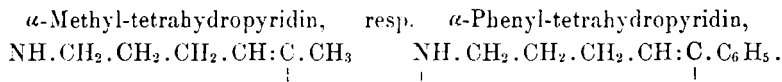


590. S. Gabriel: Synthese des  $\gamma$ -Coniceins.

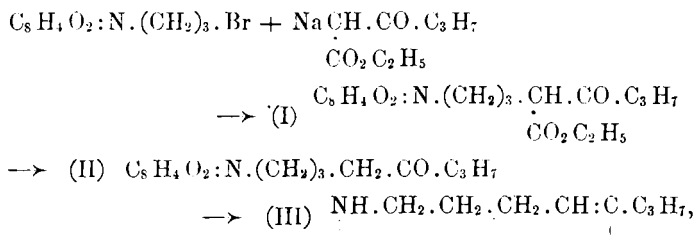
[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1909; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nach den von mir letzthin<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren gelingt es leicht, Säurederivate von  $\delta$ -Aminoketonen,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  [ $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], zu bereiten. So wurden z. B. aus Brompropylphthalimid und Natracetessigester bzw. aus  $\delta$ -Phthalimidovalerylchlorid und Benzol das  $\delta$ -Phthalimido-butylmethylketon,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , resp. das  $\delta$ -Phthalimido-valerophenon,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , gewonnen; die hydrolytische Abspaltung der Phthalsäure aus diesen Körpern führte aber nicht zu den entsprechenden  $\delta$ -Aminoketonen sondern zu den um 1 Mol. Wasser ärmeren, cyclischen Aminen, nämlich zu



Es war deshalb zu erwarten, daß bei analogem Reaktionsverlauf aus Brompropylphthalimid und Natriumbutyrylessigester gemäß dem Schema:



$\alpha$ -Propyl-tetrahydropyridin (III), d. h.  $\gamma$ -Conicein, resultieren würde.

Letztere Base ist zuerst von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> aus Bromconiin und Alkali, zuletzt von R. Löffler und K. Tschunke<sup>3)</sup> aus Conhydrin durch Wasserabspaltung gewonnen und von R. Wolfenstein<sup>4)</sup> im natürlichen Coniin — und zwar zuweilen als Hauptbestandteil — aufgefunden worden. J. v. Braun und A. Steindorff<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2011 [1908]; **42**, 1243, 1248 [1909].

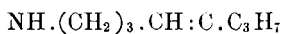
<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 109 [1885]; s. auch E. Lellmann, ebend. **22**, 1000 [1889].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 944 [1909].

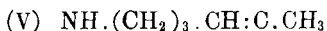
<sup>4)</sup> Diese Berichte **28**, 302 [1895]; **29**, 1956 [1896].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **38**, 3094 [1905].

haben sodann gezeigt, daß das  $\gamma$ -Conicein bei der Benzoylierung unter Wasseraufnahme zu einem Benzoyl- $\delta$ -aminoketon (IV) aufgespalten wird:



sich also analog dem Tetrahydro- $\alpha$ -picolin (=  $\alpha$ -Methyl-tetrahydropyridin) (V) verhält; denn auch diese Base gibt nach A. Lipp<sup>1)</sup> bei gleicher Behandlung ein Benzoylaminoketon (VI):



Die Hydrolyse des Benzoylaminoketons (IV) führt dann nach J. v. Braun und A. Steindorff wieder zurück zum  $\gamma$ -Conicein.

Ich habe die Synthese letzterer Base auf dem eingangs angedeuteten Wege wie folgt bewerkstelligt:

Man trägt in einen mit eingeschlifftem Rückflußkühler versehenen Kolben, der ein Gemisch von 13.6 g Butyryl-essigester<sup>2)</sup> und 50 ccm trockenem Benzol enthält, allmählich 3 g (ber. 3.2) Kalium ein, welche schnell unter lebhafter Wärmeentwicklung sich lösen. Zur (gelben) Lösung fügt man 21 g (ber. 23 g)  $\gamma$ -Brompropyl-phthalimid, gelöst in 30 ccm Benzol, und kocht das Ganze, nachdem man den Kühler mit einem Chlorcalciumrohr versehen hat, 24 Stunden lang auf dem Wasserbade. Dann bläst man aus der Lösung, die reichlich Bromkalium abgeschieden hat, das Benzol mit Wasserdampf ab und äthert die hinterbliebene Ölschicht aus. Nach dem Verjagen des Äthers verbleibt der rohe Phthalimidopropyl-butyrylessigester als gelbes Öl (A) 25 g (ber. 27 g). Da er nicht erstarrte, wurde von seiner Reinigung Abstand genommen und die Entesterung sowie die Abspaltung von Kohlensäure, Phthalsäure und Wasser d. h. die Überführung in die gewünschte Base, in einer Operation folgendermaßen bewerkstelligt:

Das Öl (A) 25 g, wird mit einem Gemisch von 125 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 125 ccm Wasser eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, wobei es unter Kohlensäure-Entwicklung und Dunkelfärbung größtenteils in Lösung geht. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Flüssigkeit übersättigt man mit Natronlauge und bläst daraus mit Dampf die entstandene Base ab. Das Destillat sammelt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **289**, 198; s. a. A. Lipp und E. Widermann, diese Berichte **38**, 2471 [1905].

<sup>2)</sup> Bongert, Chem. Zentralbl. **1902**, I, 28.

man, so lange es alkalisch reagiert; es verbraucht etwa 37.5 ccm *n*-Salzsäure zur Neutralisation und wird dann im Vakuum bei 70° eingedampft, wobei ein grünlicher Sirup hinterbleibt, der eine rötliche Lösung gibt.

Zur Reinigung der darin enthaltenen Base wurde die Hälfte der Lösung (15 ccm) so lange mit 10-proz. Chlorgoldlösung versetzt, als eine beim Reiben krystallisierende Emulsion sich abschied; wozu etwa 54 ccm Goldlösung verbraucht wurden. Das nach dem Abkühlen mit Eis abgesogene Goldsalz betrug 5.2 g. Es zeigte nach dem Waschen mit Eiswasser und Trocknen im Exsiccator bereits annähernd den richtigen Schmp., d. h. 66° statt 69—70°. Zur völligen Reinigung wurde eine Probe aus lauwarmer 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert und über Natronkalk getrocknet. Die Analyse ergab:

0.4698 g Sbst.: 0.1989 g Au.

$C_8H_{15}N$ ,  $HAuCl_4$ . Ber. Au 42.40. Gef. Au 42.35.

Die Ausbeute an Goldsalz beträgt, auf angewandtes Brompropylphthalimid bezogen, 29% der Theorie.

Daß  $\gamma$ -Conicein tatsächlich vorlag, wurde außerdem dadurch erwiesen, daß man die Schmelzpunkte einer Reihe von Salzen, sowie der Benzoyl- und *p*-Anisoylverbindung der künstlichen Base verglich mit denjenigen, die an den entsprechenden Präparaten des natürlichen  $\gamma$ -Coniceins beobachtet wurden.

Für die Übersendung einer größeren Probe des letzteren spreche ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. J. v. Braun meinen besten Dank aus.

Ich gebe in nachstehender Tabelle (S. 4062) eine Übersicht über die Schmelzpunkte der verglichenen Präparate.

Die von Hofmann und späteren Autoren beobachtete Grün-Rot-Färbung beim Eindampfen des salzsauren  $\gamma$ -Coniceins war auch an dem künstlichen Präparat wahrzunehmen; sie trat viel schwächer auf, als die Base über das Goldsalz gereinigt und zweimal mit Dampf abgeblasen war. v. Braun und Steindorff (l. c.) haben festgestellt, daß die Färbung ganz ausbleibt, wenn man das  $\gamma$ -Conicein aus der Benzoylverbindung abgespalten und mit Dampf abgeblasen hat, und daß die aus Bromconiin gewonnene Base sie nach dem Abblasen mit Dampf kaum noch zeigt: Die genannten Forscher neigen daher zu der Annahme, daß die Erscheinung durch eine molekulare Veränderung der Base während der Destillation unter gewöhnlichem Druck hervorgerufen wird. Mir scheint, daß auch spurenweise Verunreinigungen, die während des Eindampfens selbst im Vakuum, z. B. aus den Kautschukverbindungen, in die Lösung gelangen, die Zersetzung des Chlorhydrats und damit die Färbung veranlassen können.

$\gamma$ -Conicein.

	synthetisch	natürlich	Mischprobe
Goldsalz <sup>1)</sup> . . . . .	69—70°		
Platinsalz <sup>2)</sup> . . . . .	171° schwache, 185° starke Sinterung, 187° sinkt zusammen, 188° schmilzt unter Schäumen.		
Pikrat <sup>3)</sup> . . . . .	sintert 71°	73°	73°
	sinkt zusammen 74.5°	75°	75°
	trübe 75°	76°	
	klar 75.5°	76 1/4°	75.5°
Zinnsalz <sup>4)</sup> . . . . .	sintert schwach 211°, stärker unter Schwärzung 214°, beginnt zu schmelzen 229°, schmilzt 232°, schäumt 234°		
Beuzoylprodukt . . . . .	sintert 55°	56°	55°
	sinkt zusammen 56.5°	58°	58°
	flüssig 58°	59.5°	59°
<i>p</i> -Anisoylverbindung <sup>5)</sup> . . . . .	sintert 73°	73°	
	sinkt zusammen 74.5°	75°	75.5°
	klar 75.5°	76.5°	76.5°

Übrigens verschwindet die rote Farbe des Chlorhydrats fast völlig, wenn man die verdünnte Lösung einige Tage stehen läßt.

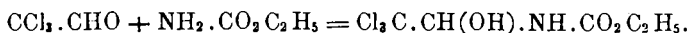
Hrn. Dr. A. Albert bin ich wiederum für eifrige und erfolgreiche Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

## 591. Otto Diels und Carl Seib: Über Chloral-urethan.

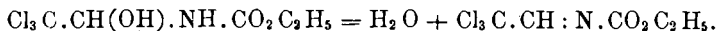
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1909.)

Durch direkte Kondensation von Chloral mit Urethan entsteht nach den Beobachtungen von Bischoff<sup>6)</sup> Chloral-urethan:



Diesem läßt sich, wie Moscheles<sup>7)</sup> gefunden hat, 1 Mol. Wasser entziehen unter Bildung des sogenannten Anhydro-chloral-urethans:



<sup>1)</sup> Ältere Angaben: 67—69°, 69—70°.

<sup>2)</sup> v. Braun: 195°; Löffler: 192°.

<sup>3)</sup> Ältere Angaben: 62°, 72—73°, 78°.

<sup>4)</sup> Aus Alkohol. Ältere Angaben: 215° unter beginnender Zersetzung.

<sup>5)</sup> Ältere Angabe: 80°.

<sup>6)</sup> Diese Berichte **7**, 631 [1874].      <sup>7)</sup> Diese Berichte **24**, 1803 [1891].