

am Methankohlenstoff, sondern in der »Benzolsphäre« fixirt. Wahrscheinlicher ist nach meiner Auffassung allerdings das Letztere, da eben — zufolge der Analogie zwischen Trinitromethan und Triphenylmethan — echte farblose Methanderivate überhaupt nicht direct, sondern nur durch Umlagerung Ionen bilden, und danach das Carbonium-Ion einer farblosen Hydroxylverbindung (wenn es existirte) auch farblos sein sollte.

Nach den vorstehenden Entwicklungen werden auch specielle Annahmen über die Valenz des Kohlenstoffatoms nicht mehr nöthig. Denn erstens erscheinen die vier Kohlenstoffvalenzen der Methanderivate danach unter allen Umständen normal, d. i. nicht ionisierbar und nicht chromophor, und zweitens erscheint durch die Annahme des dimolekularen Triphenylmethyls als Hexaphenyläthan der Kohlenstoff gegenüber Wasserstoff wieder als das normal vierwerthige Element.

Zum Schluss möchte ich nur noch Hrn. A. v. Baeyer auch öffentlich dafür aufrichtig danken, dass er mich trotz seines abweichenden Standpunktes doch auf einige vorher etwas unklar ausgesprochene Punkte dieser Mittheilung privatim in freundlichster Weise aufmerksam gemacht und dadurch zur präciseren Formulirung meiner Anschauungen wesentlich beigetragen hat.

#### 394. A. Ladenburg:

##### Ueber das Isoconiin und die Synthese des Conins.

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Nachdem es mir schon vor längerer Zeit gelungen war, das Isostilbazolin rein darzustellen und als ein Individuum zu charakterisiren<sup>1)</sup>, ging ich von neuem daran, auch das Isoconiin im Zustand der Reinheit zu gewinnen.

Dass dies bisher nicht gelungen war, habe ich wiederholt hervorgehoben und ist auch von anderer Seite betont worden<sup>2)</sup>; doch hat sich mir jetzt beim Arbeiten mit grösseren Mengen ergeben, dass die Verunreinigungen weit beträchtlicher waren, als ich früher voraussetzte. Zur Reindarstellung habe ich namentlich die Krystallisation des *d*-weinsäuren Salzes benutzt, um das *r*- und das *l*-Coniin zu ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3688 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 854 [1893]; Wolfenstein, diese Berichte 27, 2615 [1894]; Wolfenstein, diese Berichte 29, 1956 [1896]; Ladenburg ibid. 29, 2706 [1896].

fernen, und ferner die Behandlung des Platindoppelsalz mit Aether-Alkohol zur Trennung von *d*-Coniin.

Wie ich aber auch die Methoden variirte und obgleich ich keine Zeit und kein Material scheute und mir auch keine Mühe verdriessen liess, es gelang nicht, einen einheitlichen Körper zu fassen. Stets veränderte sich das Drehungsvermögen wieder, wenn ich von neuem die obigen Reinigungsmethoden anwandte, und nach vielen Monaten angestrebter Arbeit musste ich diese, als das angestrebte Ziel nicht erreichend, aufgeben.

Ganz resultatlos aber waren meine Bemühungen nicht gewesen, denn sie führten mich zu der Ueberzeugung, dass das Isoconiin ein viel höheres Drehungsvermögen besitze, als ich früher gefunden hatte, ja es zeigte sich, dass dasselbe höher war, als das des Coniins. Freilich waren die Differenzen nicht bedeutend — sie betrug etwa  $0.2-0.5^{\circ}$  — aber sie kehrten immer wieder und liessen sich kaum als Versuchsfehler deuten.

Dies aber gab viel zu denken, denn es erschienen dann früher gefundene Thatsachen in einem ganz neuen Lichte.

Es ist wenig beachtet worden, was ich aber stets als sehr bemerkenswerth gehalten habe, dass ich das Drehungsvermögen des von mir dargestellten synthetischen Coniins wesentlich höher gefunden habe, als das des reinsten *d*-Coniins, nämlich zu  $18.3^{\circ}$  und das des letzteren zu  $15.6^{(1)}$ .

Ich habe damals angenommen, das *d*-Coniin sei mit Isoconiin verunreinigt und werde dadurch im Drehungsvermögen herabgedrückt. Eine solche Annahme war aber nach dem jetzigen Befund, wonach das Isoconiin stärker dreht, als das *d*-Coniin, ganz ausgeschlossen, und war schon früher dadurch unwahrscheinlich geworden, dass andere Beobachter, die von anderem Material ausgegangen waren, für das reinste Coniin fast genau dieselben Zahlen fanden, wie ich<sup>2)</sup>.

Je mehr ich mit dem durch das *d*-Bitartrat gereinigten *d*-Coniin arbeitete, umsomehr befestigte sich mir die Ueberzeugung, dass dies ein einheitlicher Körper sein müsse, und so kam ich nach und nach auf den Gedanken, dass in dem synthetischen Coniin das gesuchte Isoconiin vorliege.

Sobald ich diesen Gedanken erfasst hatte, nahm ich meine früheren Versuche über die Synthese des Coniins in grösserem Maassstabe wieder auf, und so ist es mir wirklich gelungen nachzuweisen, dass das synthetische Coniin ein Isomeres des *d*-Coniins ist, das,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 858 und 3062 [1894].

<sup>2)</sup> Wolfenstein, diese Berichte 27, 2611 [1894] und Scholtz, diese Berichte 38, 595 [1906].

wenn es auch letzterem in fast allen Eigenschaften gleich ist, sich doch von ihm durch sein beträchtlich höheres Drehungsvermögen unterscheidet, auch habe ich nachweisen können, dass dieses nicht durch irgend eine hochdrehende Beimengung erfolgt, sondern dass auch in dem synthetischen Coniin ein durchaus einheitliches Individuum vorliegt.

War so meine Theorie des dreiwertigen, asymmetrischen Stickstoffs in unwiderleglicher Weise sicher gestellt, so war damit ein anderes, nicht minder wichtiges Resultat früherer Versuche wieder unvollständig geworden, nämlich die Synthese des Coniins, da offenbar der Uebergang von Isoconiin in Coniin noch auszuführen blieb. Diese Verwandlung ist mir übrigens unschwer gelungen und zwar durch Erhitzen des Isoconiins auf etwa 300°.

Die Darstellung des synthetischen oder Isoconiins geschah in etwas anderer Weise, als früher angegeben, und zwar auf Vorschlag meines Assistenten, Dr. Löffler, der sehr viel mit Pyridylalkinen gearbeitet und dabei eine Reihe interessanter Resultate gewonnen hat.

Die neue Methode ist nicht etwa ein abgekürzter Weg, sondern eher ein Umweg zu nennen; sie liefert auch nicht bessere Ausbeute, eher das Gegentheil, allein sie erspart oder reducirt das Arbeiten in zugschmolzenen Röhren, welche herzustellen mir jetzt sehr ermüdend ist. Während früher Picolin und Paraldehyd auf 250—260° erhitzt und so direct in Allylpyridin (besser Isoallylpyridin),  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{.CH:CH.CH}_3$ , verwandelt wurden, habe ich jetzt  $\alpha$ -Picolin mit Aldehyd und Wasser nur auf 150° erhitzt und so das von mir früher dargestellte

#### Methylpicolylalkin, $\text{NC}_5\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.CH(OH).CH}_3$

gewonnen<sup>1)</sup>, dem dann durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Wasser entzogen wurde. So entsteht Allylpyridin, gemengt mit Chlorpropylpyridin,  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.CHCl.CH}_3$ , welches Gemenge durch Reduction nach meiner Methode inactives Coniin liefert.

Man verfährt wie folgt:  $\alpha$ -Picolin vom Sdp. 128—131°, aus dem käuflichen Product durch Fractionirung gereinigt, wird mit molekularen Mengen von Acetaldehyd, der mit dem gleichen Volum Wasser gemischt ist, im Autoclaven auf 150° erhitzt. Das Product wird schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf das unveränderte Picolin und Aldehyd übergetrieben (A). Der Rückstand wird mit viel überschüssigem Alkali versetzt und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung wird durch Kaliumcarbonat getrocknet und dann das Chloroform abdestillirt. Der Rückstand wird im luftleeren Raum zweimal fractionirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 143 [1898].

Das wiedergewonnene Picolin (A) wird nach Reinigung wieder mit Aldehyd und Wasser erhitzt u. s. f., bis eine Weiterverarbeitung nicht mehr lohnt. Die Ausbeute an Alkin beträgt 5–7 pCt. des angewandten Picolins.

Das Methylpicolylalkin siedet unter 13 mm bei 116–120°.

Dasselbe wurde mit dem 4-fachen Gewicht rauchender Salzsäure 10 Stunden auf 185° erhitzt, das Product mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Man erhält ein in Wasser schwer lösliches und darin untersinkendes Oel, das vom Wasser getrennt und mit dem Aether der zum Ausschütteln des Wassers benutzt wurde, vereinigt wird. Die ätherische Lösung wird durch Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Aether möglichst vollständig abdestillirt. Der Rückstand, der, wie schon oben bemerkt, aus einem Gemenge von Allylpyridin und Chlorpropylpyridin besteht, lässt sich nicht unzersetzt destilliren, da der letztere Körper sich unter Wärmeentwicklung in einen isomeren verwandelt. Allerdings lässt er sich durch alkoholisches Kali in reines Allylpyridin überführen, doch wurde dies hier umgangen. Vielmehr wurde das Gemenge direct in Portionen von etwa 10 g durch Natrium und absoluten Alkohol reduziert und zwar unter Anwendung von 6.5 Theilen Natrium auf 1 Theil Base.

Aus dem Reductionsproduct wurde, wie früher beschrieben, die Base, das racemische Coniin, gewonnen, und zwar aus 100 g Picolylalkin 36 g Propylpiperidin vom Sdp. 166–168°. Die Analysen der Base, des Chlorhydrats und des Jodcadmiumsalzes sind früher (Ann. d. Chem. 247, 81) angegeben. Ich habe keine weiteren jetzt ausgeführt.

Die Base wurde durch Weinsäure gespalten, indem sie in die gleiche Menge Weinsäure (etwas weniger, als zur Bildung des Bitartrats benötigt wird), die in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst ist, langsam eingetragen wird. Nach längerem Stehen im Exsiccator und Einimpfen einer Spur *d*-Coniinbitartrat erhält man einen Krystallkuchen, der nach starkem Absaugen und Abpressen noch zweimal umkrystallisirt wird.

So wurden glänzende, gut ausgebildete Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen bei 56°, wie früher (vergl. diese Berichte 27, 3065 [1894]), schmolzen. Die daraus gewonnene Base zeigte im halben Decimeter-Rohr den Drehungswinkel 8.31 bei 16°. Daraus berechnet sich  $[\alpha_D] = 19.6^\circ$ . Als das Bitartrat nochmals umkrystallisirt, die Base wieder abgeschieden und gereinigt war, zeigte sie im Halbdécimeter-Rohr den Drehungswinkel 8.16, woraus sich  $[\alpha_D]$  zu 19.3° berechnet. Bei einer späteren Darstellung fand ich  $[\alpha_D] = 18.7^\circ$ . Das Mittel, 19.2°, betrachte ich als das Drehvermögen des reinen Isoconiin (früher war dasselbe zu 18.3° gefunden worden), während reinstes *d*-Coniin das Drehungsvermögen 15.6° besitzt (vergl. diese Berichte 27, 858 [1894]).

Dass das Isoconiin auch ein wohlcharakterisirter Körper ist, zeigen sowohl die Analysen, wie die Eigenschaften der Base und der Salze. Ich lasse zunächst die ersteren folgen.

Isoconiin,  $C_8H_{17}N$ . 0.1178 g Sbst.: 0.3270 g  $CO_2$ , 0.1379 g  $H_2O$ .

Ber. C 75.60, H 13.38.

Gef. » 75.68, » 13.01.

Bitartrat,  $C_8H_{17}N \cdot C_4H_6O_6, 2H_2O$ . 0.1659 g Sbst.: 0.2793 g  $CO_2$ , 0.1350 g  $H_2O$ .

Ber. C 46.01, H 8.62.

Gef. » 45.91, » 9.01.

Chlorhydrat,  $C_8H_{17}N \cdot HCl$ . 0.1235 g Sbst.: 0.2655 g  $CO_2$ , 0.1222 g  $H_2O$ .

Ber. C 58.73, H 11.01.

Gef. » 58.62, » 10.99.

Platindoppelsalz,  $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2, PtCl_4, H_2O$ .

Ber.  $H_2O$  2.64. Gef.  $H_2O$  3.00.

Bei 100° getrocknet  $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Ber. Pt 29.36. Gef. Pt 29.31.

Das Isoconiin siedet bei 163.5°, corrigirt bei 167° (*d*-Coniin bei 166—167°). Das spec. Gew. ist bei 17° 0.8472, bei 20° 0.8445 (das spec. Gew. des *d*-Coniins ist 0.845 bei 20°). Das Bitartrat schmilzt lufttrocken bei 54—55°, das Chlorhydrat bei 221—222°, das Platindoppelsalz nach dem Trocknen bei 174°, also fast genau wie bei *d*-Coniin. Auch die krystallographische Untersuchung des Platindoppelsalzes und des Bitartrats, die ich Hrn. Prof. Milch verdanke, zeigt für diese Körper dieselben Formen und Winkel, wie die der entsprechenden Salze des *d*-Coniins.

Der einzige Unterschied, den ich zwischen Isoconiin und *d*-Coniin einstweilen fand, besteht also in dem viel höheren Drehungsvermögen des ersteren (etwa 4° Differenz).

Zur Vervollständigung der Synthese des *d*-Coniins war es nöthig, das *i*-Coniin in *d*-Coniin zu verwandeln, was unschwer gelang, nämlich durch Erhitzen von *i*-Coniin mit Kali oder für sich.

Erhitzt man *i*-Coniin über festem Kali mehrere Stunden zum Sieden, so ändert sich der Drehungswinkel nicht merklich; auch wenn man im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, nimmt der Drehungswinkel nur um 0.2—0.4° ab. Erhitzt man aber 6 Stunden auf 225°, so sinkt das Drehungsvermögen auf 18°, also um 1 2°, und wenn man Kali mit *i*-Coniin 8 Stunden auf 240—248° erhitzt, so erhält man eine Base, deren Siedepunkt unverändert geblieben ist, deren Drehungsvermögen aber 17.1° beträgt.

Offenbar ist ein Gleichgewichtszustand eingetreten und es liegt hier ein Gemenge von *i*- und *d*-Coniin vor.

Um dies zu erweisen, habe ich die Base ins Platinsalz verwandelt, das nach einmaliger Krystallisation den Schmp. 174—175° und den Krystallwassergehalt des *d*-Coniinplatins zeigt.

Ber.  $H_2O$  2.64. Gef.  $H_2O$  3.03.

Bei der Krystallwasserbestimmung eines Platinsalzes, das aus reinem *d*-Coniin dargestellt war, wurden gefunden: 2.97 pCt. Wasser.

Auch die Krystallform stimmt nach Messungen des Hrn. Prof. Milch, für die ich ihm noch besonders danke, mit denen überein, die Dr. Müller bei dem reinen *d*-Coniinplatinsalz gefunden hat<sup>1)</sup>.

Schliesslich habe ich, und dieser Versuch scheint mir noch beweisender für den Uebergang von *i*-Coniin in *d*-Coniin, das Erstere mehrere Stunden auf 290° erhitzt und zwar ohne Zusatz von Kali. Die Base wurde dann destillirt und das Drehungsvermögen bestimmt. Es wurde gefunden  $[\alpha]_D = 16.45^\circ$  bei 20°, also nur 0.8° höher als bei reinem *d*-Coniin. Schliesslich wurde dieses Coniin 8 Stunden von 290–300° erhitzt und alsdann nach Destillation (Sdp. 164–166°) der Drehungswinkel 13.22 bei 21° gefunden, woraus sich berechnet  $[\alpha_D] = 15.67^\circ$ .

Dass hier fast reines *d*-Coniin vorliegt, ist dadurch erwiesen, dass beim Erhitzen von *d*-Coniin auf 300° das Drehungsvermögen sich nicht ändert, also kein *r*-Coniin entsteht.

Dadurch ist also auch die vollständige Synthese des *d*-Coniins ausgeführt.

Schliesslich spreche ich meinen Privatassistenten Dr. Engler und Cand. Plöcker für ihre Hülfe bei der Herstellung des inactiven Coniins und bei den Analysen meinen besten Dank aus.

### 395. R. Scholl und B. Nyberg:

#### Umlagerung des *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoffs in symm. Methyl-Nitrophenylharnstoff.

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Methylnitramin bildet mit Phenylisocyanat ein Additionsproduct, welchem, je nachdem das Methylnitramin als solches oder in der *aci*-Form reagirt hat, die eine oder andere der beiden Formeln:



zukommt<sup>2)</sup>. Nach Formel I läge *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoff, nach Formel II das gemischte Anhydrid der Phenylcarbaminsäure mit *aci*-Methylnitramin vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2618 [1894].

<sup>2)</sup> Scholl und Holdermann, Ann. d. Chem. 345, 382 [1906].