

0.1192 g Sbst.: 0.1261 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1635 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

$[(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$. Ber. C 28.92, H 5.46, Pt 29.36.

Gef. » 28.80, » 5.37, » 29.24.

Aus den mitgetheilten Thatsachen folgt, dass die Base ein durch Zusammentritt mehrerer Reste $[\text{CH}_2]_6\text{NH}$ gebildetes Poly-Imin darstellt, und die einzige Frage, die in Bezug auf ihre Constitution noch zu lösen wäre, ist die nach ihrer Molekulargrösse. Leider haben uns die Eigenschaften der Derivate des Körpers bis jetzt ausser Stand gesetzt, auch diese Frage zu entscheiden. Es war uns unmöglich, unter den Producten der Behandlung des Körpers mit salpetriger Säure, mit Chloriden von Carbonsäuren, von Sulfosäuren u. s. w. auch nur ein einziges zu finden, welches in einigermaassen zur Molekulargewichtsbestimmung geeignetem Zustande hätte erhalten werden können. Am allergünstigsten verlief noch die Umsetzung mit α -Naphtoesäurechlorid; man erhält ein Oel, welches langsam zu einer harten Masse erstarrt, sich in Säuren und Alkalien nicht mehr löst und wohl wesentlich aus der Naphtoylverbindung der Base besteht. Indessen zeigte auch dieses Product keinen constanten Schmelzpunkt, gab bei der Analyse keine ganz stimmenden Werthe und liess sich nicht durch Umkrystallisiren in einen reineren Zustand überführen. Wenn also auch die Analogie mit den niederen Homologen die Base wahrscheinlich als ein Bis Hexamethylenimin erscheinen lässt, so muss es noch späteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Annahme exact zu beweisen.

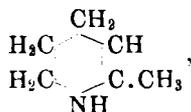
545. J. v. Braun und A. Steindorff:

Zur Kenntniss des γ -Coniceins. I.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Das typische, seit langer Zeit wohlbekannte Verhalten von secundären, sowohl offenen wie cyclischen, Basen gegen Reagentien, welche auf die Imidogruppe einwirken (salpetrige Säure, Chloride aromatischer Säuren u. s. w.), ist zum ersten Mal vor 9 Jahren durch äusserst interessante Versuche durchbrochen worden, welche von Lipp¹⁾ angestellt worden sind. Dieser Forscher beobachtete nämlich, dass das Tetrahydropicolin.

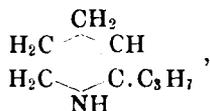


¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 173 [1896].

weder eine glatte Benzoylirung, noch eine glatte Nitrosirung zulässt, sondern dass diese beiden Vorgänge von einer Oeffnung des Ringes begleitet sind: mit Benzoylchlorid entsteht statt der cyclischen Benzoylverbindung das Benzoylaminoketon, $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_4.CO.CH_3$, mit salpetriger Säure wird neben der Nitrosoverbindung unter Stickstoffentwicklung der Acetobutylalkohol, $HO.[CH_2]_4.CO.CH_3$, gebildet. Einige Jahre später fand Wallach¹⁾, dass eine aus dem Methylheptenylamin von ihm erhaltene ungesättigte, cyclische, secundäre Base sich u. a. auch diesen Reagentien gegenüber abnorm verhält, indem sie bei der Benzoylirung eine um die Elemente des Wassers reichere Benzoylverbindung, bei der Nitrosirung ein offenes, ungesättigtes Keton liefert. Bei der Weiterführung der Versuche über tetrahydrierte Picoline wurden nun Lipp und Widmann in ganz neuer Zeit²⁾ zu der Annahme geführt, dass die leichte Oeffnung des Pipecolinringes im wesentlichen durch die zum Stickstoff benachbarte Aethylenbindung beeinflusst werde, eine Annahme, die vor allem durch die Beobachtung gestützt wird, dass das *N*-methylirte Tetrahydropicolin schon durch Wasser zum Methylaminobutylmethylketon, $CH_3.NH.[CH_2]_4.CO.CH_3$, hydrolysiert wird.

Wenn nun auch die Annahme, dass in der Gruppierung $N:C:C$ die Bindung zwischen N und C besonders leicht aufspaltbar sei, vorläufig noch nicht verallgemeinert werden darf (wir kommen auf diese Frage am Schluss unserer Mittheilung zurück), so scheint hier doch eine Regel vorzuliegen, die in verschiedenen Fällen zutrifft: sie erklärt, wie leicht einzusehen ist, das Verhalten der Wallach'schen Base³⁾, und sie rückt auch eine Reihe von Reactionen dem Verständniss näher, die wir im Laufe der letzten Monate bei einem Studium des γ -Coniceins aufgefunden haben.

Das γ -Conicein,



welches man bekanntlich sowohl direct aus der Schierlingspflanze isoliren, als auch synthetisch aus dem Coniin herstellen kann, schien nach den bisherigen Untersuchungen (A. W. Hofmann⁴⁾, Lellmann⁵⁾, Wolfenstein⁶⁾) sich im grossen Ganzen wie eine normale

¹⁾ Ann. d. Chem. 309, 28 [1899]; 319, 104 [1901].

²⁾ Diese Berichte 33, 2471 [1905].

³⁾ Vergl. die diesbezügliche Mittheilung auf S. 2803 in diesem Heft der Berichte.

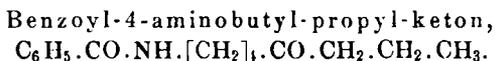
⁴⁾ Diese Berichte 18, 109 [1885].

⁵⁾ Diese Berichte 22, 1000 [1889].

⁶⁾ Diese Berichte 28, 302 [1895]; 29, 1956 [1896].

secundäre Base zu verhalten; nur in einer Beziehung, nämlich bei der erschöpfenden Methylierung, verhielt es sich anomal; diese von Hofmann studirte Reaction führt nämlich nicht, wie beim Piperidin oder Coniin, zu dem Ersatz des Imidwasserstoffs durch zwei Methylgruppen und ein Halogenatom, $[C_8H_{14}N(CH_3)_2.Cl]$, sondern es werden zugleich die Elemente des Methylalkohols aufgenommen $[C_8H_{14}.N(CH_3)_3(OH).Cl]$, und wenn man die so entstehende sauerstoffhaltige, quaternäre Verbindung in Form des Ammoniumhydroxyds destillirt, so resultirt nicht, wie bei den beiden erwähnten Iminen eine ungesättigte, tertiäre Base, sondern ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen Amins, $C_8H_{15}O.N(CH_3)_2$, und eines stickstofffreien, pfefferminzähnlich riechenden Körpers $C_8H_{14}O$ (neben Trimethylamin).

Die Beobachtungen, die wir bis jetzt über das γ -Conicein gemacht haben, zeigen nun, dass der Körper eine ebenso leichte Aufspaltbarkeit, wie das Lipp'sche Tetrahydropicolin aufweist, und diese Aufspaltbarkeit giebt nicht nur den Schlüssel zum Verständniss der so merkwürdig verlaufenden Methylierung des Coniceins, sondern erklärt auch einige andere, abnorm verlaufende Reactionen des Körpers. Wir möchten in dieser Mittheilung eingehender die bei der Acylierung des Coniceins gesammelten Beobachtungen beschreiben und anschließend hieran ganz kurz über das noch nicht zu Ende studirte Verhalten der Base gegen salpetrige Säure und gegen Benzaldehyd berichten. Die erste dieser Reactionen führt das Conicein in Derivate des 4-Aminobutylpropylketons, $NH_2.[CH_2]_1.CO.C_3H_7$, über, die sich zu mannigfachen weiteren Umsetzungen eignen; die salpetrige Säure verwandelt die Base in einen stickstofffreien Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_8H_{14}O$, und der Benzaldehyd vereinigt sich mit ihr glatt ohne Wasseraustritt¹⁾.



Als Ausgangsmaterial für die Benzoylierung und für die weiter unten beschriebenen Umsetzungen diente uns theils natürliches Conicein, welches uns in liebenswürdigster Weise von der Merck'schen Fabrik, der auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, überlassen wurde, theils synthetisch nach Hofmann aus Coniin dargestellte Base, theils endlich ein Präparat, welches wir nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren im Zustande absoluter Reinheit erhielten.

¹⁾ Die Einwirkung der Aldehyde auf Conicein wollen wir in Anbetracht der Lipp'schen Arbeiten, welche, einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Prof. Lipp zufolge, auch auf das Conicein ausgedehnt werden sollen, nicht weiter verfolgen.

Wird Conicein nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, so verwandelt es sich alsbald in einen festen, je nach der Reinheit des Coniceins, entweder farblosen oder schwach röthlich gefärbten Körper. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Zur Reinigung löst man sie in warmem Aether und lässt langsam unter Zusatz von Ligroin erkalten. Man erhält sie so in compacten, oft centimeterlangen, prismatischen Krystallen. Aus heissem Wasser, worin der Körper in der Wärme etwas löslich ist, erhält man ihn in feinen, weissen Nadeln. Wie die Analyse zeigt, besitzt der Körper die Zusammensetzung einer um die Elemente des Wassers reicheren Benzoyl-Coniceinverbindung.

0.1283 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.990 g H₂O. — 0.1364 g Sbst.: 7.1 ccm N (25^o, 747 mm).

C₈H₁₄N.CO.C₆H₅. Ber. C 78.24, H 8.29, N 6.11.

C₈H₁₄N.CO.C₆H₅ + H₂O. » » 72.82, » 8.56, » 5.60.

Gef. » 73.07, » 8.65, » 5.70.

Bei dem Versuch, die durch die Lipp'sche Untersuchung des Tetrahydropicolins wahrscheinlich gemachte Natur des Körpers als eines benzoylirten Aminoketons durch charakteristische Ketonreactionen nachzuweisen, stiessen wir anfangs auf Schwierigkeiten: setzt man den Körper in wässriger Suspension oder in methylalkoholischer Lösung mit Hydroxylamin um, so wird Letzteres zwar verbraucht, man erhält aber als Reactionsproduct nur ein zähes, auch nach wochenlangem Stehen nicht fest werdendes Oel; gleichfalls ölige Körper entstehen mit Semicarbazid und mit Phenylhydrazin; *p*-Nitrophenylhydrazin liefert ein rothgelbes Oel, welches zwar allmählich zu einer gelben, blättrigen Krystallmasse erstarrt, beim Umkrystallisiren jedoch verschmiert. Ein geeignetes Reagens zum Nachweis der Ketongruppe fanden wir schliesslich in dem Phenylsemicarbazid, C₆H₅.NH.CO.NH.NH₂. Wenn man das Benzoylirungsproduct des Coniceins in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung der gleichen Menge Phenylsemicarbazidchlorhydrat und dann mit Natriumacetat versetzt, so scheidet sich schnell ein compacter, weisser Niederschlag ab, welcher sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, schwer in Aether löst, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in analysenreiner, wenn auch amorpher Form erhalten wird. Schmp. 150^o.

0.1116 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 15.9 ccm N (22^o, 752 mm).

C₂₂H₂₃N₄O₂. Ber. C 69.14, H 7.42, N 14.73.

Gef. » 68.92, » 7.37, » 14.82.

Dass dem Keton die oben angegebene Strukturformel zukommt, folgt vor allem, wie weiter unten gezeigt wird, aus der Leichtigkeit, mit der es wieder in Conicein zurückverwandelt werden kann.

Anisoyl-4-aminobutyl-propyl-keton,
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

Ebenso wie mit Benzoylchlorid lässt sich Conicein auch mit Hülfe von anderen Säurechloriden in alkalisch-wässriger Suspension acyliren. Es lag uns daran, unsere Versuche nach dieser Richtung auszudehnen, um die bei der Benzoylverbindung nicht rein isolirbaren einfachsten Derivate des Ketons in fester, analysenreiner Form zu fassen. Wir griffen zuerst mit der Hoffnung auf einen guten Erfolg zum Chlorid der α -Naphthoësäure, konnten hier aber kein befriedigendes Resultat erzielen. Das Naphthoylderivat des Amidketons bildet sich zwar glatt, ist aber bei Zimmertemperatur flüssig, erstarrt erst bei andauernder, starker Abkühlung und bildet dieselben öligen Derivate mit Hydroxylamin und Semicarbazid wie das Benzoylaminoketon. Weit günstiger erwies sich die Anwendung von Anissäurechlorid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$. Unter denselben Bedingungen wie beim Benzoylchlorid bildet sich hier eine zunächst farblose, sich bald grünlich färbende Krystallmasse, welche sich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol löst, aber im Gegensatz zum Benzoylaminobutylpropylketon nicht nur äusserst schwer löslich in kaltem Aether ist, sondern auch von warmem Aether recht schwer aufgenommen wird. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Verbindung in Form eines schneeweissen Krystallpulvers vom Schmp. 80° , welches der Erwartung zufolge ein Molekül Wasser mehr als eine Anisoylverbindung des Coniceins enthält.

0.1182 g Sbst.: 0.2992 g CO_2 , 0.0895 g H_2O . — 0.1558 g Sbst.: 7.1 ccm N (19° , 753 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Ber. C 74.13, H 7.8, N 5.45.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. » » 69.31, » 8.3, » 5.05.

Gef. » 69.05, » 8.4, » 5.19.

Sowohl das Semicarbazon wie das Oxim des Ketons konnten in fester Form erhalten werden.

Das Semicarbazon fällt, wenn man das Keton mit Semicarbazidchlorhydrat in Alkohol unter Zusatz von Essigsäure umgesetzt hat, durch Wasser als Oel aus, welches sehr bald fest wird, sich leicht in Alkohol, schwer in Aether löst und zur Reinigung aus der alkoholischen Lösung entweder durch Wasser oder durch Aether gefällt werden kann. Es schmilzt bei 144° .

0.1248 g Sbst.: 0.2795 g CO_2 , 0.0890 g H_2O . — 0.1196 g Sbst.: 18.1 ccm N (22° , 745 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 61.07, H 7.78, N 16.76.

Gef. » 61.08, » 7.92, » 16.81.

Das Oxim ist in Aether noch schwerer löslich als das Anisoylaminoketon und kann dadurch leicht gereinigt werden, dass man das Product der Umsetzung des Ketons mit Hydroxylamin mit Aether auskocht und das nicht in Lösung Gegangene aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in weissen Blättchen vom Schmp. 123°.

0.1473 g Sbst.: 13 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{16}H_{25}O_3N_2$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.83.

Conicein aus Benzoyl-4-aminobutyl-propyl-keton.

Wird das Benzoyl-(oder Anisoyl-)aminoketon mit etwa der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 120° erhitzt, so resultirt eine von ausgeschiedener Benzoësäure durchsetzte, in der Regel braun gefärbte Lösung, welche ein salzsaures Salz enthält. Das beim Eindampfen der Flüssigkeit zurückbleibende, hygroskopische Salz ist zwar bräunlich gefärbt, es zeigt aber auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade keine Spur der für das Conicein so charakteristischen Grünfärbung, die beim Stehen in Roth übergeht. Aus diesem Grunde hofften wir ursprünglich, es mit dem Salz des der Benzoylverbindung zu Grunde liegenden Aminoketons, $HCl.NH_2.[CH_2]_3.CO.C_3H_7$, zu thun haben; die Untersuchung des Platin- und Gold-Doppelsalzes überzeugte uns indessen bald, dass hier lediglich salzsaures Conicein vorlag.

Setzt man zu der Lösung Goldchlorid, filtrirt die durch den ersten Tropfen erzeugte, etwas harzige Fällung ab und fährt mit dem Zusatz von Goldchlorid fort, so fällt, genau wie beim Conicein, ein gelbes Oel aus, das sehr schnell zu gelben Krystallen erstarrt. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt (69–70°) und die spielend leichte Löslichkeit des Conicein-Golddoppelsalzes in Alkohol.

0.2132 g Sbst.: 0.0905 g Au.

$C_8H_{17}ON.HCl.AuCl_3$. Ber. Ber. Au 40.78.

$C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 42.37. Gef. Au 42.44.

Das Platinsalz ist in Wasser, namentlich in warmem, spielend leicht löslich und fällt nur aus sehr concentrirter Lösung aus. Beim langsamen Erhitzen im Capillarrohr fängt es an, sich bei ca. 160° zu schwärzen und zersetzt sich bei steigender Temperatur allmählich ganz; bei sehr schnellem Erhitzen schmilzt es unter Aufschäumen bei 195°. Genau dieselbe Eigenthümlichkeit zeigte auch das aus reinem Conicein dargestellte Platindoppelsalz.

0.1745 g Sbst.: 0.0521 g Pt.

$(C_8H_{17}ON.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.01.

$(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.76. Gef. Pt 29.85.

Für das Nichtauftreten der Färbung bei unserem Chlorhydrat fanden wir alsbald eine überraschende Erklärung, als wir zur Untersuchung des in dem Salz enthaltenen Coniceïns übergingen.

Wird die saure Lösung mit Alkali übersättigt und die abgeschiedene, braun gefärbte Base mit Wasserdampf destillirt, so verflüchtigt sich der grösste Theil, während im Rückstand ein braunes, zähes Harz zurückbleibt, dessen Menge meist ca. 20 pCt. des Destillats ausmacht. Die überdestillirte, farblose Base wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über Kaliumhydroxyd getrocknet. Sie enthält reines Coniceïn, denn sie liefert (nach dem Verdunsten des Aethers) dasselbe Platin- und Gold-Salz und giebt mit ätherischer Pikrinsäure das bereits von Wolfenstein¹⁾ beschriebene, in kaltem Alkohol nicht ganz leicht lösliche, daraus in derben, langen, prismatischen Krystallen anschliessende Coniceïn-Pikrat vom Schmp. 72—73° (Wolfenstein 62°).

0.1160 g Sbst.: 16.6 ccm N (23°, 752 mm).

$C_8H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 15.8. Gef. N 15.95.

Wird die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Base noch über metallischem Natrium getrocknet und dann fractionirt, so geht sie unter 14 mm Druck einheitlich bei 64—65°, unter 752 mm (Thermometer i. D.) constant bei 173—174°, entsprechend der früheren Angabe von Hofmann, über, zeigt keine Spur von optischer Activität und färbt sich an der Luft in der bekannten Weise allmählich braun. Die Analyse ergab:

0.1166 g Sbst.: 0.3298 g CO₂, 0.1280 g H₂O.

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

Gef. > 77.14, » 12.20.

Was nun die Färbung der Salze anbelangt, so stellten wir zunächst fest, dass die Angaben der früheren Beobachter insofern ganz richtig sind, als die durch Destillation bei gewöhnlichem Druck rectificirte Base, wenn man sie in Salzsäure löst und die Lösung auf dem Wasserbade eindunstet, in schönster Weise immer die erwähnte Grün-Roth Färbung zeigt. Dagegen kommt diese Eigenschaft dem Coniceïn, wenn man es lediglich im Vacuum rectificirt hat, nur im schwachen Grade zu, und nur mit Wasserdampf übergetriebenes Coniceïn (aus der Benzoylverbindung) zeigt sie überhaupt nicht. Man kann das schneeweisse, salzsaure Salz Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmen, ohne dass die geringste Färbung auftritt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man nach Hofmann aus Coniïn mit Brom und Natronlauge Coniceïn darstellt. Das mit Wasserdampf aus der alka-

¹⁾ loc. cit.

lischen Flüssigkeit abgetriebene Amin zeigt sie kaum, das durch Destillation gereinigte dagegen in sehr schöner Weise.

Wodurch nun die geschilderten Erscheinungen hervorgerufen werden, lässt sich schwer sagen. Am nächsten liegt die Annahme, dass bei der Destillation des Coniceins eine molekulare Veränderung (Verschiebung der Doppelbindung, oder wie beim Wolfenstein'schen Tetrahydropyridin ¹⁾ Polymerisirung) erfolgt, durch welche erst die erwähnte, dem reinen Imin nicht zukommende Eigenschaft erzeugt wird. Diese Veränderung kann aber nur eine minimale sein, da ja, wie wir gezeigt haben, Unterschiede zwischen den Salzen des destillirten und nicht destillirten Coniceins sich nicht wahrnehmen lassen.

Benzoyl-4-aminobutyl-propyl-ke-ton und Säureester.

Die Acylderivate des 4-Aminobutylpropylketons eignen sich in ihrer Eigenschaft als monoalkylirte Säureamide einerseits, als Ketone andererseits zu sehr verschiedenen Umsetzungen; so reagiren sie z. B. ausserordentlich lebhaft mit ätherischen Lösungen von Magnesiumhalogenalkylaten, neigen zu einer den Ketonen eigenen Condensation mit Aldehyden (z. B. Benzaldehyd), lassen bei der Einwirkung von Chlor- und Brom-Phosphor einen Ersatz des Ketonsauerstoffs durch 2 Atome Chlor oder Brom zu u. s. w. Eingehender als mit diesen Reactionen, über die wir nur orientirende Vorversuche angestellt haben, haben wir uns mit ihrem Verhalten gegen Säureester beschäftigt. Bekanntlich sind Ketone im Stande, mit Hülfe der dem Carbonyl benachbarten Methyl- oder Methylen-Gruppe bei Gegenwart von Natrium resp. Natriumäthylat mit Säureestern unter Austritt von Alkohol zu reagiren, wobei bei Anwendung von Ameisensäureester Oxymethylenverbindungen, bei Anwendung anderer Säureester 1.3-Diketone, bei Anwendung von Oxalester Diketocarbonsäureester entstehen. Wenn nun den Acyilirungsproducten des Coniceins wirklich ein Ketoncharakter zukommt, wie man aus ihrem ganzen Verhalten schliessen konnte, so war auch zu erwarten, dass sie sich zu den erwähnten Estercondensationen eignen würden. Mit dieser Erwartung stimmten im grossen Ganzen unsere Versuche, wenn wir auch hierbei theils auf noch nicht überwundene Schwierigkeiten, theils auf unvorhergesehene Complicationen gestossen sind. Löst man Benzoyl-4-aminobutylpropylketon und Essigsäure- oder Oxalsäure-Ester im molekularen Verhältniss in absolut trockenem Aether und fügt etwas mehr als 1 Atomgew. (am besten pulverförmiges) Natrium und einige Tropfen Alkohol hinzu, so beginnt alsbald eine Reaction, die man am besten unter Kühlung vor sich gehen lässt. Nach einigem Stehen in Eis ist das Natrium verschwun-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2782 [1892].

den und die Flüssigkeit von dem gelben Natriumsalz des Condensationsproductes erfüllt; man setzt nun Wasser zu, hebt die ätherische Schicht, in der nur ganz geringe Mengen des ursprünglichen Benzoylkörpers erhalten sind, ab, und säuert die gelbe, wässrige Lösung an; sowohl bei Anwendung von Essigsäure-, wie von Oxalsäure-Ester scheiden sich die Condensationsproducte als Oele ab, die weder durch längeres Stehenlassen, noch durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säuren in feste Form zu bringen sind. Bei der Destillation verharzen sie ganz, und mit Hydroxylamin und Semicarbazid vereinigen sie sich zu dunkel gefärbten, zähflüssigen Oelen.

Wird nun — unter Innehalten derselben Bedingungen — als Ester Amylformiat angewandt, so ist der Reactionsverlauf insoweit derselbe, als bei der Verarbeitung der Reactionsproducte der Aether sich auch als ziemlich frei vom Ausgangsketon erweist und man eine gelbe, alkalische Lösung erhält, in welcher offenbar das Alkalisalz der zu erwartenden Oxymethylenverbindung enthalten ist. Säuert man nun an, so fällt ein Oel aus, welches gleichfalls nicht krystallisirt, welches aber durchaus nicht die Eigenschaften eines Oxymethylenkörpers zeigt; denn es giebt weder eine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid, noch löst es sich in Alkali. Wird nun das Oel in Aether aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und fractionirt, so destillirt es — unter Hinterlassung eines nicht unbedeutenden harzigen Rückstandes — fast unzersetzt bei 230—235° (15 mm). Das Destillat — eine gelbe, geruchlose Flüssigkeit von zäher Consistenz — zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung einer um die Elemente des Wassers ärmeren Oxymethylenverbindung.

0.2544 g Sbst.: 0.6891 g CO₂, 0.1685 g H₂O. — 0.1959 g Sbst.: 9.45 cem N (27°, 745 mm).

C₁₆H₂₁O₃N. Ber. C 69.76, H 7.68, N 5.09.

C₁₆H₁₉O₂N. » » 74.65, » 7.45, » 5.45.

Gef. » 73.87, » 7.43, » 5.22.

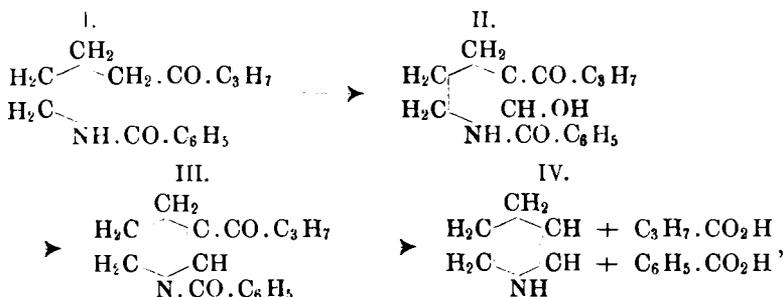
Dass an dem erfolgten Wasseraustritt nicht die ursprünglich im Benzoylaminoketon enthaltene Ketongruppe betheilig ist, folgt daraus, dass die Verbindung die typischen Ketonreactionen zeigt. Schüttelt man sie z. B. in essigsaurer Lösung mit Semicarbazid, so beginnt alsbald die Abscheidung eines Semicarbazons, welche nach mehreren Stunden beendet ist; man saugt ab und krystallisirt den Körper aus Alkohol, worin er schwer löslich ist, um. Schmp. 190°.

0.1087 g Sbst.: 0.2591 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 18.6 cem N (29°, 754 mm).

C₁₇H₂₂O₂N₄. Ber. C 64.90, H 7.04, N 17.86.

Gef. » 65.00, » 6.85, » 17.89.

Daraus folgt also, dass in Nachbarschaft zum Carbonyl erst die Gruppe :CH.OH eingetreten ist, und dass dann ihr Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des Moleküls unter Ringschluss als Wasser hat aus-treten müssen. Auf die Frage, welche Stellen des ursprünglichen Ketonmoleküls durch das neue Glied :CH. mit einander verknüpft worden sind, glauben wir in der folgenden merkwürdigen Beobachtung eine, wenn auch nicht absolut sichere, so doch sehr wahrscheinliche Antwort zu finden. Kocht man die Verbindung $C_{16}H_{19}O_2N$ (oder besser das zugehörige Semicarbazon) mit ziemlich concentrirten Säuren, so geht es nach mehreren Stunden in Lösung, und es tritt intensiver Fettsäure-(Buttersäure-)Geruch auf. Beim Abkühlen krystallisirt Benzoësäure aus, und das Filtrat liefert beim Uebersättigen mit Alkali eine intensiv nach Piperidin riechende Base, welche beim Destilliren dieselben Polymerisationserscheinungen zeigt, wie das von Wolfenstein (l. c.) dargestellte Tetrahydropyridin. Folgende Formeln sind geeignet ein klares Bild von dem Verlauf der Condensation und Spaltung zu geben:



und man hätte es dann, mit einer unerwartet leichten, bis jetzt wohl beispiellosen Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette $\text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ von einem partiell hydrirten Pyridinkern zu thun. Ist diese Interpretation richtig, so muss dieselbe Reaction, wenn man sie auf das Benzoylirungsproduct des Tetrahydropicolins übertragen wird, zum selben Tetrahydropyridin (nebst Essigsäure) führen.

Coniceïn und Benzaldehyd.

Die aus Methylheptenylamin von Wallach (l. c.) erhaltene, ungesättigte, cyclische Base vereinigt sich mit Benzaldehyd mit Leichtigkeit zu einer festen krystallisirten Verbindung. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung haben wir auch Coniceïn auf sein Verhalten gegen Benzaldehyd geprüft und gefunden, dass, wenn man die beiden Körper im molekularen Verhältniss mischt, nach einiger Zeit der Geruch sowohl des Coniceïns wie des Benzaldehyds verschwindet und man ein

nur wenig trübes, zähes, rothgelbes Oel erhält, welches sich glatt in Aether und Alkohol löst, ohne Rückstand in verdünnten Säuren löslich und daraus durch Alkali fällbar ist. Eigenthümlich ist der Farbumschlag, den die sauren Lösungen der neuen Base mit der Zeit erleiden. Im ersten Augenblick nach dem Auflösen sind sie hellgelbroth gefärbt, schon nach wenigen Minuten beginnt eine Grünfärbung, die bei längerem Stehen in ein tiefes Grün umschlägt. Erhitzt man die Lösungen zum Sieden, so färben sie sich sofort unter Trübung tief grün, wobei ein allerdings nur äusserst schwacher Benzaldehydgeruch auftritt. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung zur Trockne hinterbleibt ein etwas schmieriger grüner Rückstand, der sich fast ohne Trübung in Wasser löst, und in welchem kein freies Coniceinsalz nachweisbar ist. Aus der Untersuchung des Platinsalzes folgt, dass aller Wahrscheinlichkeit nach eine directe Addition der Elemente des Benzaldehyds an das Conicein stattfindet; aus dem angeführten Verhalten der salzsauren Lösung kann man schliessen, dass die Vereinigung eine keineswegs so lockere ist, wie bei den bekannten Condensationsproducten von Aldehyden mit organischen Basen.

Das Platindoppelsalz der neuen Base fällt als hellgelber, in kaltem Wasser fast unlöslicher in heissem Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag aus, der nach gründlichem Auswaschen und Trocknen bei 105° anfängt sich zu schwärzen und bei 155° ganz zersetzt ist. Die Analysen führen annähernd zu der Formel $(C_8H_{15}N, C_6H_5.CO_2H, HCl)_2 PtCl_4$.

0.2022 g Sbst.: 0.0434 g Pt. — 0.2014 g Sbst.: 6.4 ccm N (22.5°, 751 mm).

Ber. N 3.21, Pt 22.36.

Gef. » 3.51, » 21.50.

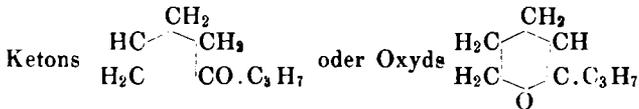
Das Goldsalz fällt im ersten Augenblick als gelber Niederschlag aus, der sich fast momentan in einen dunkelblauen, harzigen Körper verwandelt.

Vom weiteren Studium des Condensationsproductes haben wir aus den eingangs erwähnten Gründen Abstand genommen.

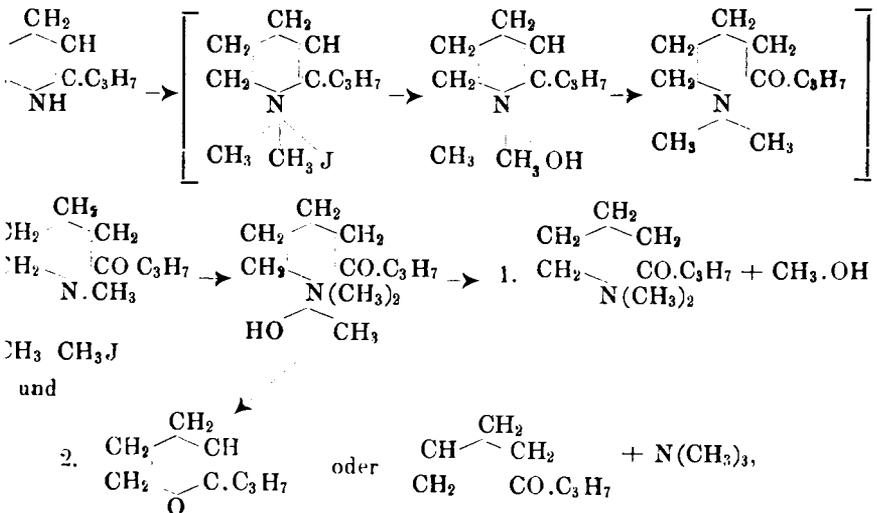
Conicein und salpetrige Säure.

Ueber das Verhalten des Coniceins gegen salpetrige Säure liegt eine kurze Angabe von Wolfenstein (l. c.) vor, welcher hierbei die Bildung einer Nitroverbindung beobachtet hat. Eine solche Verbindung haben wir bis jetzt rein nicht fassen können, vielmehr Folgendes beobachtet. Setzt man zu einer Lösung von Coniceinchlorhydrat 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, so resultirt eine vollkommen klare Lösung, aus welcher sich aber alsbald Stickstoffblasen zu entwickeln beginnen. Die Entwicklung gestaltet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer ziemlich schnellen, indessen ist es rathsamer, sie in der Kälte langsam vor sich gehen zu lassen, da dann die Bildung von harzigen Producten, die stets eintritt, eine geringere ist. Schon nach kurzer Zeit tritt ein angenehm aromatischer, sehr durchdringender Geruch

auf, und wenn man nach genügend langem Stehen Wasserdampf durch die Flüssigkeit durchbläst, so verflüchtigt sich ein farbloses, angenehm riechendes, stickstoffreies Oel. Die Ausbeuten, die wir bei unseren bisherigen Versuchen erzielt haben, waren wenig befriedigend, und wir haben die Substanz daher im Zustande absoluter Reinheit noch nicht fassen können. Sie siedet in der Gegend von 150° und scheint nach der Formel $C_8H_{14}O$ zusammengesetzt zu sein. Da die Reaction unzweifelhaft mit einer Oeffnung des Piperidinringes verbunden ist, so dürfte dem Körper sehr wahrscheinlich die Formel eines



zukommen. Für die Oxydformel spricht zunächst die Thatsache, dass es uns noch nicht gelungen ist, mit Semicarbazid ein Semicarbazon zu erhalten. Die Hauptfrage, die bei weiteren Versuchen zu erledigen sein wird, ist, in welchem Verhältniss der Körper in der Verbindung $C_8H_{14}O$ steht, die Hofmann bei der erschöpfenden Methylierung des Coniceïns erhalten hat. Denn es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass auch die Methylierung des Coniceïns von einer Ringsprengung der Base begleitet ist, und dass man die hierbei resultirenden, eingangs erwähnten Producte etwa durch folgende Formeln zu interpretiren hat:



d. h. es ist nicht ausgeschlossen, dass das stickstofffreie Endproduct der Methylierung sich mit dem bei der Nitrosirung entstehenden Körper

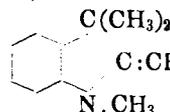
identisch erweist. Auf eine baldige Lösung dieser Frage wagen wir allerdings kaum zu hoffen, da hierzu sehr beträchtliche Mengen des so schwer zugänglichen Materials erforderlich sein dürften.

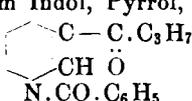
Theoretisches.

Aus dem Vergleich des Verhaltens von Tetrahydropicolin, Methyltetrahydropicolin, dem Wallach'schen Imin und Conicein kann geschlossen werden, dass die in diesen Basen vorkommende Gruppierung N.C:C einen labilen Charakter besitzt: die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem die Aethylenbindung tragenden Kohlenstoffatom ist eine viel lockerere, als man es gewöhnlich bei Alkylderivaten des Ammoniaks findet, und kann, wenn der Stickstoff entsprechend beladen worden ist (mit dem Benzoylrest, der Nitroso-, der Methyl-Gruppe), durch Anlagerung von Wasser aufgehoben werden. Es erhebt sich nun die Frage, wie weit verbreitet ist diese Erscheinung bei organischen Basen, welche die angeführte Atomgruppierung besitzen, und zweitens, welches ein allgemeineres Gesetz liegt ihr zu Grunde? Was die letztere Frage anbelangt, so ist man zunächst ohne weiteres berechtigt, die Gruppierung N.C:C als einen Specialfall der allgemeinen Gruppierung N.C:X resp. N.C:X aufzufassen, und bei einer Durchsicht von Verbindungen, die auf diese zwei Typen bezogen werden können, findet man leicht, dass sich in ihnen allen die N.C-Bindung leicht aufheben lässt, eine Erscheinung, die beim Verschwinden der doppelten oder dreifachen Bindung aus der Nachbarschaft zum Stickstoff auch verschwindet: Amide $>N.C \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ R \end{smallmatrix}$, Thioamide $>N.C \begin{smallmatrix} S \\ \diagdown \\ R \end{smallmatrix}$, Amidine $>N.C \begin{smallmatrix} N.R \\ \diagdown \\ R \end{smallmatrix}$ und Cyanamide .N.C:N, sie zeigen alle die Eigenschaft, dass die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff durch hydrolytische, z. Th. schon schwach wirkende Mittel aufgehoben werden kann, während eine Entfernung dieser mehrfachen Bindung aus der nächsten Nähe des Stickstoffs (z. B. in $>N.CH_2.CO.CH_3$, $>N.CH_2.CN$ u. s. w.) sie wieder völlig stabil macht.

Untersucht man nun weiter die Frage, wie weit auch alle Basen mit dem Complex N.C:C eine leichte Auflösbarkeit der N.C-Bindung (bei entsprechender Beladung des Stickstoffs) aufweisen, so ist es heute noch kaum möglich, sich ein klares Bild von der Sachlage zu verschaffen. Von Verbindungen ohne ringförmige Structur kommt, da das »Vinylamin« wohl eher als Aethylenimin aufzufassen ist, lediglich das Neurin $OH(CH_3)_3N.CH:CH_2$ in Betracht, und hier scheint es, als wäre in der That der Stickstoff nur locker an die Vinylgruppe gebunden; denn die bekannte unter $N(CH_3)_3$ -Abspaltung verlaufende Zersetzung des Neurins in wässriger Lösung wird wohl

wesentlich durch hydrolytische Abspaltung des Vinylrestes bedingt sein. Bei ringförmig gebauten Basen liegen die Verhältnisse sehr verschieden: bei vielen (z. B. den von Ladenburg¹⁾ und von Wolfenstein²⁾ erhaltenen tetrahydrierten Pyridinbasen) ist das Verhalten bisher zu wenig untersucht, bei anderen z. B. dem Pyrrol, Indol und deren Derivaten, ist von einer Lockerheit der N.C-Bindung nichts wahrzunehmen, bei noch anderen, z. B. der aus Indol ent-

stehenden sogen. Fischer'schen Base , findet man

kurze Andeutungen über ein abnormes Verhalten bei der Alkylierung und gegenüber der salpetrigen Säure³⁾. Es ist ja im allgemeinen zu erwarten, dass die in einem stickstoffhaltigen Ring herrschenden Spannungsverhältnisse (Anordnung der einfachen und doppelten Bindungen, Zahl und Art der Seitenketten) auf die Stabilität des Systems N.C:C von grossem Einfluss sein werden, dass ferner vielleicht eine zu C:C conjugirte doppelte Bindung den auflockernden Einfluss dieser letzteren auf die Bindung N.C ganz oder theilweise aufhebt (hierdurch wäre die Sachlage beim Indol, Pyrrol, bei dem in dieser Mittheilung beschriebenen Körper  zu erklären). Es wird jeden-

falls noch einer grossen Anzahl von Untersuchungen bedürfen, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob das System N.C:C im allgemeinen locker gebaut ist und nur besondere Einflüsse es stabil machen können, oder umgekehrt, ob von einer allgemeinen, dem System als solchem innewohnenden Tendenz zum Auseinandergehen nicht die Rede ist und nur in einigen wenigen Fällen durch die ganze Configuration des Moleküls eine Auflockerung der N.C-Bindung hervorgerufen wird.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1645 [1887].

²⁾ Diese Berichte 25, 2777 [1892]; 26, 2991 [1893]; 28, 1459 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. 242, 348 [1887].