

16. Ernst Späth und Otto Hromatka: Zur Konstitution des Conessins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 25. November 1929.)

In unreinem Zustand haben zuerst J. Stenhouse¹⁾ und R. Haines²⁾ diese Pflanzenbase, die sie Wrightin benannten, aus den Samen und der Rinde von *Wrightia antidysenterica* R. Br. isoliert. Aber erst Warnecke³⁾ hat dieses Alkaloid rein gewonnen und die richtige Bruttoformel $C_{24}H_{40}N_2$ aufgestellt. Da etwa gleichzeitig von K. Polstorff und P. Schirmer⁴⁾ dieselbe Verbindung aus der Conessirinde, der Rinde von *Holarrhena africana* D. C. und *antidysenterica*, erhalten wurde, ließ man in der Folgezeit den Namen Wrightin fallen und ersetzte ihn durch die Bezeichnung Conessin. Die Bruttoformel und die Einheitlichkeit des Conessins wurde zwar von Ulrici⁵⁾ angezweifelt, jedoch durch die Arbeiten von Giemsa und Halberkann⁶⁾, F. L. Pyman⁷⁾ und endlich Kanga, Ayyar und Simonsen⁸⁾ sichergestellt.

Unsere Kenntnisse über die Konstitution des Conessins sind sehr dürftige. Die Unmöglichkeit der Acylierung des Conessins bewies den tertiären Charakter der beiden Stickstoffatome dieser Base. Während Pyman nach der Methode von Herzig und Meyer 3 Methylgruppen am Stickstoff bestimmte, fanden Giemsa und Halberkann deren 4. Die letzteren Autoren gewannen aus Conessin durch Behandeln mit Jodsäure eine Verbindung von der Formel $C_{24}H_{42}O_2N_2$, die zwei Hydroxylgruppen enthielt. Damit war die Anwesenheit einer Doppelbindung im Conessin wahrscheinlich geworden.

Nachdem E. Hesse (Breslau) vor kurzem gezeigt hat, daß Conessin auf Tuberkelbacillen schon in kleinen Konzentrationen eine starke Wirkung ausübt, haben wir diese Base einer Untersuchung unterzogen. Wir teilen unsere vorläufigen Ergebnisse deshalb mit, weil wir uns voraussichtlich in der nächsten Zeit nicht die nötigen Materialmengen werden verschaffen können, um das schwierige Problem der Konstitutions-Ermittlung des Conessins einigermaßen abschließend zu behandeln.

Zunächst bemühten wir uns, einen Einblick in die Funktion der beiden Stickstoffatome des Conessins zu erhalten. Polstorff und Schirmer wollen beim Hofmannschen Abbau des Conessin-dimethyl-ammoniumhydroxyds bei 150° Methylalkohol und Conessin erhalten haben, während bei stärkerem Erhitzen Abspaltung von Ammoniak auftrat. Man darf annehmen, daß diese Angaben nicht richtig sind. Später untersuchten Giemsa und Halberkann diese Reaktion genauer und fanden, daß beim Erhitzen der quartären Base im Vakuum auf 200° Trimethylamin abgespalten wird. Während diese Autoren das Trimethylamin durch die Bildung des Hydrochlorides und des Golddoppelsalzes sicher bestimmten, wurde der Basenrückstand nicht näher untersucht. Erst Kanga, Ayyar und Simonsen isolierten bei dieser Reaktion zwei Spaltbasen, von denen sie die eine kristallisiert erhielten und als Apo-conessin, $C_{22}H_{33}N$, bezeichneten. Den von diesen

¹⁾ *Pharmac. Journ. Transact.* [2] 5, 493. ²⁾ *Pharmac. Journ. Transact.* [2] 6, 432.

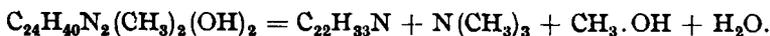
³⁾ *B.* 19, 60 [1886]; *Arch. Pharmac.* [3] 26, 248, 281. ⁴⁾ *B.* 19, 78, 1682 [1886].

⁵⁾ *Arch. Pharmaz.* 256, 57 [1918]. ⁶⁾ *Arch. Pharmaz.* 256, 201 [1918].

⁷⁾ *Journ. chem. Soc. London* 115, 163 [1919].

⁸⁾ *Journ. chem. Soc. London* 1926, 2123.

Autoren beschriebenen Reaktionsverlauf kann man durch die folgende Gleichung darstellen:



Bei der genaueren Prüfung dieser Reaktion konnten wir zeigen, daß diese Annahme nicht zutrifft. Vorerst lag uns daran, den beim Hofmannschen Abbau des Conessin-dimethyl-ammoniumhydroxyds gebildeten Methylalkohol möglichst vollständig aufzufangen und zu bestimmen. Hierzu wurde das Kölbchen eines Methoxyl-Apparates mit flüssiger Luft gekühlt, die beim Abbau gebildeten flüchtigen Produkte in diese Apparatur eingeleitet und so kondensiert. Die sogleich durchgeführte Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel gab dann die abgespaltene Menge an Methylalkohol. Die Brauchbarkeit der verwendeten Methode wurde mit gewogenen Quantitäten Methylalkohols in ungefähr gleichen Mengen, wie bei der genommenen Einwaage zu erwarten waren, unter genau den gleichen Bedingungen geprüft. Hierbei wurden 90% des angewandten Methylalkohols bestimmt. Beim Hofmannschen Abbau des Conessins konnten wir die Bildung des Apo-conessins in einer Ausbeute von 60–70% nachweisen. Bei der quantitativen Bestimmung des bei dieser Reaktion gebildeten Methylalkohols haben wir nur 10% der berechneten Menge erhalten. Somit ist es ausgeschlossen, daß die Hauptreaktion, nämlich die Apo-conessin-Bildung, unter Abspaltung von Methylalkohol vor sich geht. Das am nicht abgespaltenen Stickstoffatom durch Addition von Jodmethyl angefügte Methyl kann also durch den Hofmannschen Abbau nur zu etwa 10% abgesprengt worden sein, so daß wir den Verlauf der Hauptreaktion durch die folgende Gleichung wiedergeben dürfen: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2 = \text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N} + \text{N}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Damit steht eine Reihe von Tatsachen in bestem Einklang. Gemäß der von uns angenommenen Umsetzung enthält das Apo-conessin zwei Methylgruppen am Stickstoff. Nimmt man den Reaktionsverlauf an, welchen Kanga, Ayyar und Simonsen beschreiben, so müßte eine Methylgruppe am Stickstoff des Apo-conessins sitzen. Die Bestimmung nach Herzig und Meyer beweist aber die Anwesenheit von zwei Methylresten in dieser Abbaubase.

Das Conessin enthält eine Doppelbindung, wie schon Giemsa durch die Bildung von Dioxy-conessin annehmen konnte. Wenn man Conessin bei Anwesenheit von Palladium-Tierkohle hydriert, so findet langsame Wasserstoff-Aufnahme statt, die bei der Bildung des Dihydro-conessins stehen bleibt. Damit ist also das Ergebnis von Giemsa und Halberkann bestätigt.

Die Doppelbindung des Conessins ist naturgemäß auch im Apo-conessin vorhanden. Das Stickstoffatom des Conessins, welches bei der Erhitzung des Conessin-dimethyl-ammoniumhydroxyds abgespalten wird, liegt, wie schon früher festgestellt wurde, in acyclischer Bindung in Form des Komplexes $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ vor und erzeugt durch den Ablauf der Hofmannschen Reaktion infolge Bildung von Trimethylamin und Wasser eine zweite Doppelbindung in der erhaltenen Abbaubase. Das zweite Stickstoffatom des Conessins trägt nur eine Methylgruppe und ist in monocyclischer Bindung eingegliedert. Bei der ersten Stufe des Hofmannschen Abbaues des quartär methylierten Conessins findet an diesem zweiten Stickstoffatom nur untergeordnete Methylalkohol-Abspaltung unter Zurückbildung des ursprünglichen stickstoffhaltigen Ringes statt, in der Hauptsache aber wird dieser

Ring zu einer Dimethylaminogruppe unter Entstehung einer neuen Doppelbindung geöffnet. Waren die erhaltenen Ergebnisse und Schlüsse richtig, so mußte das Apo-conessin drei Doppelbindungen besitzen. Tatsächlich nahm diese Base bei der katalytischen Hydrierung die der Addition von 3 Mol. Wasserstoff entsprechende Menge dieses Gases auf. Das erhaltene Hexahydro-apoconessin bildete eine bei 70° schmelzende Verbindung. Durch dieses Ergebnis ist unsere für den Verlauf der Hofmannschen Reaktion angegebene Gleichung neuerlich bewiesen.

Dem Apo-conessin kann daher nicht die Formel $C_{22}H_{33}N$ zukommen, wie Kanga, Ayyar und Simonsen annehmen, sondern es muß die Zusammensetzung $C_{23}H_{35}N$ besitzen. Eine mit einer größeren Substanzmenge durchgeführte Chlorbestimmung am charakteristischen Chlorhydrat des Apo-conessins lieferte einen Wert, der eindeutig auf die Formel $C_{23}H_{35}N$, HCl stimmte.

Nun wurde an Apo-conessin Jodmethyl addiert, aus dem Jodmethylat die quartäre Base dargestellt und dieselbe dem Hofmannschen Abbau unterzogen. Bemerkenswerterweise entstand hierbei keine stickstoff-freie Verbindung, sondern es wurde Base zurückgebildet. Solche Fälle, wo die Reaktion nach Hofmann noch vor der Bildung der stickstoff-freien Verbindung stehen bleibt, sind in der chemischen Literatur vielfach beschrieben worden. Ebenso wie bei solchen Beispielen häufig der Abbau nach Emde zum Ziele führte, konnte auch beim Apo-conessin durch diese Reaktion ein Erfolg erreicht werden. Das Chlormethylat des Apo-conessins gab bei der Einwirkung von Natrium-amalgam ein flüchtiges Amin, das durch das Goldsalz und als Dinitro- α -naphthol-Salz mit Trimethylamin identifiziert werden konnte, und in etwa 50-proz. Ausbeute eine stickstoff-freie Verbindung, die bei 74–76° schmolz, starke Linksdrehung zeigte und die Bruttoformel $C_{21}H_{30}$ besaß. Diese Verbindung nahm bei der katalytischen Hydrierung mit 50-proz. Palladium-Tierkohle ungefähr 6 Wasserstoffatome auf.

Über die Art des im Conessin vorhandenen Ringsystems lassen sich vorläufig nur Vermutungen aussprechen, da die bisher durchgeführten Abbaureaktionen wenig Entscheidendes aussagten. Die Oxydation des Conessins mit einer 4 Sauerstoffatomen entsprechenden Lösung von Kaliumpermanganat in schwach alkalischem Medium gab keine einfache Mono- oder Dicarbonsäure. Auch energischere Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte keine faßbaren einfacheren Produkte, die für die Konstitution dieser Base von Interesse gewesen wären. Der Verlauf des Hofmannschen und des Emdeschen Abbaues am cyclisch gebundenen Stickstoffatom des Conessins ist ganz ähnlich wie der des *N*-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin. Die erste Stufe des Hofmannschen und Emdeschen Abbaues beim Chlormethylat des *N*-Methyl-tetrahydro-isochinolin verläuft glatt, dagegen entstehen bei der zweiten Stufe des Hofmannschen Abbaues im wesentlichen Methylalkohol und die tertiäre Ausgangsbase ohne Bildung eines Kohlenwasserstoffes. Erst die Reaktion von Emde gibt unter Bildung von Trimethylamin die stickstoff-freie Verbindung. Nach diesen Erfahrungen hätte man vermuten können, daß im Conessin ein *N*-Methyl-tetrahydro-isochinolin vorliegt, das bei 1 keinen Substituenten trägt, aber an anderen Stellen verschiedenartige Reste angegliedert hat. Wäre diese Annahme richtig gewesen, so hätte man erwarten können, daß der beim

Abbau des Conessins erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{30}$ bei der katalytischen Hydrierung nicht allein die 6 Wasserstoffatome aufnehmen wird, die man auf Grund des Vorliegens einer Doppelbindung im Conessin und zweier durch den Abbau entstandener Doppelbindungen erwarten durfte, sondern es hätte auch möglich sein müssen, eine weitere Aufnahme von 6 Wasserstoffatomen zur Hydrierung des Benzolkerns zu erzwingen. Es gelang uns wohl, bei der von uns verwendeten Versuchsanordnung, ungeeignetes Mesitylen bei Anwesenheit von Palladium-Tierkohle bei 80° quantitativ zu hydrieren. Dagegen waren wir nicht im Stande, den Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{36}$ zu einer weiteren Aufnahme von Wasserstoff zu veranlassen. Damit glauben wir das Vorhandensein eines Benzolkerns im Conessin ausgeschlossen zu haben. Mit diesem Ergebnis steht im Einklang, daß Mol.-Refraktion und Mol.-Dispersion des Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{36}$ gegen die Anwesenheit eines Benzolringes in dieser Verbindung sprechen. Demnach bleibt nur noch die Annahme, daß im Conessin, falls die bisher bestimmte Zahl der Wasserstoffatome der Bruttoformel richtig ist, eine Kombination von 4 hydrierten carbocyclischen Ringen vorliegt, an welche ein Ring mit einem Stickstoffatom als Ringglied angeschlossen ist. In diesem Ringkomplex oder in einer Seitenkette desselben sitzt eine Doppelbindung, die schwer hydrierbar ist.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Conessins.

Einen Teil des verwendeten Conessins erhielten wir von Hrn. Kollegen Giemsa in Hamburg, dem wir auch an dieser Stelle bestens danken. Eine andere Partie gewannen wir aus Samen von *Wrightia antidysenterica* R. Br. Die gemahlene Samen wurden im Soxhlet-Apparat mit heißem Alkohol erschöpfend ausgezogen. Der mit überschüssiger 5-proz. Salzsäure versetzte, von Alkohol befreite Extrakt wurde mit Äther ausgeschüttelt, um beträchtliche Mengen Fett und andere nicht-basische Substanzen aufzunehmen. Hierauf wurde die salzsaure Lösung mit Ammoniak alkalisiert. Als die Lösung nahe an den Neutralisationspunkt kam, jedoch noch sauer reagierte, schieden sich schwarzbraune, zähe Massen ab, die entfernt wurden. Versetzte man nun mit überschüssigem Ammoniak, so trat eine hellgelbe, flockige Fällung auf, die mit Chloroform aufgenommen wurde. Die beim Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Rohbasen wurden in 5-proz. Salzsäure gelöst, von geringen Mengen nicht-basischer Stoffe filtriert und nach dem Versetzen mit überschüssigem Ammoniak mit Petroläther (wie bei Pyman) ausgeschüttelt. Die beim Vertreiben des Petroläthers erhaltene, hellbraune, ölige Base krystallisierte z. T. nach Zusatz von Aceton und lieferte ein schon ziemlich reines Conessin. Der Basenrest wurde in alkohol. Lösung in das saure Oxalat übergeführt, wobei das Conessin-Oxalat in der Hauptsache auskrystallisierte. Die aus diesem Salz gewonnene Base krystallisierte aus kaltem Aceton und lieferte so reines Conessin vom Schmp. 123° . Eine Trennung der Nebenbasen wurde von uns bisher nicht durchgeführt.

Dihydro-conessin.

Katalytisch erregter Wasserstoff bildet aus Conessin das Dihydro-conessin: 0.4 g 5-proz. Palladium-Tierkohle wurden in 5 ccm 50-proz. wäßrigen Alkohols aufgeschlämmt und in der Schüttel-Ente vollständig aushydriert.

Dann wurde eine Lösung von 1.005 g Conessin in 20 ccm absol. Alkohol zugesetzt und bei Zimmer-Temperatur so lange mit Wasserstoff geschüttelt, bis keine Wasserstoff-Aufnahme mehr eintrat. Im Laufe von 160 Stdn. wurden 80 ccm verbraucht, während man für die Aufnahme von 2 Wasserstoff-Atomen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur (750 mm, 27⁰) 70 ccm Wasserstoff berechnen kann. Die alkohol. Lösung wurde nun von der Palladium-Tierkohle filtriert, am Wasserbade zur Trockne gebracht, der erhaltene Rückstand in 150 ccm heißer verd. Salzsäure gelöst und filtriert. Der beim Alkalisieren mit Natronlauge erhaltene Niederschlag wurde mit Äther aufgenommen, der nach dem Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand in Aceton gelöst und durch vorsichtigen Wasser-Zusatz krystallisiert erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf die angegebene Weise erhielten wir eine konstant bei 105–105,5⁰ schmelzende Verbindung, welche Dihydro-conessin vorstellte. Dies stimmt mit den Angaben von Osada⁹⁾, der etwa gleichzeitig mit uns diesen Stoff erhielt, überein.

4.364 mg Sbst.: 12.890 mg CO₂, 4.394 mg H₂O.

C₂₄H₄₂N₂. Ber. C 80.37, H 11.78. Gef. C 80.56, H 11.27.

In verdünnter kalter Salzsäure ist das Chlorhydrat des Dihydro-conessins schwer löslich. Das Gemenge von Conessin und Dihydro-conessin zeigt starke Schmelzpunkts-Depression.

Apo-conessin.

Bei der Darstellung dieser Verbindung folgten wir im wesentlichen den Angaben von Kanga, Ayyar und Simonsen. Zunächst wurde Conessin-Dijodmethylat, das im Vakuum-Röhrchen bei 315–316⁰ unt. Zers. schmolz, mittels Silberoxyds in die quartäre Base überführt. Bei der Zersetzung dieses Stoffes vermieden wir dadurch höhere Temperaturen, daß wir die wäßrige Lösung tropfenweise in einen evakuierten, am siedenden Wasserbade befindlichen Kolben einfließen ließen. Nach Beendigung dieser Operation wurde der Kolben-Inhalt mit Äther und Wasser aufgenommen. Die Äther-Lösung hinterließ krystallisiertes Apo-conessin von großer Reinheit. Die wäßrige Lösung wurde nochmals derselben Zersetzung unterzogen. Nach 2-maliger Wiederholung dieses Verfahrens wurde der Kolben-Inhalt auf 200⁰ erhitzt und dadurch ein nicht krystallisierendes Basen-Gemisch erhalten, aus dem über das schwer lösliche saure Sulfat ein wenig Apo-conessin gewonnen werden konnte. Das erhaltene Apo-conessin schmolz bei 69⁰, die Ausbeute war 63% der berechneten.

Pikrat des Apo-conessins: 0.05 g reines Apo-conessin wurden in methylalkoholischer Lösung mit 0.043 g Pikrinsäure versetzt. Die beim Reiben sich ausscheidenden Krystalle schmolzen im offenen Röhrchen bei 234⁰ unter Zersetzung.

Das Apo-conessin-Hydrochlorid ist schwer löslich in salzsäure-haltigem kalten Wasser.

0.8824, 0.5016 g Sbst.: 0.3504, 0.2002 g AgCl.

C₂₃H₃₅N, HCl. Ber. Cl 9.80. Gef. Cl 9.82, 9.87.

C₂₂H₃₃N, HCl. Ber. Cl 10.20.

Nach Herzig und Meyer konnten im Apo-conessin zwei Methyle am Stickstoff bestimmt werden.

0.1176 g Sbst.: 0.2039 g AgJ (Herzig u. Meyer).

C₂₃H₃₅N. Ber. 2CH₃ 9.24. Gef. CH₃ 11.09.

⁹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1927, 98.

Die Mutterlaugen des Apo-conessins wurden auf freie Base verarbeitet und die ätherische Lösung derselben mit Pikrinsäure gefällt. Durch Um-lösen aus Aceton wurden Krystalle erhalten, die sich bei 222° unter Auf-schäumen völlig zersetzten. Das Gemisch dieses Pikrates mit dem Pikrat des Apo-conessins schmolz bei 195—208°, wodurch die Verschiedenheit der beiden Verbindungen deutlich bewiesen ist. Die aus dem Pikrat gewonnene freie Base konnte bisher nicht kristallisiert erhalten werden.

Bestimmung des beim Hofmannschen Abbau des Conessin-di-methyl-ammoniumhydroxyds auftretenden Methylalkohols.

0.3951 g Conessin-Dijodmethylat wurden in Wasser gelöst und bei Zimmer-Temperatur mit überschüssigem reinen Silberoxyd behandelt. Nach der Filtration vom Silberoxyd und Silberjodid wurde die Lösung in einen 100-ccm-Rundkolben gebracht, in dem später der Abbau vorgenommen wurde, und im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali bei Zimmer-Temperatur vollständig eingedunstet. Dann wurde der Kolben durch einen Destillations-Bügel mit der Vorlage verbunden. Diese bestand aus dem Zersetzungskölbchen eines Methoxyl-Apparates nach Zeisel und einem anschließenden Schlangenrohr, das mit Manometer-Flasche und Luftpumpe verbunden war. Kölbchen und Schlangenrohr waren mit flüssiger Luft gekühlt. In das Zersetzungskölbchen reichte eine Siedecapillare, durch die am Schluß der Reaktion ein feiner Luftstrom gesaugt wurde, um die entstehenden flüchtigen Stoffe quantitativ in die Kühlvorlage zu treiben. Nach erfolgter Kühlung der Vorlagen wurde auf 12 mm evakuiert, der Kolben mit der quartären Base langsam auf 200° erhitzt und 2 Stdn. bei dieser Temperatur erhalten. Am Ende wurde ein schwacher Luftstrom durchgesaugt. Dann wurde das Vakuum aufgehoben, das Schlangenrohr mit Jodwasserstoff-säure ausgespült und diese Flüssigkeit in das Kölbchen gebracht. Dasselbe wurde nun sogleich an den Methoxyl-Apparat angeschlossen, 20 Min. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen und dann in gewohnter Weise die Methoxyl-Bestimmung durchgeführt.

0.3951 g Conessin-Dijodmethylat, enthaltend 0.2199 g Conessin, gaben hierbei 0.0145 g AgJ. Daraus lassen sich 0.00198 g Methylalkohol berechnen, während die für die Abspaltung eines Mols Methylalkohol geforderte Menge 0.0196 g betragen würde. Es wurden also nur etwa 10% der berechneten Menge Methylalkohols abgespalten.

Die Brauchbarkeit des verwendeten Verfahrens wurde dadurch geprüft, daß eine gewogene Menge wäßrigen Methylalkohols unter genau den gleichen Bedingungen der Destillation im Vakuum unterzogen wurde, wobei 90% des angewandten Methylalkohols bestimmbar waren.

Hydrierung des Apo-conessins.

1.7 g 6-proz. Palladium-Tierkohle wurden in 10 ccm 10-proz. Essig-säure aufgeschlämmt und in der Schüttel-Ente vollkommen aushydriert. Dann wurde eine Lösung von 2.00 g Apo-conessin in 12 ccm 10-proz. Essig-säure zugesetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Während die Wasserstoff-Aufnahme bis etwa 2 Mole Wasserstoff schnell vorstatten ging, erfolgte die weitere Aufnahme, ähnlich wie beim Conessin, langsam, weshalb die Ente auf etwa 80° geheizt wurde. Nach 20-stdg. Einwirkung ging die Reaktion nur mehr sehr langsam vor sich und wurde daher unterbrochen. An Stelle

von 446 ccm Wasserstoff bei 15° und 743 mm waren 400 ccm aufgenommen worden. Die heiße essigsäure Lösung wurde durch Filtration von der Palladium-Tierkohle getrennt und die letztere mit Alkohol vollkommen erschöpft. Beide Auszüge wurden vereinigt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit 10-proz. Essigsäure in der Hitze gelöst. Dabei trat zuerst Schmelzen der Substanz und erst nach Zusatz einer größeren Menge des Lösungsmittels vollständige Lösung ein. Beim Erkalten krystallisierte eine filzige Masse von feinen Nadeln des Acetats der hydrierten Base. Diese Verbindung wurde in die freie Base überführt, mit Äther aufgenommen und der nach dem Vertreiben des Lösungsmittels erhaltene Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Hierbei ergaben sich feine, weiße Nadeln, welche bei 69–70° schmolzen.

4.055 mg Sbst.: 12.435 mg CO₂, 4.520 mg H₂O.

C₂₂H₄₁N. Ber. C 83.30, H 12.47. Gef. C 83.63, H 12.47.

In den Mutterlaugen waren etwa 0.7 g einer Verbindung vorhanden, die mit Äther nicht ausgezogen werden konnte. Extraktion mit Chloroform lieferte jedoch ein teilweise krystallisierendes Produkt, das durch ein im Vakuum-Röhrchen bei 255–256° unter Zersetzung schmelzendes Pikrat einigermaßen charakterisiert werden konnte.

4.778 mg Sbst.: 0.412 ccm N (20°, 759 mm Hg) (Pregl). — 3.790 mg Sbst.: 0.336 ccm

N (21°, 746 mm Hg). — 5.698 mg Sbst.: 0.485 ccm N (22°, 761 mm Hg).

Gef. N 10.03, 10.10, 9.86.

Abbau des Apo-conessins nach Emde.

Zuerst wurde das Jodmethylat des Apo-conessins durch Erhitzen von 1 g dieser Base mit 4 ccm Jodmethyl im Einschlußrohr auf 100° erhalten. Diese Verbindung wurde in 350 ccm heißen Wassers gelöst und die heiße Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberchlorid 2 Stdn. am Wasserbade reagieren gelassen. Die Lösung wurde nun von den Silberhalogeniden filtriert und auf dem Wasserbade auf 20 ccm eingengt. In dieser Wasser-Menge war das Chlormethylat in der Hitze löslich, beim Abkühlen jedoch schieden sich farblose Krystalle dieses Salzes aus. Die Lösung wurde in einen Kolben mit aufgesetztem Steigrohr gebracht. Um flüchtige Amine gewinnen zu können, war das obere Ende des Steigrohres mit einem Absorptions-Apparat verbunden, der mit 15-proz. Salzsäure gefüllt war. Zu der am erhitzten Wasserbade befindlichen Lösung wurden im Laufe von 7 Stdn. portionsweise 38 g 5-proz. Natrium-amalgam hinzugegeben. Allmählich schied sich ein farbloses Öl aus, außerdem war eine starke Entwicklung von flüchtigen Aminen zu beobachten. Um diese Amine einigermaßen vollständig zu gewinnen, wurden nach Beendigung der Reaktion einige Kubikzentimeter Wassers abdestilliert und das Destillat mit der Salzsäure aus dem Absorptions-Apparat vereinigt. Der nach dem Abdestillieren der Amine zurückbleibende, stark alkalische Kolben-Inhalt wurde mehrfach mit Äther ausgezogen, wobei das abgeschiedene Öl in Lösung ging. Die wäßrige Schicht wurde nochmals mit Natrium-amalgam 6 Stdn. erhitzt und so eine weitere Menge der äther-löslichen Substanz erhalten. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und zur Abtrennung der basischen Stoffe mehrfach mit 2-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die in die wäßrige Lösung gegangene Base wurde durch Zusatz stärkerer Salzsäure in Form eines schwer löslichen Chlorhydrates ausgefällt. Die ätherische Lösung,

welche nur mehr nicht-basische Verbindungen enthielt, wurde von Äther befreit und gab 0.492 g Krystalle, die roh bei 64–71° schmolzen. Durch Destillation im Hochvakuum wurde die Verbindung gereinigt. Sie ging bei 0.01 mm und 150–170° Luftbad-Temperatur über. Lösen in Äther und Versetzen mit Methylalkohol gab große, säulenförmige, farblose Krystalle, die bei 74–76° schmolzen.

5.694, 4.971 mg Sbst.: 18.581, 16.262 mg CO₂, 5.459, 4.725 mg H₂O (Pregl).
C₂₁H₃₀. Ber. C 89.30, H 10.72. Gef. C 88.99, 89.22, H 10.73, 10.64.

Der Kohlenwasserstoff ist stark optisch aktiv.

In Pyridin wurde der folgende Drehwert beobachtet:

$$p = 8.71, d^{15} = 0.989, \alpha_D = -15.83^\circ \text{ (1-dm-Rohr)}, [\alpha]_D^{15} = -183.7^\circ.$$

In den flüchtigen basischen Bestandteilen wurde durch die Untersuchung des Goldsalzes Trimethylamin aufgefunden.

Hydrierung des Kohlenwasserstoffes C₂₁H₃₀.

0.25 g 50-proz. Palladium-Tierkohle wurden nach Zusatz von 5 ccm Eisessig in der Schüttel-Ente aushydriert. Dann wurde 1 g des Kohlenwasserstoffes C₂₁H₃₀ in das Schüttelgefäß gebracht und mit 15 ccm Eisessig nachgespült. Bei der nun durchgeführten Hydrierung wurden 2 Mole Wasserstoff schnell aufgenommen, das dritte wurde bei mäßiger Erwärmung absorbiert. Die Lösung wurde nun von der Palladium-Tierkohle filtriert und die letztere mehrfach mit heißem Eisessig nachgewaschen. Nach dem Verdampfen des Filtrats im Vakuum bei 50° blieb ein Rückstand im Gewicht von 0.974 g. Durch Umlösen aus Eisessig wurde die Verbindung rein vom Schmp. 56–58° erhalten. Es liegt das Hexahydroprodukt des Kohlenwasserstoffes C₂₁H₃₀ vor.

3.320 mg Sbst.: 10.670 mg CO₂, 3.590 mg H₂O (Pregl).
C₂₁H₃₆. Ber. C 87.41, H 12.59. Gef. C 87.65, H 12.10.

Refraktion und Dispersion dieser Verbindung wurden von Hrn. Dr. Wolfgang Leithe bestimmt.

$$d^{25} = 0.9547, n_D 1.50383, n_D 1.50664, n_F 1.51278, n_G 1.51808.$$

Alle Werte wurden bei 52° bestimmt.

	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Gef.	89.82	1.34	2.13
Ber. C ₂₁ H ₃₆	90.37	1.34	2.22

(Eisenlohr 1910).

Während der Kohlenwasserstoff C₂₁H₃₀ stark linksdrehend ist, zeigt seine Hexahydroverbindung schwache Rechtsdrehung.

In Benzol-Lösung wurde beobachtet: $p = 6.83, d^{15} = 0.891, \alpha_D = +0.44^\circ$ (1/2-dm-Rohr), $[\alpha]_D^{15} = +14.5^\circ$.