

wie aus Obigem hervorgeht, leicht aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1325 g Sbst.: 0.2815 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 719 mm).

C₂₀H₂₄O₆N₄. Ber. C 57.69, H 5.76, N 13.46.
Gef. » 57.88, » 5.79, » 13.34.

Die Untersuchung der vorstehenden Abkömmlinge des Phenylhydrazidoxalhydrazids und ihrer interessanten Spaltungsproducte wird fortgesetzt.

Meinem Privatassistenten: Hrn. Dr. Sautermeister danke ich für seine eifrige und unermüdliche, sachgemässe Hülfe.

363. F. W. Semmler: Notiz über einige flüssige Alkaloide.

(Eingegangen am 16. Juni 1904.)

Bei der Aufklärung der Constitution einer unter Wasserabspaltung erhaltenen Base C₁₀H₁₇NO¹⁾, welche Ketoneigenschaften zeigt, kamen zwei Möglichkeiten in Betracht, indem entweder ein gesättigtes Keto-Imin oder ein ungesättigtes Keto-Amin vorliegen konnte. Die chemischen Reactionen, so weit sie bisher ausgeführt wurden, lassen keine scharfe Entscheidung erkennen, da die Uebergänge in dieser Reihe häufig so allmähliche sind, dass sowohl event. ein bicyclisches gesättigtes System als auch ein monocyclisches ungesättigtes Molekül vorliegen kann. Allerdings sprechen die meisten Reactionen für ein bicyclisches Imin; ebenso war für mich entscheidend die Summe der physikalischen Constanten, wie der niedrige Siedepunkt und vor allem das Molekularbrechungsvermögen, welches mir so vorzügliche Dienste bei der Auffindung der olefinischen Terpene und Campherarten leistete, indem ich die zuerst von Brühl aufgefundenen und verwertheten epochemachenden Atomrefractionen und Incremente zu Grunde legte. Die Base C₁₀H₁₇NO zeigte das Molekularbrechungsvermögen 48.38; ein Keto-Imin ohne doppelte Bindung würde verlangen 47.86, dagegen ein Keto-Amin mit doppelter Bindung 49.41. Man erkennt, dass der Werth bedeutend mehr hinneigt zum bicyclischen Keto-Imin, zumal wenn man bedenkt, dass bei gewissen Ringsystemen (z. B. Tanaceton) ein Plus von ca. 0.5 vorhanden zu sein pflegt.

Um jedoch analoge Fälle zu prüfen und um zu erforschen, wie weit an natürlichen Alkaloiden Uebereinstimmung der gefundenen Molekularrefractionen mit den berechneten vorliegt, kurzum um die

¹⁾ Diese Berichte 37, 950, 2282 [1904].

Zuverlässigkeit der Methode auch für obige Base zu prüfen, habe ich das Molekularbrechungsvermögen für Coniin, Nicotin und Spartein bestimmt und verglichen; ich theile die Resultate mit, damit sie von Fachgenossen gegebenen Falls verwendet werden können.

Coniin, $C_8H_{17}N$.

Reines Coniin gab mir folgende Daten:

$D^{20} = 0.8440$; $n_D = 1.4505$; hieraus berechnet sich Molekularrefraction = 40.51; für Imin, $C_8H_{17}N$, berechnet sich = 40.52.

Brühl fand (Phys. Chem. 16, 218) $D^{20} = 0.8449$ und 0.8501; $n_D = 1.45119$ und 1.45254; die Daten stimmen also vollkommen genügend überein für ein cyclisch gesättigtes Imin.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$.

Ich fand für reines Nicotin 1.011 als D^{20} ; $n_D = 1.5270$ bei 20° ; dies ergibt eine Molekularrefraction von 49.2; für $C_{10}H_{14}N_2$ mit zwei doppelten Kohlenstoffbindungen im Pyridinring und tertiäre Base berechnet sich 49.2.

Ich habe in diesem Falle für tertiäres N-Atom den Werth Brühl's = 2.996 eingesetzt, für C.N:C im Pyridinring = 3.00, da nach meiner Meinung der Werth für ein derartiges N-Atom liegen muss zwischen einem tertiären N-Atom und Nitril-(C:N)-N-Atom; dieser Letztere ist von Brühl zu 3.056 bestimmt worden.

Brühl fand (l. c.) für Nicotin: $D_4^{20} = 1.0145$ und 1.0108, $n_D = 1.52392$ und 1.52862, also den meinigen gleichwerthige Zahlen.

Wir erkennen auch hier, dass die gefundene und berechnete Molekularrefraction übereinstimmen.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$.

Durch das Sulfat gereinigtes Sparteïn war absolut farblos; $D^{20} = 1.0199$; $n_D = 1.5291$; dies ergibt als Molekularrefraction 70.8, während sich für $C_{15}H_{26}N_2$, wenn wir keine doppelte Bindung und die beiden N-Atome als tertiär annehmen, wie sich aus den Arbeiten aller Forscher, die über diesen Gegenstand gearbeitet haben, ergibt (vergl. zuletzt Moureu und A. Valeur¹⁾, 70.8 berechnet. Es muss allerdings erwähnt werden, dass ein Piperideïn mit der Bindung C.N:C vorliegen könnte; in diesem Falle würden wir eine gleiche Molekularrefraction erhalten als bei einem tertiären Amin, N $\begin{matrix} C \\ C \\ C \end{matrix}$; läge dieser Fall aber im Sparteïn vor, dann müsste es sich auch redu-

¹⁾ Compt. rend. 137, 194.

ciren lassen. Nach den neuesten Forschungen der französischen Chemiker lässt sich Spartein aber nicht reduciren, auch nicht mit Natrium und Amylalkohol. Diese fanden als physikalische Daten $D^{20} = 1.0196$ und $n_D = 1.5293$, also obigen Daten ganz analoge Zahlen. Hieraus ergibt sich, dass im Spartein seiner Molekularrefraction nach keine doppelte Bindung vorkommen kann, dass zweifellos in dem Molekül vier Ringe vorhanden sind. Die Wahrscheinlichkeit von 4 Ringen im Sparteinmolekül betonten übrigens kürzlich Willstätter und Marx¹⁾, indem sie auf Grund des Verhaltens gegenüber Permanganat »in der Base einen Ring von aromatischem Charakter oder aber, was wahrscheinlicher ist, vier gesättigte Ringe« annehmen. Nach obiger Molekularrefraction ist aber ein aromatischer Ring ausgeschlossen.

Für mich war die Hauptsache bei diesen angestellten Versuchen, dass kein Alkaloïd eine höhere oder wesentlich niedrigere Molekularrefraction ergibt, als sich aus den Brühl'schen Zahlen berechnen lässt, dass also auch für meine künstliche Base $C_{10}H_{17}NO$ nach der Molekularrefraction die Constitution als Keto-Amin mit einer doppelten Bindung ausgeschlossen ist, zumal das Lupinin, $C_{10}H_{19}NO$, als Alkohol eine gleiche Bruttoformel wie der zu meiner Base zugehörige Alkohol hat, und nach Willstätter (l. c.) eventueller Zusammenhang zwischen Lupinin und Spartein besteht, da Letzteres identisch ist mit dem Lupinidin. Also liegt nach der Molekularrefraction auch in meiner Base $C_{10}H_{17}NO$ ein bicyclisches Molekül vor, wenn auch jedenfalls von anderer Constitution wie im Lupinin, da Letzteres die Alkoholgruppe in der Seitenkette hat.

Nur aus diesem Grunde habe ich die Molekularrefraction des Sparteins berechnet.

Greifswald im Juni 1904.

364. Rudolf Ditmar: Zur Chemie des Kautschuks und seiner Destillationsproducte.

(Eingegangen am 10. Juni 1904.)

Die Salpetersäurereaction²⁾ auf die verschiedensten Kautschuksorten scheint nicht nur eine spezifische Kautschukreaction zu sein; O. Wallach³⁾ beobachtete nämlich, dass das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vom Sdp. 274—275°, welches aus dem Cubebenöl, dem Patschouly-

¹⁾ Diese Berichte 37, 2351 [1904].

²⁾ Diese Berichte 35, 1401 [1902]; 35, 1948 [1902]; 35, 3265 [1902] und Sitzungsab. der kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien: Bd. CXIII. Abt. IIb, 4. Febr. 1904.

³⁾ O. Wallach, Ann. d. Chem. 2:38, 87 [1887].