

## Kakodylsäure bei 25°.

$$k_a = 6.4 \times 10^{-7} \quad k_b/K = 32 \quad \mu_\infty(\text{Säure}) = 354.5 \quad \mu_\infty(\text{Salz}) = 61.$$

v	[H <sup>+</sup> ]	[AsO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]	$\frac{\mu}{\text{berechnet}}$	$\frac{\mu}{\text{gefunden}}$	$\frac{\mu}{\text{aus } k_a = 3.7 \times 10^{-7}}$
8	0.000.1266	0.000.5001	0.60	0.61	0.61
16	1154	2286	0.88	0.87	0.86
32	0998	0990	1.32	1.31	1.22
64	0814	0403	2.00	1.98	1.72
128	0080	0155	2.98	2.97	2.43
256	0474	0058	4.39	4.44	3.43

Unter Berücksichtigung der geringen Unsicherheit bei der Feststellung der numerischen Constanten lässt die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus der Theorie der amphoteren Elektrolyte berechneten Werthe kaum zu wünschen übrig. Zum Vergleich habe ich die aus dem einfachen Verdünnungsgesetz berechneten Zahlen in der letzten Spalte beigegeben. Hier weichen die Zahlen von den experimentellen Werthen bis zu 30 pCt. ab. Aus dem Vergleich der »Constanten«  $k_a$  geht dasselbe hervor.

v	8	16	32	64	128	256
$k_a$ aus $\mu$ gefunden	3.7	3.9	4.3	4.9	5.5	$6.2 \times 10^{-7}$
$k_a$ berechnet	3.6	3.8	4.4	5.0	5.5	$6.1 \times 10^{-7}$

Nach dem Verdünnungsgesetz sollte die Constante gleich 3.7 bleiben.

Man kann also sagen, dass die Walker'sche Theorie auch in diesem Falle die gefundenen Werthe der Leitfähigkeit sehr genau wiedergiebt.

Dundee, University College.

## 575. M. Scholtz: Isomere Coniniumjodide.

[Mittheilung aus der pharmaceutischen Abtheilung des chemischen Instituts zu Greifswald.]

(Eingeg. am 1. October 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Dass ein an fünf verschiedene Radicale gebundenes Stickstoffatom in zwei optisch-activen Formen aufzutreten vermag, ist von Le Bel am Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid<sup>1)</sup>, von Pope und Peachey an dem von Wedekind dargestellten  $\alpha$ -Benzylphenyläthylmethylammoniumjodid<sup>2)</sup> und von Jones am Phenylbenzylmethyl-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 112, 725; diese Berichte 33, 1003 [1900].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 15, 192 [1899], s. auch Wedekind, Zeitschr. phys. Chem. 45, 235, [1903].

äthylammoniumjodid<sup>1)</sup> gezeigt worden. Ist die Analogie zwischen dem asymmetrischen Stickstoffatom und dem asymmetrischen Kohlenstoffatom eine so weitgehende, wie es hiernach den Anschein hat, so sollte es einen einfachen Weg geben, das optisch-active Stickstoffatom in Combination mit dem asymmetrischen Kohlenstoff zu erhalten. Die synthetischen Arbeiten E. Fischer's in der Zuckergruppe haben den Beweis geliefert, dass eine optisch-active Verbindung, wenn ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom in sie eingeführt wird, zwei neue Verbindungen von verschiedenen physikalischen Eigenschaften liefert, da sich das von vorn herein asymmetrische Molekül mit der Rechts- und Links-Form des neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu zwei Verbindungen vereinigt, die nicht mehr im Verhältniss von Bild und Spiegelbild stehen<sup>2)</sup>. Gleichzeitig zeigte E. Fischer aber, dass die beiden neuen Verbindungen keineswegs in gleichen Mengen entstehen, da das Mengenverhältniss sehr durch die Temperatur beeinflusst wird, und dass auch ausschliesslich die eine Modifikation entstehen kann. Überträgt man diese Verhältnisse auf das Stickstoffatom, und nimmt man an, dass jedes asymmetrische, d. h. mit fünf verschiedenen Radicalen verbundene, Stickstoffatom in zwei optisch-activen Formen aufzutreten vermag, so wäre bei der Addition eines Halogenalkyls an eine optisch-active tertiäre Base, die Verschiedenheit der fünf Radicale vorausgesetzt, die Möglichkeit vorhanden, zu zwei stereoisomeren Verbindungen zu gelangen. Das Auftreten derartiger Isomeren ist bei der Darstellung der Halogenalkyladditionsproducte optisch-activer Alkaloide allerdings niemals beobachtet worden, doch handelte es sich hierbei in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle um Addition von Jodmethyl oder anderer Halogenalkyle mit kleinen Alkylgruppen, und es ist nicht ausgeschlossen, dass die leichte Autoracemisirung, die bei activen Stickstoffverbindungen beobachtet worden ist, durch die Kleinheit der Radicale begünstigt wird. Um diese Verhältnisse in einem bestimmten Falle zu prüfen, stellte ich aus sorgfältig gereinigtem Coniin das *N*-Benzylconiin, *N*-Isoamylconiin, *N*-Aethylconiin und den Coniin-*N*-essigsäuremethylester dar und addirte an diese tertiären Basen verschiedene Halogenalkyle. In allen Fällen, in denen die fünf an Stickstoff gebundenen Radicale verschieden waren, entstanden neben einander zwei, durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterschiedene Coniniumjodide.

So entstanden je zwei Verbindungen aus:

*N*-Isoamylconiin + Benzyljodid,

*N*-Aethylconiin + Benzyljodid,

*N*-Benzylconiin + Methyljodid.

Coniinessigsäuremethylester + Benzyljodid.

<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 20, 6 [1904].    <sup>2)</sup> Ann. 270, 68 [1892].

Bei der Bildung eines Coniniumjodids mit zwei gleichen Radicalen liess sich nur eine Verbindung beobachten, so bei der Combination von Benzylconiin mit Benzyljodid. Ob indessen diese Isomerie mit der Bildung stereoisomerer Verbindungen durch Einführung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in eine optisch-active Verbindung in Vergleich zu stellen ist, erscheint zweifelhaft. Die erste Bedingung hierzu wäre Verschiedenheit des Drehungsvermögens. Diese ist zwar vorhanden, aber gering. Das Drehungsvermögen konnte nur in 7.5- bzw. 8-procentiger Lösung in Chloroform und Methylalkohol bestimmt werden. Hierbei ergaben sich im Decimeterrohr Unterschiede der Isomeren von 0.5–0.8°. Nun könnte allerdings das Drehungsvermögen des optisch-activen Stickstoffs in diesen Verbindungen ein geringes sein; was aber mehr gegen die Annahme spricht, dass es sich um optisch-active Stickstoffverbindungen handelt, ist ihre Beständigkeit. Auch nach mehrwöchentlichem Stehen der Lösungen war der Unterschied des Drehungsvermögens unverändert geblieben, während active Stickstoffverbindungen nach den bisher hierfür bekannten Beispielen sehr zur Autoracemisirung neigen<sup>1)</sup>. Man müsste daher annehmen, dass das active Kohlenstoffatom auch dem activen Stickstoffatom die Stabilität verleiht. Handelt es sich nicht um optisch-activen Stickstoff, so könnte die Isomerie auf Verschiedenheit der räumlichen Gruppierung zurückzuführen sein, wie sie von Wedekind am Benzylphenylallylmethylammoniumjodid beobachtet worden ist<sup>2)</sup>. Die Verschiedenheit des optischen Verhaltens ist für diese Erklärung kein Hinderniss, denn die räumliche Gruppierung der Radicale um das Stickstoffatom kann das Drehungsvermögen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms sehr wohl beeinflussen. Bei der Wedekind'schen Verbindung entstanden allerdings die Isomeren nur, wenn die Radicale in verschiedener Reihenfolge eingeführt wurden, während die isomeren Coniniumjodide neben einander entstehen. Dies könnte durch die Constitution des Coniins bedingt sein. Ich habe gemeinschaftlich mit Herrn Bode eine grosse Anzahl optisch-activer Alkaloide mit den verschiedensten Halogenalkylen combinirt, aber nirgends eine Andeutung ähnlicher Isomerie gefunden. Danach musste es von besonderem Interesse sein, eine dem Coniin in ihrer Constitution ähnliche Verbindung zu untersuchen. Thatsächlich gelang es Hrn. Pawlicki, durch Alkylierung des Conhydrins und Addition dieser Verbindungen an Halogenalkyle dieselben Isomeriefälle zu constatiren wie beim Coniin. Es scheint daher die ringförmige Constitution und der zum Stickstoff orthoständige Substituent zusammen mit der durch das optisch-active Kohlenstoffatom

<sup>1)</sup> Wedekind, Zeitschr. phys. Chem. 45, 235 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 518 [1899].

bedingten Asymmetrie des Moleküls eine für das Auftreten von Isomeren besonders geeignete Constellation darzustellen. Das Mengenverhältniss, in welchem die beiden Isomeren entstehen, ist ein sehr verschiedenes, und zwar scheint hierbei die Grösse der Radicale von Einfluss zu sein. So entstehen bei der Addition von Benzyljodid an *N*-Amylconiin beide Coniniumjodide etwa in gleicher Menge, bei der Addition von Methyljodid an *N*-Benzylconiin tritt die eine Verbindung ausserordentlich zurück. Eine directe Umwandlung des einen der beiden Isomeren in das andere liess sich bisher nicht herbeiführen, doch geben sie zum Theil identische Salze. So geben die beiden Isoamyl-benzyl-coniniumbasen dasselbe Pikrat; bei der Darstellung der Chloroplatinate hingegen ist die Umwandlung nur eine theilweise, indem das höher schmelzende Jodid zwei Platinsalze giebt, von denen das eine mit dem aus dem niedriger schmelzenden Jodid dargestellten Platinsalz identisch ist. Die Platinsalze der beiden Aethyl-benzyl-coniniumverbindungen hingegen sind verschieden.

Es erhob sich nun die Frage, ob dieselben Verbindungen entstehen würden, wenn die Angliederung der Radicale an den Stickstoff in anderer Reihenfolge stattfindet. Derartige Versuche sind von Wedekind in den verschiedensten Combinationen ausgeführt worden mit dem Resultat, dass sich bei cyclischen quaternären Ammoniumverbindungen die Entstehung isomerer Verbindungen nie beobachten liess<sup>1)</sup>. Ob nun die bei den Coniniumverbindungen beobachtete Erscheinung auf Spaltung des Stickstoffs in active Componenten oder auf die räumliche Gruppierung der Radicale zurückzuführen ist, in beiden Fällen war bei verschiedener Reihenfolge in der Einführung der Radicale die Entstehung derselben Isomeren zu erwarten. Thatsächlich gab die Combination Aethylconiin + Benzyljodid dieselben beiden Jodide wie die Combination Benzylconiin + Aethyljodid.

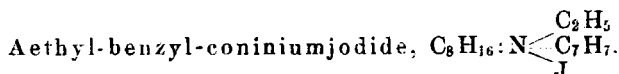
Es war bei diesen Versuchen vor allem Werth darauf zu legen, ein möglichst reines Coniin anzuwenden, da das käufliche Coniin nicht selten beträchtliche Mengen verwandter Alkaloide enthält<sup>2)</sup>. Das spezifische Drehungsvermögen der verschiedenen, von mir benutzten käuflichen Präparate schwankte zwischen 11.5° und 13.5°, während ganz reines Coniin nach Ladenburg ein spezifisches Drehungsvermögen von 15,6° aufweist<sup>3)</sup>. Eine sichere Methode, das Coniin in völliger Reinheit herzustellen, beruht auf der Umwandlung in das Bitartrat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 518 [1899]; 34, 3986 [1901]; 35, 178 [1902]; 36, 1158 [1803].

<sup>2)</sup> Wolfenstein; diese Berichte 27, 2611 [1894]; 28, 305 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 358 [1894].

das durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann<sup>1)</sup>. Es gelang mir indessen nicht, das Bitartrat zur Krystallisation zu bringen, und da mir Bitartratkristalle zum Impfen der Lösung nicht zur Verfügung standen, so wählte ich die Reinigung über das salzsaure Salz, das nach Wolffenstein leicht zu erhalten ist und bei 220° schmilzt<sup>2)</sup>. Das aus dem gereinigten Chlorhydrat wieder abgeschiedene Coniin zeigte ein spezifisches Drehungsvermögen von 14.8°, kam also dem durch das Bitartrat gereinigten Coniin Ladenburg's sehr nahe. Aus der Mutterlauge des Chlorhydrats wurde eine geringe Menge einer Base von erheblich niedrigerem Drehungswinkel gewonnen, die vermuthlich aus einem Gemisch von Coniin und Conicein bestand.



Das *N*-Aethylconiin ist schon mehrfach auf verschiedenen Wegen dargestellt worden<sup>3)</sup>. Ich gewann es, indem ein Gemisch von 10 g Coniin, 15 g Aethyljodid und 6 g gepulvertem Kalihydrat zwei Stunden am Rückflusskühler in mässigem Sieden erhalten wurde. Die Ausbeute ist gut; doch ist nicht zu vermeiden, dass ein geringer Theil der tertiären Base durch Anlagerung von Aethyljodid in Diäthylconiniumjodid übergeht.

Wird *N*-Aethylconiin mit Benzyljodid in molekularen Verhältnissen gemischt, so scheidet sich nach wenigen Minuten unter mässiger Erwärmung ein festes, braunes Harz aus, das allmählich krystallinisch wird. Die darüber stehende Flüssigkeit erstarrt im Verlaufe einiger Stunden zu beinahe farblosen Krystallen. Es zeigte sich, dass zwei verschiedene Verbindungen entstanden waren, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in Chloroform getrennt werden konnten. Erwärmt man das Reaktionsgemisch mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Chloroform einige Minuten zum Sieden und saugt nach dem Erkalten ab, so erhält man eine weisse Krystallmasse, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser in langen feinen Nadeln von dem constanten Schmp. 179° erhalten wird. Auch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aceton, Pyridin, Eisessig führt zu demselben Schmelzpunkt. In allen diesen Lösungsmitteln ist die Verbindung in der Wärme leicht löslich. Die Chloroformmutterlauge enthält die isomere Verbindung. Versetzt man sie mit Aether bis zur Trübung,

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte 27, 859 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 305 [1895].

<sup>3)</sup> Kekulé und Planta, Ann. d. Chem. 89, 131; Ladenburg, Ann. d. Chem. 304, 73 [1899]; Hohenemser und Wolffenstein, diese Berichte 34, 2421 [1901].

so scheidet sich ein dickes, bald erstarrendes Oel aus. Nach dem Lösen in einer geringen Menge heissen Chloroforms fällt beim Erkalten noch das Jodid vom Schmp.  $179^{\circ}$  aus, während das leichter lösliche Isomere in Lösung bleibt. Verdunstet man die so gewonnene Chloroformmutterlauge, so hinterbleibt eine Krystallmasse, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp.  $208^{\circ}$  zeigt.

Aethyl-benzyl-coniniumjodid, Schmp.  $178^{\circ}$ .

0.1903 g Sbst.: 0.3837 g  $\text{CO}_2$ , 0.1300 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{NJ}$ . Ber. C 54.7, H 7.5.

Gef. » 54.9, » 7.6.

Aethyl-benzyl-coniniumjodid, Schmp.  $208^{\circ}$ .

0.1878 g Sbst.: 0.3770 g  $\text{CO}_2$ , 0.1271 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{NJ}$ . Ber. C 54.7, H 7.5.

Gef. » 54.7, » 7.5.

Die beiden Verbindungen mögen als  $\alpha$ -Jodid (Schmp.  $178^{\circ}$ ) und  $\beta$ -Jodid (Schmp.  $208^{\circ}$ ) unterschieden werden. (Auch bei den anderen isomeren Coniniumjodiden soll das niedriger schmelzende stets als  $\alpha$ -Jodid, das höher schmelzende als  $\beta$ -Jodid bezeichnet werden.)

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens war es erforderlich, ein Lösungsmittel anzuwenden, in welchem beide Modificationen auch in der Kälte reichlich löslich sind. Als ein solches erwies sich der Methylalkohol. Zur Bestimmung diente eine Lösung, die in 10 ccm 0.8 g Jodid enthielt. Die Drehung im Decimeterrohr betrug bei  $20^{\circ}$  für das  $\alpha$ -Jodid  $+1.7^{\circ}$ , für das  $\beta$ -Jodid  $+2.5^{\circ}$ , hieraus berechnet sich

für das  $\alpha$ -Jodid  $[\alpha]_{20}^D = +21.2^{\circ}$ ,  $[\text{M}]_D = +79^{\circ}$ ,

» »  $\beta$ -Jodid  $[\alpha]_{20}^D = +31.2^{\circ}$ ,  $[\text{M}]_D = +116^{\circ}$ .

Eine Aenderung des Drehungsvermögens beim Aufbewahren der Lösung konnte nicht beobachtet werden.

Bei der Behandlung der wässrigen Lösungen der Jodide mit Silberoxyd entstanden stark alkalische Flüssigkeiten, wie sie von echten quaternären Ammoniumverbindungen zu erwarten sind. Werden diese Lösungen der Ammoniumbasen mit Salzsäure angesäuert, so hinterbleiben die Chloride nach dem Eindampfen als Syrupe. Die Lösung des  $\alpha$ -Chlorids giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, aber beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt ein in Wasser sehr leicht lösliches Platinsalz in Prismen, die bei  $195^{\circ}$  schmelzen.

0.1272 g Sbst.: 0.0274 g Pt.

$(\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N})_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.5.

Das Platinsalz des  $\beta$ -Chlorids hingegen ist in Wasser sehr schwer löslich. Es fällt beim Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des

Chlorids sofort krystallinisch aus und wird, aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirt, in rhombischen Säulen erhalten. Es schwärzt sich bei  $215^{\circ}$  und schmilzt bei  $218^{\circ}$ .

0.1728 g Sbst.: 0.0370 g Pt.

$(C_{17}H_{23}N)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.4.

Die Verschiedenheit der Isomeren bleibt hier also in den Derivaten erhalten. Die Pikrate und Goldsalze beider Isomeren fallen ölig aus, um nach einiger Zeit allmählich krystallinisch zu werden. Zur Analyse konnten sie nicht in genügender Menge rein erhalten werden.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Einwirkung von Aethyljodid auf *N*-Benzylconiin zu denselben beiden Verbindungen führt, musste zunächst das noch nicht bekannte *N*-Benzylconiin dargestellt werden. Es wurden hierzu 10 g Coniin, 10 g Benzylchlorid und 6 g Kalihydrat im Kolben gemischt und mässig erwärmt. Die Reaction geht dann von selbst weiter, die Mischung kommt allmählich in's Sieden, worin sie etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde verharzt, dann ist die Reaction beendet. Das Reactionsproduct wird in einem Ueberschuss von Salzsäure aufgenommen, durch Aether unverändertes Benzylchlorid entfernt und die Base durch Kali abgeschieden. Sie siedet bei  $294 - 296^{\circ}$  (corr.).  $D_4^{20} = 0.9461$ . Der Drehungswinkel im Decimeterrohr bei  $20^{\circ}$  beträgt  $+69^{\circ}$ , oder  $[\alpha]_D^{20} = +72.9^{\circ}$  und  $[M]_D = +158^{\circ}$ . Da das molekulare Drehungsvermögen des *N*-Isoamylconiins  $+148^{\circ}$  beträgt, so bestätigt auch das *N*-Benzylconiin die von Hohenemser und Wolfenstein für die activen Piperidinderivate gefundene Regel, dass das molekulare Drehungsvermögen mit der Grösse des an Stickstoff gebundenen Alkyls wächst<sup>1)</sup>.

0.1438 g Sbst.: 0.4360 g  $CO_2$ , 0.1402 g  $H_2O$ .

Ber. C 82.9, H 10.6.

Gef. » 82.6, » 10.9.

Das Benzylconiin reagirt mit Aethyljodid sehr träge. Beim Erwärmen auf  $120^{\circ}$  im geschlossenen Rohr trat Zersetzung des Aethyljodids ein, und es entstand ein jodwasserstoffsäures Salz, das aber nicht das Benzylconiinjodhydrat darstellt, vielmehr stimmt die Analyse annähernd auf jodwasserstoffsäures Aethylconiin. Es müsste dann ein Platzwechsel zwischen der Benzyl- und Aethyl-Gruppe stattgefunden haben. Eine derartige Verdrängung eines an Stickstoff gebundenen Alkyls durch ein anderes ist von Wedekind in mehreren Fällen beobachtet worden<sup>2)</sup>. Bei der Entstehung des jodwasserstoffsäuren Aethylconiins aus Benzylconiin und Jodäthyl dürfte anzuneh-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2422 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 766 [1902].

men sein, dass zunächst Vereinigung zu Aethylbenzylconiniumjodid stattfindet, dass dieses aber unter Abspaltung von Benzyljodid zerfällt und das so entstandene Aethylconiin sich mit dem durch Zersetzung entweder von Aethyljodid oder Benzyljodid entstandenen Jodwasserstoff vereinigt. Erwärmt man das Gemisch von Benzylconiin und Aethyljodid nur auf dem Wasserbade, so erhält man nach einigen Tagen einen von einer dicken Flüssigkeit durchsetzten Krystallkuchen, der durch Abpressen völlig trocken erhalten werden kann. Aus dieser Krystallmasse lassen sich dieselben beiden Verbindungen isoliren, die oben als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethylbenzylconiniumjodid beschrieben worden sind.

#### Isoamyl-benzyl-coniniumjodide.

Das schon von Hohenemser und Wolffenstein<sup>1)</sup> dargestellte *N*-Isoamylconiin gewann ich auf demselben Wege, wie das *N*-Aethylconiin. 10 g Coniin, 22 g Isoamyljodid und 6 g Kali wurden 2 Stunden am Rückflusskühler zu mässigem Sieden erhitzt. Die aus dem Reactionsproduct isolirte Base besass den von den genannten Autoren angegebenen Siedepunkt von 238–240°.

Das Gemisch molekularer Mengen von *N*-Isoamylconiin und Benzyljodid verwandelt sich bei Zimmertemperatur in einigen Stunden in einen gelben Krystallkuchen. Wird dieser in Chloroform gelöst und bis zur Trübung mit Aether versetzt, so erhält man eine ganz unscharf zwischen 150° und 160° schmelzende Krystallmasse, aus der sich die beiden Isomeren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Aceton trennen lassen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man Säulen vom Schmp. 169° ( $\alpha$ -Jodid), aus der wässrigen Mutterlauge durch Eindampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aceton feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 185° ( $\beta$ -Jodid). Man kann die höher schmelzende Verbindung auch direct durch Umkrystallisiren der ursprünglich erhaltenen Krystallmasse aus Aceton gewinnen, wobei die  $\alpha$ -Verbindung in der Mutterlauge bleibt. Die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt in siedendem Wasser, was die  $\beta$ -Verbindung nicht thut. Beide Verbindungen geben beim Kochen der wässrigen Lösung den Geruch nach Benzyljodid, während die Aethylbenzylconiniumjodide selbst beim Eindampfen ihrer Lösungen zur Trockne keinen Geruch erkennen lassen.

$\alpha$ -Jodid. 0.1684 g Sbst.: 0.3578 g CO<sub>2</sub>, 0.1257 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>NJ. Ber. C 57.8, H 8.2.

Gef. » 57.9, » 8.3.

$\beta$ -Jodid. 0.1352 g Sbst.: 0.2868 g CO<sub>2</sub>, 0.1005 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>NJ. Ber. C 57.8, H 8.2.

Gef. » 57.8, » 8.3.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2420 [1901].



Die Bestimmung des Drehungsvermögens geschah in 7.5-procentiger Chloroformlösung bei 20°. (10 ccm der Lösung enthielten 0.75 g Jodid.) Die Drehung betrug im Decimeterrohr für das  $\alpha$ -Jodid + 2°, für das  $\beta$ -Jodid + 2.5°. Das ergibt für das  $\alpha$ -Jodid  $[\alpha]_D^{20} = +26.6^\circ$  und  $[M] = +110^\circ$ , für das  $\beta$ -Jodid  $[\alpha]_D^{20} = +33.3^\circ$  und  $[M]_D = +138^\circ$ . Die höher schmelzende Verbindung besitzt hier ebenso, wie bei den Aethylbenzylconiniumjodiden das stärkere Drehungsvermögen.

Beide Jodide geben mit Silberoxyd stark alkalische Ammoniumbasen, die beim Eindampfen als Syrupe hinterbleiben. Auch die Chloride sind ölig. Die Lösung des  $\alpha$ -Chlorids giebt mit Platinchlorid einen auch in heissem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Niederschlag. Krystallisirt man ihn aus heissem Wasser um, so erhält man gut ausgebildete Rhomboëder vom Schmp. 188°.

0.1922 g Sbst.: 0.0378 g Pt.

$(C_{50}H_{34}N)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 19.8. Gef. Pt 19.7.

Aus der Lösung der aus dem  $\alpha$ -Jodid durch Silberoxyd dargestellten Ammoniumbase fällt Pikrinsäure ein bald erstarrendes Oel. Das Salz ist auch in heissem Wasser schwer löslich und fällt daraus in quadratischen Säulen mit aufgesetzten Pyramiden nieder. Es schmilzt bei 129°.

Das  $\beta$ -Jodid giebt dasselbe, in Wasser schwer lösliche Platinsalz vom Schmp. 188°; die wässrige Mutterlauge enthält aber noch ein zweites, in Wasser bedeutend leichter lösliches Platinsalz, das in rhombischen Tafeln krystallisirt und den Schmp. 199° zeigt.

0.1557 g Sbst.: 0.0306 g Pt.

$(C_{29}H_{34}N)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 19.8. Gef. Pt 19.7.

Das Pikrat der  $\beta$ -Verbindung ist wiederum mit dem der  $\alpha$ -Verbindung identisch, ein zweites Pikrat konnte nicht isolirt werden. Es hat also hier, vermuthlich bei der Behandlung mit Silberoxyd, eine allerdings nicht vollständige Umwandlung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Verbindung stattgefunden.

#### Benzyl-methyl-coniniumjodide.

N-Benzylconiin und Methyljodid trüben sich bei der Mischung sofort, und schon nach wenigen Minuten beginnt die Bildung von Kryställchen. Erwärmung ist nicht zu beobachten. Nach einigen Stunden hat sich nahezu die ganze Mischung in einen harzigen, von Krystallen durchsetzten Kuchen verwandelt. Wird dieser in wenig Chloroform gelöst und mit Aether bis zur Trübung versetzt, so fällt anfangs ein Oel aus, das beim Reiben mit dem Glasstabe krystallisirt. Löst man diese Krystallmasse in heissem Chloroform, so scheidet sich beim Erkalten ein Jodid ab, das durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol leicht auf den Schmp. 215° ( $\beta$ -Jodid) gebracht werden kann. Das in

der Chloroformmutterlange gelöst Gebliebene wird mit Aether gefällt und zeigt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, aus dem es in verfilzten Nadeln krystallisirt, den Schmp.  $187^{\circ}$  ( $\alpha$ -Jodid). Im Gegensatz zu der höher schmelzenden  $\beta$ -Verbindung schmilzt das  $\alpha$ -Jodid unter siedendem Wasser.

$\alpha$ -Jodid. 0.1636 g Sbst.: 0.3190 g  $\text{CO}_2$ , 0.1132 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NJ}$ . Ber. C 53.5, H 7.2.

Gef. » 53.2, » 7.6.

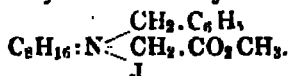
$\beta$ -Jodid. 0.1848 g Sbst.: 0.3643 g  $\text{CO}_2$ , 0.1259 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NJ}$ . Ber. C 53.5, H 7.2.

Gef. » 53.7, » 7.6.

Während die beiden Aethylbenzylconiniumjodide und die Amylbenzylconiniumjodide in annähernd gleichen Mengen entstehen, tritt das höher schmelzende  $\beta$ -Jodid ganz erheblich zurück.

Essigsäuremethylester-benzyl-coniniumjodide,



Nicht in allen Fällen gelang die Anlagerung selbst solcher Halogenverbindungen, die sich erfahrungsgemäss leicht mit tertiären Basen vereinigen. Wedekind constatirte die grosse Neigung des Jodessigsäuremethylesters,  $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , zur Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen<sup>1)</sup>. Die Verbindung reagirt zwar mit *N*-Benzylconiin, doch entsteht hauptsächlich ein dickes Oel, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Eine kleine Menge Krystalle, die aus dem Reactionsproduct isolirt werden konnten, erwies sich als identisch mit dem später zu beschreibenden Dibenzyl-coniniumjodid.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}$ . Dieses merkwürdige Resultat entspricht der von Wedekind beim Schmelzen von *N*-Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylester beobachteten Bildung von Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid<sup>2)</sup>, überraschend ist aber die Leichtigkeit der Bildung des Dibenzylconiniumjodids, das schon beim Erwärmen von *N*-Benzylconiin und Jodessigsäuremethylester auf dem Wasserbade erfolgt.

Von besserem Erfolge war der Versuch, Benzyljodid an Coniin-*N*-essigsäuremethylester,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , anzulagern. Diese Verbindung wurde analog den alkylirten Coniinen aus 10 g Coniin, 13 g Chloressigsäuremethylester und 8 g kohlen-saurem Kalium gewonnen. Es tritt mässige Selbsterwärmung ein, und nach einer halben Stunde hat sich der Kolbeninhalt in eine halb-feste Masse verwandelt. Durch mässiges Erwärmen geräth die Mischung in leb-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 318, 102 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 768 [1902].

haftes Sieden, und nachdem dies etwa eine Stunde angehalten hatte, wurde die neue Base auf dem üblichen Wege isolirt. Sie stellt eine beinahe farblose Flüssigkeit dar, die bei 244—245° (corr.) siedet.

0.1446 g Sbst.: 0.3502 g CO<sub>2</sub>, 0.1402 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 66.3, H 10.5.

Gef. » 66.0, » 10.8.

$D_4^{20} = 0.9726$ ,  $[\alpha]_D^{20} = + 62.1^\circ$ ,  $[M]_D = + 123.5^\circ$ .

Das Gruppengewicht des Radicals, CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (73), steht dem der Isoamylgruppe (71) sehr nahe, doch ist das molekulare Drehungsvermögen des Coniin-*N*-essigsäuremethylesters erheblich niedriger als das des *N*-Isoamylconiins (+ 148°), es steht sogar noch unter dem des *N*-Propylconiins, das + 128° beträgt<sup>1)</sup>. Die Zunahme des molekularen Drehungsvermögens mit dem Gewicht der an Stickstoff gebundenen Gruppe hat mithin nur für diejenigen Piperidinderivate Gültigkeit, deren dritte Stickstoffvalenz an einen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist.

Die Mischung molekularer Mengen von Coniin-*N*-essigsäuremethylester und Benzyljodid trübt sich sofort unter allmählicher Abscheidung eines Oeles, aus dem langsam Krystalle ausfallen. Auch hier entstanden zwei Verbindungen, die sich durch fractionirte Fällung der Chloroformlösung mit Aether trennen liessen. Wird die Chloroformlösung bis zur Trübung mit Aether versetzt, so erfolgt im Laufe eines Tages eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, die sich in heissem Wasser sehr leicht lösen, beim Erkalten aber als Oel ausfallen. Auch in Alkohol und Aceton sind sie sehr leicht löslich; in heissem Benzol schmelzen sie, ohne sich zu lösen und bleiben beim Erkalten ölig. Am besten lassen sie sich aus Aceton rein gewinnen und zeigen dann den Schmp. 146° (*β*-Jodid). Die Verbindung riecht schon beim Erwärmen auf 100° heftig nach Benzyljodid. Bei weiterer Fällung der Chloroformmutterlauge mit Aether scheidet sich die niedriger schmelzende *α*-Verbindung ab, die schwierig rein zu erhalten ist. Durch Wiederholung der fractionirten Fällung wurden schliesslich bei 103° schmelzende Krystalle erhalten.

*α*-Jodid. 0.1106 g Sbst.: 0.2088 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 51.8, H 6.7.

Gef. » 51.5, » 6.8.

*β*-Jodid. 0.1824 g Sbst.: 0.3490 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 51.8, H 6.7.

Gef. » 52.1, » 6.6.

Nachdem sich in fünf verschiedenen Fällen die Entstehung zweier Verbindungen hatte beobachten lassen, war es von Wichtigkeit, festzustellen, ob diese Erscheinung von der Asymmetrie des Stickstoffs

<sup>1)</sup> Hohenemser und Wolfenstein, diese Berichte 34, 2422 [1901].

abhängig ist, und ob sie bei der Gleichheit zweier der an Stickstoff gebundenen Radicale ausbleibt. Zu diesem Zwecke stellte ich das Dibenzyl-coniniumjodid,  $C_6H_5N(CH_2.C_6H_5)_2J$ , durch Addition von Benzyljodid an *N*-Benzylconiin dar. Die Verbindung bildet sich sehr glatt und stellt Prismen vom Schmp.  $176^\circ$  dar. Sie lässt sich sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol, Aceton und Pyridin gut umkrystallisiren.

0.1655 g Sbst.: 0.3702 g  $CO_2$ , 0.1083 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{30}NJ$ . Ber. C 60.7, H 6.9.

Gef. „ 61.0, „ 7.2.

Ein Isomeres dieser Verbindung liess sich nicht auffinden.

Ueber die analogen Verhältnisse beim Conhydrin soll demnächst berichtet werden.

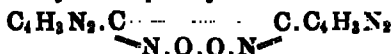
Nachtrag bei der Correctur: Von der in den Proc. Cambridge Philos. Soc. 12, 466, erschienenen Abhandlung von Jones, über die im Centralblatt vom 28. September d. J. (S. 952) berichtet wird, hatte ich bei Abfassung dieser Arbeit noch keine Kenntniss. Jones hat ganz ähnliche Untersuchungen mit activen Amylverbindungen angestellt. Wie aus dem Referat zu ersehen ist, stimmen seine Resultate, soweit die Existenzmöglichkeit solcher stereoisomerer Verbindungen, wie sie in der obigen Arbeit beschrieben werden, in Frage kommt, mit den meinigen überein, doch unterscheiden sich seine Verbindungen von den meinigen durch den schnellen Wechsel der optischen Activität. M. Scholtz.

## 576. S. Gabriel: Ueber 2-Methyl-pyrimidin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

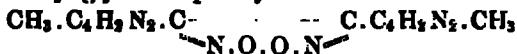
(Eingegangen am 4. October 1904.)

Wie vor einiger Zeit gezeigt worden ist<sup>1)</sup>, besitzt das 4-Methyl-pyrimidin ein eigenartiges Verhalten gegen Salpetersäure, insofern es durch diese Säure alle drei Wasserstoffatome des Methyls verliert und in ein Derivat des Glyoximsuperoxyds:



übergeht.

Dass nicht alle Methylgruppen, welche am Pyrimidinring haften, der gleichen Reaction gegen Salpetersäure zugänglich sind, zeigte sich am 2,4-Dimethyl-pyrimidin, aus dem bei analoger Behandlung ein Dimethylpyrimidyl-glyoximsuperoxyd:



hervorging.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 2934 [1899]; 33, 1570 [1903].