

Verbraucht wurden 35.7 ccm  $\text{TiCl}_2$ , was einem Ueberschuss von 8.2 ccm Eisenalaun entspricht. Die Gesamtmenge des zur Oxydation des Zinnchlorürs nöthigen Eisenalauns betrug daher  $50 - 8.2 \text{ ccm} = 41.8 \text{ ccm}$ . Daraus berechnet sich

$$\text{Sn} = 99.96 \text{ pCt.}$$

Eine zweite Bestimmung ergab  $\text{Sn} = 99.87 \text{ pCt.}$

Selbstredend lässt sich die Methode auch zur Werthbestimmung von Zinnsalz verwenden.

Municipal School of Technology, Manchester.

### 575. Karl Löffler: Ueber $\beta$ -Coniceïn.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Wertheim<sup>1)</sup> erhielt durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Conhydrin eine um 1 Molekül Wasser ärmere Base, die er für Coniin hielt. Hofmann<sup>2)</sup> wiederholte den Versuch, verwendete jedoch rauchende Salzsäure als wasserabspaltendes Mittel; er fand, dass die entstandene Base nicht Coniin, sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base sei, die allerdings eine gewisse Aehnlichkeit mit Coniin zeige. Gleichzeitig konnte er nachweisen, dass das bei der Wasserabspaltung entstehende basische Oel kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier oder dreier, gleich zusammengesetzter, coniinartiger Körper ist, für die er die Bezeichnung Coniceïne einführte. Das durch Abspaltung von Wasser mit rauchender Salzsäure erhaltene Gemisch trennte er in eine flüssige, tertiäre und gesättigte Base, die er  $\alpha$ -Coniceïn, und in eine feste, secundäre und ungesättigte Base, die er  $\beta$ -Coniceïn nannte. Diese feste secundäre Base wurde stets von einer flüssigen secundären Base begleitet, deren Reindarstellung ihm nicht gelang.

Bei einer Wiederholung von Wertheim's Versuch unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid fand ich, dass das entstandene Basengemisch zum grössten Theil das feste, secundäre, ungesättigte  $\beta$ -Coniceïn neben einer geringeren Menge einer ebenfalls secundären, ungesättigten aber flüssigen Base enthielt. Eine Bildung des tertiären  $\alpha$ -Coniceïns, das nach Hofmann's Methode bei Anwendung von rauchender Salzsäure in fast gleicher Menge mit  $\beta$ -Coniceïn entsteht, war überhaupt nicht eingetreten, woraus folgt, dass bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid die Wasserabspaltung ohne Zuhülfenahme des Imidwasserstoffs erfolgt, während bei Anwendung von rauchender Salz-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 100, 75.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 9, 105 [1885].

säure die Wasserabspaltung zum Theil unter Mitwirkung des Imidwasserstoffs unter Ringbildung eintritt.

Das  $\beta$ -Conicein, dessen optisches Drehungsvermögen noch nicht bestimmt war, zeigte eine starke Linksdrehung, während  $\alpha$ -Conicein und Conhydrin polarisirtes Licht nach rechts ablenken.

Die Wasserabspaltung wurde folgendermaassen ausgeführt:

Fein gepulvertes Conhydrin vom Schmp.  $118^{\circ}$  wurde mit der dreifachen Menge Phosphorpentaoxyd in einem trocknen Pulverglase innig gemischt, in ein einseitig zu einer Capillare ausgezogenes Bombenrohr gebracht und das andere Ende des Rohres schnell zu einer Capillare ausgezogen; dann wurde zur Verdrängung der Luft trocknes Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet und beiderseits zugeschmolzen. Die so gefüllten Röhren wurden im Bombenofen durch ca. 2 Stunden auf  $180$ — $190^{\circ}$  erhitzt und dann noch ca. 20 Min. auf dieser Temperatur erhalten. Beim Oeffnen zeigte sich nur sehr geringer Druck; beim Lösen in eiskaltem Wasser trat geringer Geruch nach Phosphorwasserstoff sowie Petroleum auf. Die wässrige Lösung wurde von geringen braunen Flocken filtrirt, stark alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether extrahirt. Die mit Stangenkali getrocknete ätherische Lösung wurde sehr vorsichtig verdampft und die zurückgebliebene Base fractionirt destillirt. Sie sott sehr constant bei  $167$ — $169^{\circ}$ , und nur geringe Mengen gingen bis  $171^{\circ}$  über. Als das letzte Drittel abdestillirt wurde, erstarrte die übergewende Base plötzlich im Kühlrohr krystallinisch; bald krystallisirte im Destillat selbst noch ein Theil aus; durch starke Temperaturenniedrigung wurde sie ganz fest, schmolz aber zum Theil wieder bei gewöhnlicher Temperatur. Die Base, die in langen, seideglänzenden Nadeln anschiesst, wurde von dem flüssigen Antheil abgesaugt und zwischen Filtrirpapier bei gewöhnlicher Temperatur abgepresst. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Base ergab:

0.1482 g Subst.: 0.4154 g  $\text{CO}_2$ , 0.1584 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

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

Gef. » 76.44, » 11.91.

Die analysirte Base, nochmals der Destillation unterworfen, zeigte den Sdp.  $168.5$ — $169^{\circ}$  und den Schmp.  $40$ — $41^{\circ}$ . Das  $\beta$ -Conicein schmilzt nach Hofmann bei  $41^{\circ}$ . Die Base erstarrt plötzlich bei  $37^{\circ}$ . Sie ist äusserst leicht flüchtig und zeigt den betäubenden Coniingeruch. Im Wasser ist sie schwer löslich, und zwar im heissen schwerer als im kalten. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Sie reducirt verdünnte Permanganatlösung momentan und giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Schon beim geringen Erwärmen verflüchtigt sie sich und schiesst dann in 3—4 cm langen, seideglänzenden Nadeln an.

Das spezifische Gewicht der Base wurde bei 50° bestimmt und auf Wasser von 50° bezogen:  $d = 0.8519$ .

Das optische Drehungsvermögen wurde im Decimeterrohr mit Wärmemantel bei 42° bestimmt:  $\alpha = -43.15^\circ$ , daher  $[\alpha]_D^{42} = -52.99^\circ$ .

Er ist mithin durch Abspaltung von Wasser aus dem schwach rechtsdrehenden Conhydrin eine stark linksdrehende Base entstanden.

Das salzsaure Salz der Base ist luftbeständig und krystallisirt in schönen Nadeln; es ist in Wasser äusserst leicht löslich, in Alkohol schwerer. Aus absolutem Alkohol erhält man es durch Zusatz von trockenem Aether in Form seidenglänzender Nadelchen vom Schmp. 177—181°.

Das Goldsalz fällt anfangs ölig aus, erstarrt aber bald zu Nadelchen; es zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Ausscheidung von Gold. In Wasser ist es schwer, in Alkohol sehr leicht löslich; es schmilzt bei 122.5°.

0.1537 g Subst.: 0.0655 g Au.

(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N.HCl)AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.42.

Das Pikrat der Base ist ölig; ebenso das Jodcadmiumsalz das nach wochenlangem Stehen nicht erstarrte.

Die Base zeigt in allen Eigenschaften Uebereinstimmung mit der von A. W. Hofmann aus Conhydrin durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure erhaltenen festen Base, ist somit  $\beta$ -Coniceïn. Die Bildung von  $\alpha$ -Coniceïn, das bei Anwendung von rauchender Salzsäure nach A. W. Hofmann neben  $\beta$ -Coniceïn entsteht, tritt bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid nicht ein; die alkoholische Lösung gab mit Pikrinsäure keine Spur des schön krystallisirenden, charakteristischen  $\alpha$ -Coniceïnpikrats, das sehr schwer löslich ist und dadurch die geringsten Mengen erkennen lässt. Dagegen war auch hier wie bei Hofmann neben der secundären festen Base eine secundäre flüssige Base entstanden, die bei starker Abkühlung ebenfalls vollständig erstarrte, bei 0° jedoch schon wieder flüssig wurde. Diese Base bildet das Filtrat des bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirten  $\beta$ -Coniceïns, und es ist daher anzunehmen, dass sie noch einen Theil der festen Base aufgelöst enthält. Da die Base neben einem öligen, ein festes, krystallisirtes Jodcadmiumsalz liefert, wurde versucht, dadurch eine Trennung zu ermöglichen. Die geringen Mengen gestatteten jedoch keine vollständige Reindarstellung der flüssigen Base, sodass die diesbezüglichen Versuche vorbehalten bleiben. Die Base ist wahrscheinlich der festen Base in ihrer Constitution sehr ähnlich, da sie denselben Siedepunkt zeigt, ebenfalls secundär und linksdrehend ist.

Es verdient erwähnt zu werden, dass die flüssige Base in erheblicher grösserer Menge gebildet wird, wenn die Erwärmung mit Phosphorsäureanhydrid längere Zeit und bei höherer Temperatur vorgenommen wird; so erhielt ich durch einstündiges Erhitzen auf 220°,

wie Wertheim angiebt, keine Spur der festen Base, sondern das erhaltene Product war flüssig. Auch Wertheim erwähnt nichts von der festen Base; denn er selbst hielt sein Product für Coniin. Die Versuche zur Reindarstellung der flüssigen Base, sowie zur Feststellung der Constitution dieser Basen werden fortgesetzt.

**576. Karl Löffler und M. Kirschner: Derivate des  $\alpha$ -Picolylyl- und  $\alpha$ -Picolylmethyl-Alkins.**

[III. Theil.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

In früheren Untersuchungen wurde bereits nachgewiesen, dass aliphatische Amine auf die Bromide des  $\alpha$ -Picolylyl- und  $\alpha$ -Picolylmethyl-Alkins glatt unter Bildung amidirter Pyridine einwirken.

Nunmehr wurde versucht, wie sich ringförmige Amine diesbezüglich verhalten; ausserdem wurde das Verhalten der entsprechenden halogenhaltigen Piperidinverbindungen aliphatischen Aminen gegenüber studirt und dabei gefunden, dass auch hier glatt ein Austausch des Halogens mit dem Aminrest stattfindet, wobei bisher unbekannte, in der Seitenkette amidirte Piperidinbasen erhalten wurden.

Da alle so gewonnenen Amine asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wurden auch Spaltungsversuche mit  $\alpha$ -Weinsäure und Campherulfosäure angesetzt; alle Versuche einer Trennung in die optisch activen Componenten scheiterten aber an der äusserst leichten Löslichkeit der Salze.

$\alpha$ -Pipecolyl- $\alpha$ -äthylpyridin,  $C_5H_4N \cdot C_2H_4 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3$ .

Das von dem Einen von uns bereits früher<sup>1)</sup> beschriebene Bromid des  $\alpha$ -Picolylylalkins wurde mit der doppelten Menge  $\alpha$ -Pipecolin in absolutem Alkohol 1 : 1 gelöst und durch 5—6 Stunden auf 100° erhitzt; schon in der Kälte schieden sich nach kurzer Zeit Krystallnadelchen aus. Die alkoholische Lösung des Reaktionsgemisches wird schwach weinsauer gemacht und eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und durch Schütteln mit Aether die höheren Bromide entfernt. Die Base wird mit Alkali abgeschieden, in Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet und im Vacuum destillirt.

Bei 152° und 15 mm Druck geht sie als ein dickflüssiges, farbloses und schwach riechendes Oel über. Die Base ist in Alkohol,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 161 [1904].