

XLV. Ueber das Conydrin.

Von

Theodor Wertheim.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
Band XLVII).

I.

6 Wiener Centner = 336 Kilogramm. frischer Samen von *Conium maculatum* gaben neben 700 Grm. reinem Coniin, etwas mehr als 40 Grm. vollkommen reines Conydrin. Die grössere Hälfte dieses Quantum wurde durch fractionirte Destillation des rohen Coniin gewonnen; die kleinere Hälfte wurde aus den Blasenrückständen erhalten, welche die successive Destillation der schwefelsauren Auszüge des Samens mit Aetzkalk ergeben hatte. Bei der Schwerflüchtigkeit des Conydrins lag nämlich die Vermuthung nahe, dass es selbst beim raschesten Gange der Destillation den Wasserdämpfen nur unvollständig folge.

Dieser Voraussetzung zufolge wurde die Erschöpfung der Blasenrückstände in folgender Weise ausgeführt. Die Rückstände wurden mittelst Schwefelsäure neutralisirt und die vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirte Lösung im Wasserbade zur Trockene gebracht. Der trockene Rückstand wurde hierauf mit starkem Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug neuerdings zur Trockene verdampft, die trockene Masse mittelst concentrirter Kalilauge zersetzt, und die flockig getrübbte Mischung mit Aether in grossem Ueberschusse anhaltend geschüttelt.

Aus der fast völlig farblosen Lösung schied sich alsdann beim freiwilligen Verdunsten Conydrin ab, das zu seiner völligen Reinigung nur einmaligen Umkrystallisirens aus Aether bedurfte.

Der Schmelzpunkt des Conydrins wurde = 120,65° C. gefunden.

Die Bestimmung des Siedepunktes ergab $224,45^{\circ}$ C. bei 719,8 Millim. Barometerstand, oder $226,3^{\circ}$ C. bei Normalbarometerstand.

Bezüglich des Verhaltens der Salze beschränkte ich mich auf folgende Beobachtungen:

a) Löst man Conydrin in wenig Weingeist auf und neutralisirt die stark alkalische Lösung sorgfältig mittelst verdünnter Schwefelsäure, so schießt beim Verdampfen unter der Glocke der Luftpumpe das schwefelsaure Salz aus der syrupdicken Flüssigkeit in Form von flachen, ziemlich harten und vollkommen durchsichtigen farblosen Prismen an. Das Salz ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

b) Neutralisirt man die concentrirte weingeistige Lösung von Conydrin sorgfältig mittelst verdünnter Salpetersäure, so bleibt bei der gleichen Behandlung das salpetersaure Salz in der Form eines dickflüssigen Syrups zurück, der allmählich zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt.

Es ist in Wasser und Weingeist schwerer löslich, als das schwefelsaure Salz.

c) Das chlorwasserstoffsäure und essigsäure Salz hinterbleiben bei der gleichen Behandlung als unkrystallisirbare syrupdicke Massen.

Bei der nahen Beziehung, in welcher das Conydrin zum Coniin steht, schien es mir vor Allem wünschenswerth zu ermitteln, ob es gleich dem Letzteren eine Imidbase ist. Zu diesem Behufe wurde das Verhalten des Conydrins gegen Jodäthyl untersucht und hierbei folgende Thatfachen festgestellt:

1. Erhitzt man eine Mischung von Conydrin und Jodäthyl im Verhältniss von 1 Aequivalent des ersteren zu etwas mehr als 1 Aequivalent des letzteren im Wasserbade, so tritt schon bei mässiger Erwärmung eine lebhafte Reaction ein. Hierbei löst sich das Conydrin zunächst im Jodäthyl auf; allein unmittelbar darauf erstarrt die ganze Masse unter Aufkochen zu einem gelblich gefärbten Krystallbrei. Durch Abpressen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man aber mit Leichtigkeit vollkommen farblose Krystalle.

Sie sind in Wasser, Weingeist und Aether leicht lös-

lich, bräunen sich beim Trocknen im Wasserbade und nehmen selbst beim Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe einen Stich ins Gelbe an.

Die Analyse mittelst chromsauren Bleioxydes ausgeführt, gab folgende Zahlen:

1. 0,1832 Grm. Substanz lieferten 0,2713 Kohlensäure und 0,1230 Wasser.

Darnach ergab sich für die procentische Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	40,34	40,13
H	7,46	7,34

und die untersuchte Verbindung ist demgemäss, wie vorauszusetzen war, jodwasserstoffsaurer Aethylconydrin.

Aus der wässerigen Lösung desselben scheidet concentrirte Kalilauge das Aethylconydrin in Form eines gelblich gefärbten ölartigen Körpers ab, der sich nach längerem Stehen unter der Glocke der Luftpumpe theilweise zu fächerförmig gruppirten Krystallnadeln umsetzt.

In Aether ist das Aethylconydrin weit löslicher als das Conydrin.

Unterwirft man die ätherische Lösung der Destillation, so geht, nachdem aller Aether entfernt ist, die Basis als ölartiges Destillat über, das nach einiger Zeit vollständig zu einer Krystallmasse erstarrt.

2. Schliesst man Aethylconydrin mit einem geringen Ueberschusse von Jodäthyl in eine Glasröhre ein und erhält diese Mischung hierauf einige Zeit hindurch im Wasserbade bei einer Temperatur von 100° C., so bemerkt man beim Herausnehmen aus dem Wasserbade, dass die gesammte Mischung zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt ist.

Diese Krystallmasse lässt sich durch Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, mit Leichtigkeit von anhängendem Jodäthyl reinigen und bildet aus Alkohol umkrystallisirt und hierauf mit Alkohol und Aether gewaschen, kleine und harte Kryställchen, die bei der Analyse genau die Zusammensetzung von jodwasserstoffsauerm Biäthylconydrin gaben.

Das Krystallsystem ist rhombisch.

Das jodwasserstoffsäure Biäthylconydrin ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten unter der Glocke der Luftpumpe zunächst eine syrupdicke Flüssigkeit, aus welcher das Salz allmählich in Form von kleinen, harten und fast diamantglänzenden Kryställchen anschießt.

Es wird aus seiner wässrigen Lösung durch Zusatz von Kalihydrat als ein körnig krystallinischer Niederschlag ausgefällt.

Trägt man in die wässrige Lösung frisch gefälltes Silberoxyd ein, so entsteht sofort Jodsilber in reichlicher Menge und die von dem entstandenen Jodsilber abfiltrirte wässrige Lösung besitzt einen zugleich kaustischen und bitteren Geschmack. Die freie Basis, die sie enthält, bleibt beim Verdunsten unter der Glocke der Luftpumpe als eine durchsichtige Masse von dicker Syrupconsistenz zurück, die der Luft ausgesetzt mit grosser Begierde Kohlensäure anzieht und intensiv bitter und zugleich stark ätzend schmeckt.

Die salzsaure Lösung der Basis gibt durch freiwilliges Verdunsten an der Luft eine syrupdicke Flüssigkeit, in der sich nach und nach lange dünne Krystallnadeln des chlorwasserstoffsäuren Salzes bilden.

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; fügt man zu der neutralen wässrigen Lösung eine möglichst neutrale Lösung von PtCl_2 , so entsteht sogleich ein licht weingelber Niederschlag, der sich in siedend heissem Wasser reichlich löst, und aus dieser Lösung erhält man durch freiwilliges Verdampfen das Platindoppelsalz in sehr schönen orangerothen Krystallen des quadratischen Systems.

Aus dem weiter oben angeführten Verhalten des jodwasserstoffsäuren Salzes gegen Kalilösung sowie aus den Eigenschaften der durch Silberoxyd abgeschiedenen Basis geht hervor, dass dieselbe als Ammoniumoxydbasis betrachtet werden muss, und dass das Conydrin folglich gleich dem Coniin eine Imidbase ist.

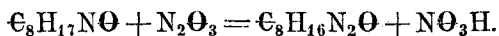
Schreibt man dem Coniin die Formel: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ zu,

so ergibt sich als der nächstliegende Ausdruck für die Zusammensetzung des Conydrins die Formel: $\left. \begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$

und es werden sich demgemäss die Beziehungen zwischen dem Coniin und Conydrin auf jene Beziehungen zurückführen lassen, welche sich künftighin zwischen den beiden zweiatomigen Complexen C_8H_{14} und $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ergeben werden.

Um mich der Lösung dieser Aufgabe zu nähern, unterwarf ich das Conydrin zunächst der Einwirkung der salpetrigen Säure. Ich verhehlte mir hierbei nicht, dass die Behandlung des Conydrins mit salpetriger Säure möglicher Weise die directe Bildung von Azoconydrin bewirken, und sonach völlig erfolglos für die Aufklärung der Beziehungen zwischen den beiden Coniumbasen bleiben könnte; da nämlich Coniin und salpetrige Säure erst beim Hinzutritt von 1 Molekül H_2O Azoconydrin hervorzubringen vermögen, so war nicht unwahrscheinlich, dass aus dem Conydrin, welches sich eben um den Mehrgehalt der Elemente von 1 Molekül Wasser, von dem Coniin unterscheidet, durch die Einwirkung der salpetrigen Säure unmittelbar Azoconydrin entstehen könnte.

Der Verlauf der Reaction würde dann folgendem Schema entsprochen haben:



Diesen Fall ausgenommen, glaubte ich mir aber von dem Verlaufe der fraglichen Reaction einigen näheren Aufschluss über die Natur des Conydrins versprechen zu dürfen.

Das Ergebniss des Versuches liess jedoch beide Voraussetzungen unerfüllt; denn die salpetrige Säure zersetzt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch selbst bei 100°C . das Molekül des Conydrins.

a) Löst man nämlich Conydrin unter sorgfältiger Abkühlung in concentrirter Salpetersäure auf und leitet durch die Lösung einen Strom von Stickoxydgas, so erwärmt sich die Mischung während des Durchleitens in beträchtlichem Grade, allein nach wieder erfolgter Abkühlung und Abdunstung der überschüssigen Salpetersäure unter der Glocke

der Luftpumpe liefert sie eine reichliche Krystallmasse von salpetersaurem Conydrin.

b) Bedeckt man den Boden eines Stehkölbchens mit einer dünnen Schichte von gepulvertem Conydrin und leitet sodann über dieselbe einen Strom von trockener salpetriger Säure, so erfolgt eine so reichliche Absorption derselben, dass 1 Molekül Conydrin beträchtlich mehr als 1 Molekül salpetrige Säure aufnimmt. Dabei verwandelt sich das Conydrin in eine syrupdicke Flüssigkeit von smaragdgrüner Farbe. Leitet man alsdann durch diese Flüssigkeit zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und später unter allmählich steigender Erwärmung bei 100° C. einen anhaltenden Strom von Kohlensäure, so stellt der Inhalt des Kölbchens, sobald keine salpetrige Säure mehr entweicht, eine mehr dünnflüssige und licht weingelb gefärbte Masse dar, die aber immer noch eine sehr grosse Menge salpetriger Säure gebunden hält.

Setzt man jetzt Wasser und hierauf untersorgfältiger Abkühlung concentrirte Kalilauge zu und schüttelt schliesslich die Mischung anhaltend mit einem grossen Ueberschusse von Aether, so enthält dieser unverändertes Conydrin, das man durch Abdestilliren des Aethers und darauf folgende Sublimation mit Leichtigkeit in reinem Zustande gewinnen kann. Dieser Versuch wurde mit etwas mehr als 4 Grm. Conydrin ausgeführt.

Die verhältnissmässig grosse Beständigkeit des Conydrins wurde jedoch auch noch durch andere Versuche constatirt.

1. Mit einem Ueberschusse von wasserfreiem Baryt gemischt, lässt sich das Conydrin in einem auf 240° C. erwärmten Oelbade unverändert sublimiren.

2. Mit verdünnter Kalilauge in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 200° C. erhitzt, bleibt es vollkommen unverändert.

3. Eben so wird es durch Schmelzen mit dem krystallisirten zweiten Hydrate des Kali durchaus nicht zer setzt.

4. Endlich verändert es sich auch nicht, wenn man es

mit verdünnter Schwefelsäure im hermetisch geschlossenen Glasrohre auf 200° C. erwärmt.

Dagegen wird durch Einwirkung von metallischem Natrium, gleich wie durch Einwirkung des Phosphorsäureanhydrides Coniin gebildet. Das gleichzeitig entstandene Natriumoxyd scheint aber hierbei mit dem gebildeten Coniin in Verbindung zu bleiben.

Schmilzt man nämlich Conydrin und wirft in die geschmolzene Masse Stücke von metallischem Natrium, so entwickelt sich Wasserstoffgas in reichlicher Menge bis sich zuletzt die blanken Kugeln des überschüssigen Natriums in einer gelblichen sehr dickflüssigen und völlig homogenen Masse befinden, ohne dass eine weitere Gasentwicklung stattfindet.

Die erkaltete Masse erstarrt sodann amorph; sie besitzt jetzt einen kaum wahrnehmbaren conydrinartigen Geruch; versetzt man sie aber mit Wasser, so wird dasselbe von dem überschüssigen Natrium heftig zersetzt, während sich gleichzeitig auf der Oberfläche des Wassers eine Schichte von Coniin abscheidet. Vermuthlich ist hier durch die Einwirkung des metallischen Natriums auf das geschmolzene Conydrin zunächst $\left\{ \begin{array}{c} \text{Coniin} \\ \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \end{array} \right\} \text{Na}_2\text{O}$ gebildet worden, welches sodann beim Hinzufügen von Wasser sofort in freies Coniin und $2(\text{NaHO})$ zerfällt.

Von hohem Interesse scheint nach einem Vorversuche die Reaction von Quecksilberoxyd auf das Conydrin zu sein.

Erwärmt man in einer hermetisch geschlossenen Glasröhre eine wässrige Lösung von Conydrin mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in solchem Verhältnisse, dass auf 1 Aequivalent Conydrin 5 Aequivalente HgO kommen, bis auf 100° C. und unterhält diese Temperatur während 24 Stunden, so nimmt man beim Herausnehmen der Röhre aus dem Wasserbade wahr, dass das Quecksilberoxyd zu einem Gemenge von viel metallischem Quecksilber mit weniger Hg_2O reducirt worden ist. Metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydul befinden sich hierbei unter einer Schichte von harzartiger Beschaffenheit, die ihrerseits wie-

der von braunroth gefärbter wässriger Flüssigkeit bedeckt ist.

Das Harz löst sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol und giebt damit eine tief braun tingirte äusserst bitter und widrig schmeckende Flüssigkeit, aus der durch Aether ein flockiger brauner Niederschlag gefällt wird, der jedoch kurz nach erfolgter Fällung wieder harzartig zusammenbackt.

Beim Oeffnen der Röhre ist keine Spur von Spannung bemerkbar, zum Beweise, dass durch diese Oxydation keine gasförmigen Producte gebildet werden. Der Umstand, dass bei einem Verhältnisse von 5 Aequivalenten HgO auf 1 Aequivalent Conydrin, der grössere Theil des Quecksilberoxydes die Reduction zu metallischem Quecksilber erfuhr, lässt mich vermuthen, dass bei dieser Reaction 2Θ mit 1 Aequivalent Conydrin in Wechselwirkung treten.

XLVI.

Beiträge zur Kenntniss des Coniins.

Von

Prof. Theodor Wertheim.

(Im Auszuge a. d. XLVIII. Bde. d. Sitzungsber. d. K. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

II.

I. Azoconydrin.

Gestützt auf einen Versuch zur Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins, stellte ich in meiner ersten Arbeit (d. Journ. Bd. LXXXVI, 265) für diese Substanz die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_8\Theta_4$ auf.

Allein indem ich diesen Versuch mit gesteigerten Beimischungen von permanentem Gas wiederholte, gewann ich die Ueberzeugung, dass die damals ausgeführte Bestimmung