

Die Repräsentanten der Allyl- und Phenylreihe sind bereits früher von mir und Wischewiansky<sup>1)</sup> beschrieben worden. Unter-  
dessen ist auch das

Imido-thiourazol, $C_2H_2N_4S$ ,	Schmp. 210—212°
Methylimido-methyl-thiourazol, $C_2H_2(CH_3)_2N_4S$ ,	» 177°
Aethylimido-äthyl-thiourazol, $C_2H_2(C_2H_5)_2N_4S$ ,	» 173°

hergestellt worden.

Mit dem näheren Studium dieser Körper, zumal mit Versuchen zur Ueberführung der substituirten Dithiourazole in Derivate des Tri-  
azols, sind einige Praktikanten des hiesigen Instituts zur Zeit noch beschäftigt.

**336. C. Engler und F. W. Bauer: Die Reductionsproducte des  $\alpha$ -Methylpyridylketons und die Nichtidentität des  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkins mit dem activen Pseudoconhydrin.**

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die nachfolgenden Mittheilungen bilden die Fortsetzung einer Notiz, welche wir vor einiger Zeit<sup>2)</sup> über denselben Gegenstand veröffentlichten. Es ist uns inzwischen gelungen, unter den Reductionsproducten des  $\alpha$ -Aethyl-Pyridylketons sowohl das Coniin genau zu identificiren, als auch die intermediären Verbindungen, welche bei der Reduction des Ketons zu Coniin gebildet werden, besser zu studiren, als es uns bei den geringen früher zur Verfügung stehenden Mengen möglich war.

Die Ueberführung des  $\alpha$ -Aethylpyridylketons in Coniin gelingt am besten nach der schon früher von uns beschriebenen Methode, also unter Anwendung der Ladenburg'schen Reduction mit Natrium in siedendem Alkohol. Man verjagt den Alkohol besser ohne vorheriges Ansäuern und entzieht dem mit Wasser verdünnten Rückstand das reducirte Basengemisch mit Aether. Durch fractionirte Destillation werden dann die Basen geschieden. Wir bekamen 13 g Coniin vom Siedepunkt 166—168.5°; dessen Analyse ergab:

Ber. Procente: C 76.59,	H 13.38	N 10.03.
Gef. » » 75.45, 75.79, 75.75,	» 13.15, 13.17, 13.23,	» 10.86, 11.41.

Eine kalt gesättigte Lösung der Base in Wasser trübt sich beim Erwärmen und auch die sonstigen Reactionen stimmen auf Coniin.

Das salzsaure Salz, welches in seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, schmilzt bei 208—210° Die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2877.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2530.

Ber. Procente: C 58.89, H 11.05, Cl 21.47.  
 Gef. » » 59.20, » 11.34, » 21.52.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung als Oel, erstarrt aber im Exsiccator zu orangeröthen Krystallwarzen, die sich in Alkohol lösen und mit Aether wieder ausgefällt werden können.

Auch das Cadmiumjodid-Doppelsalz stimmt in seinen Eigenschaften mit denen des natürlichen überein.

Analyse: Ber. Procente: J 57.98.  
 Gef. » » 57.71.

Optisch-actives Coniin lässt sich aus dem synthetischen inactiven nach Ladenburg's Verfahren durch Krystallisation des weinsauren Salzes darstellen. In der bis zum Syrup eingedickten Flüssigkeit bilden sich grosse prismatische Krystalle, aus denen durch Destillation mit Natronlauge rechtsdrehendes Coniin erhalten wird. Den Umstand, dass dieses Coniin etwas weniger stark rechts dreht, als das natürliche, glauben wir auf eine Beimischung eines noch kleinen Restes linksdrehender Base zurückführen zu müssen.

Das  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkin (höher schmelzende Modification),  $\text{N C}_5 \text{H}_{10} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Man erhält diese Base aus den Producten der Einwirkung von Natrium auf Aethyl-Pyridylketon in kochendem Alkohol nach früher beschriebenem Verfahren. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz liegt wie angegeben bei 99 bis  $100^\circ$  (nicht sublimirt bei  $98-99^\circ$ ).

Trotzdem es uns auch schon früher nicht gelungen war, den Schmelzpunkt unserer Base auf den von Ladenburg für Pseudoconhydrin beobachteten von  $101-102^\circ$  zu bringen, glaubten wir bei der sonstigen Uebereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Substanzen dieselben für identisch halten und die optische Inactivität der synthetischen Base auf die Eigenschaft unseres racemischen Gemisches zurückführen zu sollen. Wir versuchten in der Folge dann eine Trennung in die activen Formen, indessen weder die weinsauren Salze, welche überhaupt nicht krystallisirten, noch auch die Aussatz verschiedener Pilzarten führten zum Ziel. Diese negativen Resultate veranlassten uns zu einem erneuten Vergleich der beiden uns in zwischen in etwas grösseren Mengen zur Verfügung stehenden Basen.

Die Bromhydrate beider Basen bilden weisse hygroskopische Nadeln, von denen jedoch das Salz des natürlichen Pseudoconhydrins luftbeständiger ist als das des Alkins. Ganz ähnlich verhalten sich die beiderseitigen Chlorhydrate.

Die Platindoppelsalze beider Basen liessen sich nicht krystallisirt erhalten, ergaben vielmehr nur glasartige Massen.

Das Cadmiumjodidsalz des Aethyl-Piperylalkins fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Kaliumcadmiumjodid als gelbliches Oel, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt.

Durch Umkrystallisiren erhält man es in kleinen glänzenden Kryställchen vom Schmelzpunkt 121—122°. Es ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: J 55.94.

Gef. » » 55.62, 55.87.

Das Cadmiumjodidsalz des natürlichen Pseudoconhydrins fällt als Oel, welche jedoch nicht in feste Form überführbar ist.

Phosphormolybdänsäure und Quecksilberchlorid geben flockige Niederschläge, die bei beiden Basen sich sehr ähnlich verhalten.

Endgültig wurden wir aber von der Nichtidentität der beiden Basen erst durch die Eigenschaften der Golddoppelsalze überzeugt.

Das Golddoppelsalz des  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkins erhält man durch Auflösen der Base in möglichst wenig Salzsäure, Zusatz von wässriger Goldchloridlösung und Verdunsten im Exsiccator in schönen gelben prismatischen Krystallen, welche unter heissem Wasser schmelzen und dann sich lösen, um sich beim Abkühlen wieder auszuscheiden. Löslich in Alkohol. Schmp. 138—139°. Die Analyse ergab:

Ber. Procente: Au 40.78.

Gef. » » 40.71, 40.98.

Hr. Dr. v. Kraatz in Heidelberg hatte die grosse Freundlichkeit, die Messung dieser Krystalle, sowie auch die der weiter unten beschriebenen Goldsalze zu übernehmen, wofür wir ihm hier unseren verbindlichsten Dank abstatten. Es ergab sich dabei, dass das Goldsalz des Alkins dem monoklinen System angehört; (110):(1 $\bar{1}$ 0) im Durchschnitt von vier Messungen 105° 27'; (110):(001) Durchschnitt von vier Messungen 87° 30'. Auslöschung diagonal auf (001).

Auch aus dem natürlichen Pseudoconhydrin lässt sich ein Goldsalz nach vorstehendem Verfahren in schönen gelben durchsichtigen Krystallen erhalten. Dieselben schmelzen ebenfalls unter Wasser und lösen sich darin auf. Schmp. 133—134°. Die Analyse ergab:

Ber. Procente: Au 40.78.

Gef. » » 40.81, 40.75.

Diese Krystalle gehören dem rhombischen System an und ein Vergleich mit dem Goldsalz des Conhydrins, welches wir nach derselben Methode darstellten:

Analyse: Gef. Procente: Au 40.82, 41.01,

ergab, dass die beiden Formen identisch sind.

Goldsalz des Conhydrins  
Rhombisch

$$a : b : c = 0.68059 : 1 : 0.73101$$

Goldsalz des Pseudoconhydrins  
Rhombisch

$$a : b : c = 0.68386 : 1 : 0.73569$$

Beobachtete Formen.

$$(110) \infty P, (011) \check{P} \infty, (100) \infty \bar{P} \infty$$

$$(110) \infty P, (120) \infty \check{P}_2, (011) \check{P} \infty, \\ (021) 2\check{P} \infty, (010) \infty \bar{P} \infty$$

Winkel.

Gem.	Ber.	Gem.	Ber.
$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = *68^\circ 28' 42''$	—	$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = *68^\circ 44'$	—
$(011) : (0\bar{1}1) = *72^\circ 20'$	—	$(011) : (0\bar{1}1) = *72^\circ 41'$	—
$(011) : (110) = 70^\circ 39'$	$70^\circ 36' 37''$	$(120) : (\bar{1}20) = 107^\circ 39' 20''$	$107^\circ 40'$
		$(021) : (0\bar{2}1) = 111^\circ 31'$	$111^\circ 35' 40''$

Beide Salze sind stark lichtbrechend. Die Auslöschung parallel und senkrecht zu den Prismenkanten entspricht der rhombischen Symmetrie.

Unsere Zweifel, dass hier Isomorphismus vorliegen könnte, haben wir dadurch beseitigt, dass wir aus beiden Goldsalzen die Basen wieder ausschieden, wobei wir in beiden Fällen das bei  $118^\circ$  schmelzende Conhydrin erhielten: Bei der Darstellung des Goldsalzes hatte sich sonach das Pseudoconhydrin in Conhydrin umgewandelt.

$\alpha$ -Aethyl-Piperylalkin (niedrig schmelzende Modification),  $N C_5 H_{10} . CH OH . CH_2 . CH_3$ . Schon in unserer ersten Mittheilung haben wir eines niedriger schmelzenden Productes Erwähnung gethan, welches aus der Mutterlauge des  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkins sich ausscheiden liess. Wir haben dieses Product neuerdings in etwas grösserer Menge erhalten, indem wir die Mutterlauge des aus Petroleumäther umkrystallisirten ersten Alkins weiter einengten. Die zweite Base schied sich dann in langen spitzen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren  $69.5-71.5^\circ$  betrug; sie sublimirt nach dem Schmelzen in Form von spitzen Nadeln und ist optisch inactiv. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

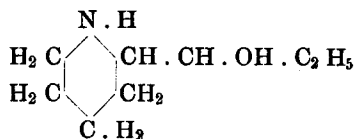
Analyse: Ber. Proc. C 67.09, H 11.91, N 9.81.

Gef. » » 67.05, 67.07, 67.46, 66.70.

» » H 11.90, 12.02, 12.05, 11.84, N 9.94, 10.48.

Die Möglichkeit, dass in der Base vielleicht ein niedriger hydriertes Pyridinderivat vorliege, erscheint nach unseren Analysen ausgeschlossen, und da auch wiederholte Versuche, den Schmelzpunkt der Substanz durch Umkrystallisiren noch zu erhöhen, immer zu demselben Schmelzpunkt  $69.5-71.5^\circ$  führten, müssen wir dieselbe als ein Isomeres des bei  $99-100^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Aethyl-Piperylalkins an-

sprechen. Nach der Bildung dieser beiden Verbindungen aus ein und demselben Keton, sowie auf Grund der fast völligen Identität in den Eigenschaften dürften hier zwei physikalische Isomere der Formel



vorliegen, deren zwei asymmetrische Kohlenstoffatome bei im Uebrigen unsymmetrischer Anlagerung 4 Isomere und dabei zwei racemische Formen voraussehen lassen. Bei der Umwandlung in Coniin schwindet ein asymmetrischer Kohlenstoff und die Fälle reduciren sich auf die beiden *r*- und *l*-Isomeren und ein Racemat.

Von beiden Aethyl-Piperylalkinen werden ungefähr gleiche Mengen erhalten.

Die Chlorhydrate und Bromhydrate beider Verbindungen, desgleichen die Platinsalze unterscheiden sich nicht von einander. Das Golddoppelsalz des leichter schmelzenden Alkins bildet ebenfalls gut krystallisirende Prismen, die unter heissem Wasser schmelzen, dann sich auflösen, in kaltem Wasser nur schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde wiederholt zu 135—136° gefunden, also 3° niedriger als bei dem Goldsalz der anderen Base. Desgleichen ergab sich bisher ein kleiner Unterschied bei dem Cadmiumjodid-Doppelsalz, welches bei der leicht schmelzbaren Verbindung als braungelbes Oel resultirte, das erst nach mehreren Tagen geringe krystalinische Ausscheidungen zeigte, während das des höher schmelzenden Alkins ziemlich rasch zu einer festen krystalinischen Masse erstarrt, die leicht umkrystallisirt werden kann.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

### 337. C. Engler und A. Kronstein: Ueber Conhydrin und Pseudoconhydrin.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die nach der vorstehenden Mittheilung gemachte Beobachtung, dass das Pseudoconhydrin bei der Umwandlung in das Goldsalz des Conhydrins übergeht, veranlasste uns, die Eigenschaften des Pseudoconhydrins in Rücksicht auf diesen Umwandlungsprocess etwas genauer zu studiren; insbesondere zu untersuchen, ob die Umwandlung auch auf anderem Wege möglich sei.

Schon bei früheren Versuchen der Reindarstellung des Pseudoconhydrins hatten wir in der Mutterlauge wiederholt einen niedriger