von Goldchlorid anfänglich als Trübung, die sich aber bald unter Abscheidung eigelber Flocken klärt. Beim Erwärmen löst es sich klar und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, verwachsenen Nadeln, die nicht so schön und gross sind wie bei dem Goldsalz aus Base I. Es ist in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Beim Trocknen bei 100° scheint es sich zu zersetzen, denn es sintert zusammen und färbt sich dunkler. Es schmilzt bei 183—184° nach vorherigem Sintern, während das Goldsalz der Base I bei 172—173° schmilzt.

0.2434 g Sbst.: 0.4040 g Au.

$(C_8H_{15}N.HCl)AuCl_3$. Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.23.

Das Goldsalz des α -Coniceins krystallisirt in Nadeln, die sich nicht ohne Zersetzung bei 100° trocknen lassen. Schmp. 190—192°.

Das Pikrat, $C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, erhält man durch Zusatz von Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung der Base als Krystallbrei; abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet es stark glänzende Lamellen, die ganz anders aussehen wie die wenig glänzenden Nadeln des Pikrats der niedriger siedenden Base. In heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Wasser und Aether schwer löslich. Schmp. 222° unter Zersetzung. Das Pikrat des α -Coniceins krystallisirt ganz analog und schmilzt bei 223° unter Zersetzung.

0.1240 g Sbst.: 0.2165 g CO_2 , 0.0601 g H_2O .

$C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. C 47.46, H 5.10.

Gef. » 47.61, » 5.38.

Zu einer weiteren Untersuchung reichte die geringe Menge nicht aus. Es ist aber, sowohl der Entstehung nach, wie durch die Aehnlichkeit der Salze mit denen der ersten Base zu vermuthen, dass sie die zweite Racemform des Coniceins darstellt, also nur stereoisomer mit der anderen Base ist. Ich betrachte sie als die inactive Form des α -Coniceins und identisch mit dem durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Pipecolylmethylalkin erhaltenen Conicein, da sie in allen oben angeführten Eigenschaften mit denen des Letzteren übereinstimmt.

Abspaltung von Wasser aus Conhydrin und α -Pipecolylmethylalkin durch rauchende Salzsäure.

Das Conhydrin liefert bei directer Entziehung von Wasser durch rauchende Salzsäure eine andere tertiäre Base, als wenn zuerst Hydroxyl durch Jod ersetzt und dann Jodwasserstoff abgespalten wird. Diese auffallende Erscheinung, welche Hofmann entgangen war, da er durch die Aehnlichkeit der Pikrate beider Basen diese selbst für identisch hielt, wurde von Lellmann gefunden. Es war nun interessant, feststellen zu können, dass sich das Pipecolylmethylalkin bei directer Entziehung von Wasser ganz genau wie Conhydrin verhält, und dass die entstandenen Producte in ihren Eigenschaften solche Aehnlichkeit zeigten, dass man sie chemisch als identisch bezeichnen muss.

Es wurde in beiden Fällen nach Hofmann's Angaben gearbeitet. 25 g Alkamin und 23 g Conhydrin¹⁾ wurden mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr durch 4—5 Stunden auf 200° erhitzt. Man darf höchstens 20 g der Mischung in ein Rohr nehmen, da dieselben sonst platzen. Nach dem Erkalten war kein

¹⁾ Das verwendete Conhydrin war von E. Merck in Darmstadt bezogen und zeigte den für Conhydrin angegebenen Schmelzpunkt 117 — 118° und den vollständig constanten Siedepunkt 122 — 123° (uncorr.).

Druck in der Röhre, doch hatten sich bei beiden Substanzen dunkelbraune, harzartige Flocken eines geringen Zersetzungsproductes abgeschieden. Die verdünnten Lösungen zeigten geringen Geruch nach Petroleum. Die Basen wurden mit Natronlauge abgeschieden und mit Wasserdampf destillirt. Sie sind äusserst leicht flüchtig, riechen coninartig und schwimmen als schwer lösliche, farblose Oele auf dem Destillat. Man macht dasselbe stark alkalisch und schüttelt mit alkoholfreiem Aether aus. Die ätherische Lösung trocknet man mit geschmolzenem Kali und zum Schluss noch mit metallischem Kalium. Nach Verdunsten des Aethers wurden die Basen fractionirt destillirt. Bei der activen Base stieg das Quecksilber sogleich auf 158°; die Hauptmenge sott bei 160—168° und ein geringer Theil bis 175°; genau so verhielt sich die andere Base; das Quecksilber stieg allmählich von 156° auf 173°, wobei die Hauptmenge bei 160—169° überging.

Als ungefähr $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge abdestillirt war, wurde plötzlich in beiden Kölbchen der anfangs leicht flüssige Rest dicker und destillirte nicht mehr ab.

Nach dem Erkalten schieden sich in beiden Rückständen farblose Nadeln aus, die ein salzsaures Conicein vorstellen, das durch intramolekulare Umwandlung der intermediär entstandenen Chlorbase gebildet wird.

Dieselbe Beobachtung wurde auch von Hofmann¹⁾ bei der Darstellung des «Coniceins gemacht. Er deutete jedoch diese Erscheinung falsch, denn er schreibt: »Durch Uebersättigen der salzsauren Flüssigkeit mit einem Alkali wurden die Basen in Freiheit gesetzt und konnten als ölige Schicht abgehoben werden. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit blieb aber stets eine kleine Menge salzsaures Salz zurück, welches in dem Oel aufgelöst war. Man fand es daher zweckmässiger, die Basen zunächst mit Wasserdampf überzutreiben.« Es ist wohl kaum anzunehmen, dass nach dem Uebersättigen der salzsauren Lösung mit Kali noch salzsaures Salz in Lösung sein sollte. Bei obigen Versuchen fällt diese Annahme überhaupt weg, da die Basen mit Wasserdampf destillirt waren, daher salzsaures Salz nicht vorhanden sein konnte. Da aber, wie früher gezeigt wurde, diese Halogenbasen mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig sind und auch eine gewisse Beständigkeit gegen Alkali zeigen, ist die Umwandlung in das salzsaure Salz einzig auf einen Gehalt der Coniceine an Chlorbase zurückzuführen. Die Umwandlung erfolgt nach folgender Gleichung:



¹⁾ Hofmann, diese Berichte 18, 9 [1885].

Die Analyse stimmte auf die Formel des salzsauren Salzes, doch sollen die Eigenschaften dieser Basen in einer späteren Mittheilung gegeben werden.

Als die bereits destillirten Basen nochmals destillirt wurden, zeigte sich dieselbe Erscheinung wieder, nur war jetzt die Menge eine viel geringere. Aber auch diese Basen waren noch nicht frei von der chlorhaltigen Base, wie die Analyse der inactiven Base ergab:

0.2518 g Sbst.: 0.6814 g CO₂, 0.2747 g H₂O.

C₈H₁₅N. Ber. C 76.80, H 12.00.

Gef. » 73.80, » 12.12.

Hofmann hat nachgewiesen, dass bei der Abspaltung von Wasser aus Conhydrin ein Gemisch von α -Coniceïn und einer secundären Base, dem β -Coniceïn, entsteht, welche leicht durch ihre Pikrate oder Quecksilbersalze getrennt werden können. Ich benutzte beide Methoden zur Trennung und fand, dass die Pikratmethode die bessere ist, da die verschiedene Löslichkeit der Pikrate beider Basen in Aether eine gute Trennung ermöglicht. Genau so verhielt sich das aus dem Alkamin erhaltene Basengemisch.

Beide geben mit ätherischer Pikrinsäure einen Krystallbrei, der, abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in schönen Blättchen gewonnen wurde, welche äusserlich nicht zu unterscheiden sind. Durch Eindampfen der ätherischen Mutterlängen erhält man ein braungelbes, öliges Pikrat, in welchem nach einiger Zeit noch geringe Mengen des festen Salzes auskrystallisiren. Durch Alkohol kann man sie leicht trennen. Die in dem öligen Pikrat enthaltene Base ist zum grossen Theil β -Coniceïn, doch sind noch andere Beimengungen enthalten. Ueber diese Basen soll in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ändert sich der Schmelzpunkt, der bei der activen Base zu 223—224° (Hofmann 224°), der inactiven zu 222—223° gefunden wurde, nicht mehr. Die Pikrate zerlegt man durch Salzsäure und filtrirt die zum grössten Theil ausgeschiedene Pikrinsäure ab. Erst dann scheidet man die Basen mit Natron ab und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung trocknete man durch geschmolzenes Kali und nachher mit metallischem, blankem Kalium.

Nach Verdunsten des Aethers wurden die Basen fractionirt destillirt. Die active Base sott bei 154—158° und die inactive Base bei 155—159°. Die Analysen ergaben einen um annähernd 1 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Da bereits Hofmann die Wahrnehmung gemacht hatte, dass sich das α -Coniceïn sehr schwer trocken lässt, wurden die Basen nunmehr direct mit metallischem Kalium im

geschlossenen Rohr bei 100° getrocknet. Der Siedepunkt war dann 157—159°, und die Analysen ergaben stimmende Zahlen. Hofmann giebt den Siedepunkt des α -Coniceins zu 158° an.

Actives α -Conicein, $C_8H_{15}N$.

Diese Base, welche bereits Hofmann eingehend beschrieben hat, habe ich dargestellt, um dieselbe einerseits aus eigener Anschauung kennen zu lernen, andererseits um die Schmelzpunkte ihrer Salze, die in Hofmann's Bericht fehlen, zu bestimmen und sie mit denen der anderen Base vergleichen zu können. Die Base siedet, wie bereits angegeben, bei 157—159°. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, doch leichter als in warmem, da sich eine kalte Lösung beim Erwärmen trübt. Sie ist ausserordentlich leicht flüchtig und riecht coniinartig. Das spec. Gewicht wurde zu $d_4^{15.5} = 0.891$ gefunden. Hofmann $d_4^{15} = 0.893$. In Bezug auf optische Activität hatte Hofmann die Base nicht untersucht. Ich fand, dass dieselbe die Polarisationssebene nach rechts ablenkt, und zwar wurde die Drehung in einer absolut-alkoholischen Lösung bestimmt.

0.4143 g Sbst. in 25 ccm Alkohol bei 15°.

α im 2 dm-Rohr = + 0.612°. Daraus $[\alpha]_D = + 13.4$.

Die Base ist tertiär und gesättigt.

0.1404 g Sbst.: 0.3945 g CO_2 , 0.1554 g H_2O .

$C_8H_{15}N$. Ber. C 76.80, H 12.00.

Gef. » 76.63, » 12.29.

Das salzsaure Salz der Base ist äusserst leicht zerfliesslich und kann nur durch vollständiges Eindampfen in Nadeln erhalten werden. Das Pikrat wurde bereits beschrieben.

Das Goldchloriddoppelsalz erhält man durch Zugabe von Goldchlorid zur salzsauren Lösung als flockigen, eigelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen glatt löst und beim Erkalten in verwachsenen Nadeln auskrystallisirt. Es ist in Alkohol viel leichter löslich als in Wasser. Es kann nicht bei 100° getrocknet werden, da es sich zersetzt. Bezüglich des Schmelzpunktes ist dasselbe zu erwähnen, was Lellmann angiebt; das Salz zeigt schon von 170° an Tröpfchenbildung und schmilzt unter vorangehendem Sintern bei 190—191°. Nach Lellmann 190—196°.

0.4415 g Sbst.: 0.1874 g Au.

$C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.44.

Das Quecksilbersalz erhält man durch Zugabe von viel Quecksilberchlorid zu der salzsauren Lösung in Form stark flimmernder

Krystalle, die ein hohes, spezifisches Gewicht besitzen. Es ist in Wasser schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren. In Alkohol ist es leichter löslich als in Wasser. Schmp. 220—221° unter Zersetzung und vorangehender starker Bräunung.

0.3410 g Sbst.: 0.0666 g CO₂, 0.0335 g H₂O.

C₈H₁₅N.HCl.6 HgCl₂. Ber. C 5.37, H 0.90.

Gef. » 5.32, » 1.08.

Das Jodäthylat der Base erhält man durch Kochen der berechneten Mengen von Base und Jodäthyl in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Die alkoholische Lösung versetzt man mit trockenem Aether, wodurch das Salz als weisse Krystallmasse ausfällt. Man saugt ab und trocknet über concentrirter Schwefelsäure, da es sich bei 100° leicht zersetzt. Es ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Es schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 170—171°.

0.1815 g Sbst.: 0.2845 g CO₂, 0.1203 g H₂O.

C₈H₁₅N.C₂H₅J. Ber. C 42.68, H 7.11.

Gef. » 42.76, » 7.36.

Durch Kochen der wässrigen Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberchlorid gewinnt man das entsprechende Chlorid. Durch Eindampfen des farblosen Filtrates und Zugabe von Platinchlorid erhält man das Platinsalz in kleinen, stark flimmernden Kryställchen. Man kann aus kochendem Wasser umkrystallisiren. Es ist in Alkohol schwerer löslich als in Wasser. Es schmilzt erst, nachdem es sich zersetzt hat. Der Zersetzungspunkt liegt bei 208—210°.

0.1734 g Sbst.: 0.0471 g Pt.

(C₈H₁₅N.C₂H₅Cl)₂PtCl₄. Ber. Pt 27.21. Gef. Pt 27.16.

Conicein aus dem Alkamin.

Die aus dem α -Pipecolylmethylalkin gewonnene Base ist mit der eben beschriebenen so ähnlich, dass man sie als die inactive Form derselben ansehen muss. Der Siedepunkt ist wie der der anderen Base 156—159°.

Sie zeigt dieselbe Erscheinung, in kaltem Wasser leichter löslich zu sein als in warmem. Sie ist ebenso leicht flüchtig und riecht coniinartig. Das spezifische Gewicht wurde zu $d_4^{15.5} = 0.890$ gefunden, das der activen zu 0.891. Sie ist ebenfalls tertiär und gesättigt.

0.1313 g Sbst.: 0.3680 g CO₂, 0.1420 g H₂O.

C₈H₁₅N. Ber. C 76.80, H 12.00.

Gef. » 76.44, » 12.02.

Das salzsaure Salz ist ebenso leicht zerfliesslich wie das der activen Base.

Das Pikrat wurde bereits erwähnt; es krystallisirt aus heissem Alkohol in prachtvollen, glänzenden Lamellen und kann von dem des activen Coniceïns nicht unterschieden werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 222–223°; das active ebenfalls unter Zersetzung bei 223–224°.

0.2099 g Subst.: 27.6 ccm N (14°, 768 mm).

$C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 15.81. Gef. N 15.63.

Genau dieselbe Aehnlichkeit zeigen die Goldsalze. Durch Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung erhält man einen eigelben, flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen glatt löst und beim Erkalten in kleinen, verwachsenen Nadeln krystallisirt. Sie sind kleiner ausgebildet als die des activen Salzes und zersetzen sich ebenfalls beim Trocknen bei 100°. Es schmilzt bei 184–185° unter Zersetzung. Das active Salz schmilzt bei 190–191° unter Zersetzung.

0.0871 g Subst.: 0.0367 g Au. — 0.6532 g Subst.: 0.2760 g Au.

$C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.14, 42.26.

Das Quecksilbersalz erhält man durch Zugabe von viel Quecksilberchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als schweren, krystallisirten Niederschlag. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und lässt sich unverändert aus heissem Wasser umkrystallisiren. Es bildet dann stark flimmernde, kleine Krystalle. Es ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser. Es schmilzt unter Zersetzung und vorangehender starker Bräunung bei 219–221° nicht scharf und gleicht vollständig dem Salze der activen Base, das bei 220–221° schmilzt. Die Zusammensetzung ist dieselbe.

0.4585 g Subst.: 0.0920 g CO_2 , 0.0430 g H_2O .

$C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$. Ber. C 5.37, H 1.04.

Gef. » 5.47, » 0.90.

Um das Jodäthylat der Base zu erhalten, kocht man die alkoholische Lösung mit der entsprechenden Menge Jodäthyl am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wird mit trockenem Aether versetzt, wodurch das Jodäthylat als schneeweisse Krystallmasse ausfällt. Man saugt ab und trocknet im Vacuum. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser und schmilzt bei 168–169°; das Jodäthylat aus dem activen Coniceïn verflüssigt sich bei 170–171°.

0.1883 g Subst.: 0.2968 g CO_2 , 0.1245 g H_2O .

$C_8H_{15}N \cdot C_2H_5J$. Ber. C 42.68, H 7.11.

Gef. » 42.88, » 7.34.

Mit feuchtem Silberoxyd gewinnt man die stark basische Ammoniumbase. Durch Kochen der wässrigen Lösung mit frisch gefälltem

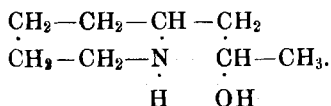
Silberchlorid erhält man das entsprechende Chlorid, das mit Platinchlorid bei geeigneter Concentration kleine, stark flimmernde Krystalle liefert. Sie sind den aus der activen Base gewonnenen sehr ähnlich, doch kleiner ausgebildet. Es zersetzt sich ebenfalls, bevor es schmilzt, und zwar liegt der Zersetzungspunkt bei derselben Temperatur wie bei dem activen Salz, 209—211°.

Es ist in Alkohol schwerer löslich als in Wasser.

0.2891 g Sbst.: 0.0785 g Pt.

(C₈H₁₅N.C₂H₅Cl)₂PtCl₄. Ber. Pt 27.21. Gef. Pt 27.15.

Da die Base tertiär und gesättigt ist, kommt ihr mithin dieselbe Constitution zu wie der aus dem Jodid des Pipecolylmethylalkins durch Abspaltung von Jodwasserstoff gewonnenen, um 8° niedriger siedenden Base:



Sie ist daher mit jener stereoisomer und als die zweite inactive, spaltbare Form der tertiären Base aufzufassen und, so weit die Untersuchung der aus dem leichter löslichen Jodhydrat gewonnenen, bei derselben Temperatur siedenden Base ergeben haben, mit dieser identisch. Sie ist aber auch als die inactive Form des von Hofmann aus dem Conhydrin durch Abspaltung von Wasser gewonnenen α -Conicein zu betrachten.

Die diesbezüglichen Versuche werden fortgesetzt.

University College, London.

285. E. Noelting: Ueber Farbstoffe der Naphtyl-diphenylmethan-, Dinaphtyl-phenylmethan- und Trinaphtyl-methan-Reihen.

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Die Farbabkömmlinge der Naphtyl-diphenyl-methanreihe sind durch die Patente 27032 und 27789 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bekannt geworden. In dem ersten derselben werden durch Condensation des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit α -Naphtylamin, Dimethyl- und Diäthyl-Naphtylamin Leukobasen dargestellt, welche