

510. A. Ladenburg: Ueber den asymmetrischen Stickstoff.

[4. Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. November.)

Ueber das Isoconiin¹⁾.

Schon in meiner ersten Mittheilung habe ich darauf hingewiesen, dass es mir nicht möglich wurde, das Isoconiin in reinem Zustand zu erhalten, dass ihm stets *d*-Coniin beigemischt sei. Eine Bestätigung für diese Thatsache fand Wolffenstein, indem er zeigte, dass das eine von mir aus dem Isoconiin isolirte Platinsalz mit *d*-Coniinplatin identisch ist. Neuerdings hat nun derselbe dargethan, dass das zweite damals von mir isolirte Platinsalz mit dem Platinsalz des racemischen Coniins identisch ist, eine Thatsache, die ich inzwischen bestätigen konnte.

Wenn nun aber Wolffenstein daraus folgert, dass das Isoconiin nicht existire, und ich nur ein Gemenge von *d*- und *r*-Coniin in Händen hatte, so ist dies ganz unrichtig, wie ich im Folgenden zeigen werde²⁾.

Ich habe die Existenz des Isoconiins durch eine Reihe von Thatsachen gestützt, deren Richtigkeit ich neuerdings z. Th. controllirt habe und die mir unzweifelhaft sicher erscheinen. Diesen Thatsachen habe ich neuerdings noch andere derselben Kategorie hinzufügen können; und aus der Gesamtheit dieser Thatsachen geht, wie ich meine, die Existenz des Isoconiins als eines selbstständigen Individuums zur Evidenz hervor.

Ich werde diese Thatsachen einzeln hier aufführen und ihre Beweiskraft besprechen.

1) Die Platinsalze von *d*- und *r*-Coniin, wenn man ihre wässrigen Lösungen bei Gegenwart von viel freier Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur fast völligen Verjagung des Wassers verdampft, so dass sie alsbald beim Abkühlen unter Rühren vollständig krystallinisch erstarren, lösen sich spielend in Aether-Alkohol (2 Vol. Aether auf 1 Vol. 96procentigen Alkohol. Spec. Gew. 0.752 bei 15°). Auch wenn man *d*- und *r*-Coniin mengt, so dass man eine Base erhält, deren Drehungswinkel im Decimeterrohr 7° beträgt, und daraus das Platinsalz herstellt, so verhält sich dieses ebenso.

Ist bei der Behandlung mit Aether-Alkohol keine oder nur wenig freie Salzsäure vorhanden, so scheidet sich ein öliges Platinsalz ab, das aber durch Behandlung mit Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 26, 854; 27, 853 und 859.

²⁾ Auch in meiner ersten Mittheilung habe ich diese Möglichkeit sehr eingehend behandelt und als unbegründet zurückgewiesen.

Wird nun *d*-Coniinchlorhydrat, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, mit Zinkstaub destillirt, und das Destillat in der früher beschriebenen Weise weiter behandelt¹⁾ und schliesslich in Platinsalz verwandelt, so erhält man wenigstens vielfach²⁾ beim Abdampfen und Behandeln mit Aether-Alkohol wie oben beschrieben, selbst bei Anwesenheit von viel freier Salzsäure einen krystallinischen Rückstand, den ich als das Platinsalz des Isoconiins betrachte.

Vorläufig sehe ich keine Möglichkeit, diese Thatsachen in anderer Weise, als durch die Annahme des Isoconiins, d. h. durch die Existenz einer stereoisomeren Form des Coniins zu erklären; denn es ist schon in der 1. Abhandlung gezeigt worden, dass die Zusammensetzung dieses Platinsalzes, sowie der daraus dargestellten Base und des Chlorhydrats mit der des Coniins und seiner Derivate identisch ist, und dass keine Structurisomerie vorliegt.

2) Ich habe früher gezeigt (s. diese Berichte 27, 858), dass natürliches Coniin durch Verwandlung in Bitartrat und Umkrystallisiren desselben in seinem Drehungsvermögen erhöht werden kann, und dass man schliesslich zu einer Base gelangt, deren Drehungsvermögen $+15.6^\circ$ beträgt. Später hat Wolffenstein diese Versuche mit demselben Resultat wiederholt: das Drehungsvermögen fand er zu 15.7° . Daraus kann man schliessen, dass es nicht möglich ist, wenigstens nicht durch die Weinsäuremethode, ein höher drehendes Coniin aus der natürlichen Base abzuscheiden.

Nun habe ich aber einige Zeit nachher nachgewiesen³⁾, dass aus synthetischem Coniin, indem man dasselbe auch in Bitartrat verwandelt und dieses umkrystallisirt u. s. w., eine Base erhalten wird, deren Drehungsvermögen $+18.3^\circ$, also wesentlich höher ist.

Diese Thatsache ist, worauf ich auch schon früher hingewiesen habe, nur durch die Existenz eines dem natürlichen Coniin

¹⁾ Ich habe jetzt, wo ich die Darstellung des Isoconiins sehr häufig wiederholt habe, die Trennung der secundären Basen von dem gleichzeitig in sehr geringer Menge gebildeten Conyrin statt durch das Nitrosamin, wie früher, dadurch vorgenommen, dass ich die neutrale Lösung der Chlorhydrate längere Zeit mit Wasser oder Wasserdampf destillirte, wobei das Conyrin vollständig übergeht.

²⁾ Trotz energischster Bemühungen kann ich doch keine absolut sichere Methode der Darstellung für Isoconiin geben. Bisweilen bleibt die Bildung des in Aether-Alkohol unlöslichen Platinsalzes aus, ohne dass ich dafür einen bestimmten Grund angeben kann, obgleich ich jede einzelne Phase der Darstellung einer gründlichen Untersuchung und Variation unterzogen habe. Mit ziemlicher Sicherheit gelingt die Darstellung des Isoconiins, wenn man das Product der Destillation mit Zinkstaub nach genügender Reinigung (s. oben) in Chlorhydrat verwandelt und von Neuem mit Zinkstaub destillirt.

³⁾ Diese Berichte 27, 3062.

beigemengten Stereoisomeren mit niedrigerem Drehungsvermögen zu erklären. Dieses Isoconiin muss danach ein Bitartrat bilden, das leichter löslich ist, als das des *d*-Coniins, aber sich doch nur unvollständig von ihm trennen lässt.

3. Schon in meiner ersten Mittheilung habe ich auf das sehr grosse Drehungsvermögen des Benzoylisoconiins im Vergleich zu dem des Benzoylconiins hingewiesen und daraus gefolgert, dass das Isoconiin kein blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin sein könne. Ich habe dies auch rechnerisch zu begründen gesucht, indem ich annahm, dass das Drehungsvermögen der Benzoylverbindung proportional dem des Coniins sein müsse. Diese Annahme, die a priori wahrscheinlich erschien, war in keiner Weise erwiesen. Darunter musste die Sicherheit der ganzen Beweisführung leiden.

Ich habe deshalb jetzt die Sache thatsächlich zu entscheiden gesucht und dabei gefunden, dass jene Annahme nicht genau den Thatsachen entspricht, die Beweisführung aber durchaus aufrecht erhalten werden kann.

Ich habe durch Mengen von *r*- und *d*-Coniin Basen dargestellt, deren Drehungsvermögen 7.81° und 8.48° waren, während für das Drehungsvermögen des Isoconiins früher 8.2° gefunden worden war. Beide Basen wurden in Benzoylverbindungen übergeführt, und ihr Drehungsvermögen bei 16° (wie früher) aus den beobachteten Drehungswinkeln (27° und 30.1°) und dem spec. Gewicht 1.059 zu 25.5° und 28.4° festgestellt. Das früher für Benzoylisoconiin gefundene Drehungsvermögen von 29.1° liegt noch jenseits dieser beiden Werthe und zeigt also mit grosser Bestimmtheit, dass das Isoconiin als ein selbstständiges Individuum aufgefasst werden muss.

4. Schliesslich habe ich neuerdings, indem ich einen Gedanken- gang verwerthete, der in der 2. Mittheilung auseinandergesetzt ist, eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die auch wieder die Existenz des Isoconiins feststellen.

Wäre nämlich das Isoconiin ein blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin, so müsste es noch leichter als das synthetische *r*-Coniin durch Weinsäure reines *d*-Coniin vom Drehungsvermögen 18.3° liefern.

Es wurde also nach der früher beschriebenen Methode (s. auch oben) Isoconiin dargestellt. Dasselbe zeigte diesmal einen höheren Drehungswinkel als früher, nämlich 8.18° bei 16° . Dasselbe wurde in Bitartrat verwandelt und zum Syrup eingedampft und dann mit einer Spur *d*-Coniinbitartrat inficirt. Die Krystallisation begann sofort, und nach einer Viertelstunde war das Ganze zu einem Krystallkuchen erstarrt. Derselbe wurde noch etwas gerührt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde er wiederholt und stark abgepresst, das Presspapier mit Kali destillirt und die übergegangene Base mit Salz-

säure neutralisirt und zur Trockne gedampft. Es blieben 0.2 g Chlorhydrat, die 0.33 g Bitartrat entsprechen, während 2.8 g hätten erhalten werden müssen, wenn die zum Versuch benutzten 5.0 g Base ein blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin gewesen wären.

Andererseits wurde der Presskuchen von Bitartrat in Base verwandelt, und diese nach dem Trocknen und Destilliren (Sdp. 165°) auf ihren Drehungswinkel untersucht. Derselbe wurde bei 16° zu 8.8° gefunden.

Bedenkt man, dass nach meinen früheren Versuchen¹⁾ aus racemischem inactiven Coniin durch dieselben Operationen direct eine Base vom Drehungswinkel 11.46° gefunden wurde, so ist das hier erhaltene Resultat nur verständlich, wenn man das Isoconiin nicht als blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin ansieht.

Nun wurde die erhaltene Base von Neuem in Bitartrat verwandelt und dessen Lösung nur mässig eingedampft, so dass beim Abkühlen einzelne gut ausgebildete Krystalle entstanden, die abgesaugt, abgepresst und getrocknet einen Schmelzpunkt von 50—53° zeigten, während reines *d*-Coniinbitartrat bei 56—57° schmolz. Die daraus dargestellte Base sott bei 164.5—165° und zeigte im halben Decimeterrohr eine Drehung von 5.7°. Sie wurde von Neuem in Bitartrat verwandelt, dies abermals umkrystallisirt, worauf es wieder bei etwa 53° schmolz, während die daraus dargestellte Base im halben Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von 5.6° ergab.

Hieraus folgt, dass man aus Isoconiin durch die Weinsäurespaltung eine Base von höchstens 13.5° Drehungsvermögen darstellen kann, während nach früheren Versuchen das natürliche Coniin in derselben Weise eine Base mit 15.6° und synthetisches Coniin eine Base mit 18.3° Drehungsvermögen liefert.

Auch hierin finde ich eine weitere Bestätigung für die Existenz des Isoconiins.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247.