

essigäther reines Triäthylsilicol<sup>1)</sup>. Bei der Propylverbindung scheint die Reaktion nicht so glatt zu gehen. Es ist mir noch nicht gelungen, auf diese Weise das Silicol rein zu erhalten.

Das Siliciumtetrapropyl entsteht bei der Einwirkung von Zinkpropyl auf Siliciumchloroform ungefähr in gleicher Menge mit dem Silicodekan. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche in Wasser und concentrirter Schwefelsäure unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Das specifische Gewicht des Siliciumpropyls beträgt:

$$\begin{aligned}\text{bei } 0^{\circ} &= 0.7979, \\ - 15^{\circ} &= 0.7883.\end{aligned}$$

Das Studium der Silicimpropylverbindungen werde ich in nächster Zeit fortsetzen.

### 356. A. Ladenburg: Die Alkamine.

(Eingegangen am 15. August.)

Ich verstehe unter Alkaminen tertiäre sauerstoffhaltige, im Allgemeinen unzersetzt flüchtige Basen, welche neben den Eigenschaften des Ammoniaks noch die eines Alkohols besitzen d. h. in salzsaurer Lösung ätherificirt werden. Für die so entstehenden Aether, welche noch immer Basen sind und den natürlichen Alkaloiden nahe stehen, schlage ich den Namen Alkamäne vor.

Bisher gab es nur eine Verbindung, welche in die so definirte Klasse von Körpern zu stellen wäre: das Tropin,  $C_8H_{15}NO$ . Aus diesem lassen sich, wie ich vor einiger Zeit zeigte, Atropin, Homatropin und andere Tropëine gewinnen, wenn man es in verdünnter salzsaurer Lösung mit Tropasäure, Mandelsäure oder andern Säuren behandelt. Diese zunächst sehr überraschende Reaction hat eine gewisse Erklärung gefunden durch kürzlich von mir aufgefundene Thatsachen,<sup>2)</sup> welche eine alkoholische Hydroxylgruppe im Tropin wahrscheinlich machten. Schon damals habe ich darauf hingewiesen, dass mit dieser die Tropëinbildung zusammenhänge, indem die Tropëine als Aether des Tropins aufgefasst werden könnten.

Ich bringe jetzt den vollständigen Beweis für diese Ansicht und gleichzeitig die Methode zur Darstellung einer ganzen Reihe von dem Tropin analogen Körpern, die ich eben ihrer gemischten Funktion wegen Alkamine (aus Alkohol und Amin gebildet) zu nennen vorschlage.

Die Chlorhydrate der Alkamine entstehen durch Behandlung der gechlorten Alkohole (Chlorhydrine) mit sekundären (oder vielleicht

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 164, 318.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 227.

auch primären) Aminbasen. Die Darstellung bietet keinerlei Schwierigkeiten und die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. Die Abscheidung der Basen geschieht nach bekannten Methoden und führt ohne Weiteres zu reinen Verbindungen.

In dieser Weise wurde gewonnen: I. Das Piperäthylalkamin (Oxäthenpiperidin),  $C_7H_{15}NO$ . Durch Erwärmen von Piperidin mit Aethylenchlorhydrat auf  $100^\circ$  erhält man das krystallisirte salzsaure Salz der Base, das in Wasser gelöst und durch Kali gefällt wird. Das Oel wird nach Zusatz von Aether abgehoben, die kalische Flüssigkeit noch 2—3 mal mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung über Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand rectificirt.

Die Base siedet bei  $199^\circ$ , bildet eine farblose, schwach alkalisch riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser mischt und beim Versetzen damit erwärmt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	64.88	65.11 pCt.
H	11.9	11.62 -
N	10.69	10.85 -

Die Base liefert ein zerfliessliches Platindoppelsalz und ein in hübschen Blättern krystallisirendes in kaltem Wasser nur mässig leicht lösliches, bei  $129-130^\circ$  schmelzendes Goldsalz:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{15}NOHCl)AuCl_2$
Au	41.81	41.90 pCt.

Dieses Alkamin geht sehr leicht in Alkamäine über. Von diesen habe ich einstweilen nur das Phenylacetalkamäin untersucht. Zu dessen Darstellung wird die Base  $C_7H_{15}NO$  in wässriger Lösung mit Phenylelessigsäure übersättigt, eingedampft und auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure behandelt. Schon nach kurzer Zeit hat sich das Alkamäin gebildet, was durch den Niederschlag, den dann Goldchlorid selbst in sehr verdünnter Lösung hervorbringt, bemerkbar wird. Man lässt die Einwirkung etwa 24 Stunden dauern und achtet darauf, dass stets freie Phenylelessigsäure vorhanden bleibt. Dann wird stark verdünnt, von der nicht gelösten Toluylsäure filtrirt und das Filtrat mit Goldchlorid gefällt. Es entsteht ein zunächst öliges, aber sehr bald zu feinen Nadeln erstarrender Niederschlag, der filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff von Gold befreit, eingedampft und von Neuem der Einwirkung der Phenylelessigsäure in salzsaurer Lösung ausgesetzt, wo sehr bald neue Mengen des Alkamäins entstehen.

Das oben erwähnte Goldsalz schmilzt etwa bei  $100^\circ$  und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $(C_{15}H_{21}NO_2HCl)AuCl_3$
C	30.6	31.08	30.71 pCt.
H	4.36	4.30	3.8 -
Au	33.61	—	33.42 -

Dieses Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in heissem Wasser nur wenig löslich. Wird es in Wasser suspendirt der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt, so lässt sich alles Gold ausfällen und das Filtrat enthält das salzsaure Salz des Alkamäins. Dieses giebt durch Kaliumcarbonat eine starke, ölige Ausscheidung, welche durch Chloroform aufgenommen werden kann, doch hinterbleibt das Alkamäin beim Verdunsten des Chloroforms als Oel, das bis jetzt nicht krystallisiren wollte. Nach dem Neutralisiren mit sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure und Stehen krystallisirt das Jodhydrat in sehr hübschen, kleinen, glänzenden Prismen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
		für $C_{15}H_{21}NO_2HJ$
C	47.80	48.00 pCt.
H	6.03	5.90 -

Wird die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt und im Exsiccator verdunstet, so erhält man ein in hübschen Blättern krystallisirendes Platindoppelsalz, das noch nicht analysirt wurde. Wird das Chlorhydrat mit Jod in Jodkalium versetzt, so entsteht ein schwarzer, öligler Niederschlag, der sehr bald krystallinisch erstarrt. Derselbe wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wo er in hübschen, braunen Nadelchen mit grauem Glanz gewonnen wird. Es ist das Perjodid des Alkamäins.

	Gefunden	Berechnet
		für $C_{15}H_{21}NO_2HJ_3$
C	28.51	28.62 pCt.
H	3.72	3.50 -

Das Chlorhydrat des Alkamäins ist bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure wenig beständig. Es zerfällt damit in der Wärme rasch, in der Kälte langsam, was um so bemerkenswerther ist als es sich doch in salzsaurer Lösung, und zwar sehr leicht bildet. Das Phenylacetpiperäthylalkamäin ist ein starkes Gift, es wirkt auf die Respiration und das Herz; 0.02 g des Chlorhydrats lähmten einen Frosch vollständig und tödteten ihn nach kurzer Zeit, was mein College Prof. Quincke zu constatiren die Güte hatte.

II. Das Triäthylalkamin (Diäthylloxäthenamin)  $C_6H_{15}NO$  entsteht aus Diäthylamin und Aethylenchlorhydrat, das direkt gewonnene, schön krystallisirte Chlorhydrat wird wie oben auf Base verarbeitet. Diese siedet bei  $161^{\circ}$  und stellt eine farblose, schwach riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit dar.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}NO$
C	61.24	61.53 pCt.
H	13.13	12.82 -

Die Salze, auch die Doppelsalze dieses Alkamins, sind in Wasser leicht löslich und scheinen zum Theil gut zu krystallisiren.

Auch hier tritt die Alkamëinbildung sehr leicht ein, doch habe ich bisher nur die durch Zimmtsäure entstehende Base in einer wohl definirten Form erhalten können. Es bildet nämlich dieses Alkamëin ein gut krystallisirendes Pikrat, das aus heissem Wasser in hübschen Nadeln erhalten wird. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{21}NO_3, C_6H_3N_3O_7$
C	52.78	52.94 pCt.
H	5.22	5.04 -

III. Das Diallyläthylalkamin. Das Diallylamin scheint bisher nicht dargestellt worden zu sein. Ich habe es aus Allylamin und Bromallyl, jedoch noch nicht in ganz reinem Zustand gewonnen.<sup>1)</sup> Der Siedepunkt desselben liegt etwa bei 111°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N$
C	74.42	74.21 pCt.
H	10.72	11.35 -

Die Behandlung mit Aethylenchlorhydrin geschieht am besten bei einer etwas über 100° liegenden Temperatur. Das Produkt erstarrt nur theilweise, führt aber doch nach Behandlung mit Kali u. s. w. (s. oben) leicht zu der reinen Base.

Das Alkamin ist eine bei 197° siedende in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Tropins,  $C_8H_{15}NO$ .

	Gefunden	Berechnet
C	68.10	68.10 pCt.
H	10.93	10.64 -

Es ist eine starke Base, die sich in verdünnter Salzsäure leicht löst, ein in hübschen Nadeln krystallisirendes nur mässig lösliches Pikrat, ein leicht lösliches Platin- und Golddoppelsalze liefert. Durch Mandelsäure, Phenyllessigsäure u. s. w. entstehen leicht Alkamëine, die aber noch nicht näher untersucht wurden.

IV. Das Dipiperallylalkamin (Oxallyldipiperidin),  $C_{10}H_{23}N_2O$ , entsteht durch Behandlung von Piperidin mit Dichlorhydrin (des Glycerins). Die Base siedet nicht ganz ohne Zersetzung zwischen 280° und 290°. Ich habe sie einstweilen durch ein ganz prachtvoll krystallisirendes Platindoppelsalz charakterisirt:

<sup>1)</sup> Eine Reinigung durch Ueberführung in die Nitroverbindung und Zersetzung derselben erwies sich als sehr unzweckmässig.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}N_2O, 2HClPtCl_4$
C	24.74	24.46 pCt.
H	4.7	4.39 -
N	4.10	4.41 -
Pt	30.53	30.85 -

Das Goldsalz ist in Wasser schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser in hübschen Krystallen erhalten, das Pikrat fällt ölig, krystallisirt aber bald.

V. Das Piperpropylalkamin (Oxypropylenpiperidin)  $C_8H_{17}NO$  leicht aus Piperidin und Propylenchlorhydrin<sup>1)</sup> darzustellen. Die Base bildet eine bei  $194^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	66.85	67.13 pCt.
H	11.74	11.84 -

Es ist wohl kaum nöthig hinzuzufügen, dass ich diese vorläufigen Resultate demnächst vervollständigen werde, dass ich sowohl die Alkamine als besonders auch die Alkamine in chemischer und physiologischer Beziehung gründlich zu studiren mir vorbehalte. Auch werde ich versuchen, Alkamine aus Aldehyden und Ketonen durch Addition an sekundäre Basen darzustellen.

Schliesslich will ich nicht verfehlen Hrn. Dr. Klein, der mich wieder wesentlich unterstützte, meinen besten Dank zu sagen.

### 357. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide. I.

(Eingegangen am 15. August.)

Alle seither angestellten Versuche aus dem Lupinin Wasser oder Methylgruppen abzuspalten, haben noch zu keinem sicheren Resultate geführt.

#### Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Lupinin.

Liebscher<sup>2)</sup> liess 10 Stunden lang rauchende Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei  $150 - 200^\circ$  auf das Alkaloïd einwirken. Beim Aufblasen wurde die Flamme wie durch Chlormethyl grün ge-

<sup>1)</sup> Das Propylenchlorhydrin wurde aus Chlorallyl nach dem Verfahren von Oppenheim gewonnen (Ann. Chem. Suppl. 6, 353).

<sup>2)</sup> Berichte des landwirthschaftlichen Institutes der Universität Halle a./S., Heft II.