

Durch Abspaltung von Salicylaldehyd entsteht aus ihr die freie Hydrazinoessigsäure, welche in reinem Zustande farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 145° bildet.

Dieselben lösen sich äusserst leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol und Aether. Fehling'sche Lösung wird durch sie schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Von den Salzen der Säure wurde das schön krystallisirende, bei 156° schmelzende Jodhydrat analysirt.

Analyse: Ber. für HJ.  $H_2NNHCH_2COOH$ .

Procente: C 10.95, H 3.20, N 12.79, J 58.45.

Gef.      »      » 11.19, » 3.46, » 12.81, » 58.17.

Die weitere Untersuchung der Hydrazinoessigsäure behalten wir uns vor<sup>1)</sup>.

### 517. C. Harries: Stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser. Vorläufige Mittheilung.)

Zu Anfang dieses Jahres habe ich der Gesellschaft Mittheilung über die leichte Bildung von Oximen der cyclischen Acetonbasen<sup>2)</sup> gemacht. Eines derselben, das Vinyldiacetonaminoxim hatte ich mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte zu dem *p*-Aminotrimethylpiperidin reducirt. Im Verlauf meiner weiteren Untersuchung fand ich, dass dasselbe Oxim mit Natrium und Amylalkohol in der Wärme in ein isomeres *p*-Aminotrimethylpiperidin übergeführt wird. Diese beiden Amine unterscheiden sich besonders durch ihre Chlorhydrate, von denen sich das erstere für gewöhnlich in öliger, letzteres dagegen in schön krystallinischer Form bildet. Bei der Zersetzung dieser beiden Basen mit salpetriger Säure erzeugt man zweierlei

<sup>1)</sup> Hydrazinoessigsäure entsteht auch durch Reduction der Methyl-Isonitramineressigsäure. Man erhält letztere in Gestalt ihres schön krystallisirenden Kaliumsalzes,  $H_3CO_2N_2 \cdot CH_2COOK$ , wenn man den durch Behandlung des isonitramineressigsauren Silbers mit Jodmethyl gebildeten Dimethylester,  $H_3CO_2N_2 \cdot CH_2COOCH_3$  durch Kali verseift.

Wie aus diesem Uebergange der Methylisonitramineressigsäure in Hydrazinoessigsäure hervorgeht, haftet in jener das Methyl nicht am Stickstoff, sondern am Sauerstoff. Die Verbindung ist hiernach wohl als ein Analogon des kürzlich von Bamberger (diese Berichte 29, 2411) vermittelst Diazomethan dargestellten Methylesters des Nitrosophenylhydroxylamins anzusehen.

W. Traube.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 521.

**Alkamine.** Von E. Fischer<sup>1)</sup> ist früher schon ein Vinyldiacetonalkamin vom Schmp. 123° beschrieben worden, welches durch directe Reduction des Vinyldiacetonamins entsteht. Dieses erhält man aus dem ersten Aminopiperidin, aus dem anderen gewinnt man ein solches vom Schmp. 160—161°. Bei der näheren Untersuchung stellte sich heraus, dass auch bei der Reduction des Vinyldiacetonamins mit Natriumamalgam zweierlei Alkamine entstehen: das vom Schmp. 160—161° und das vom Schmp. 123°, welche durch fractionirte Krystallisation getrennt werden können. Indessen ist letzteres kein einheitlicher Körper, obwohl es beim Umkrystallisiren den Schmp. 123° nicht verändert, sondern ein Gemisch von der Base vom Schmp. 160—161° und einem neuen Alkamin vom Schmp. 137—138°. Das Gemisch der beiden Substanzen lässt sich ebenfalls leicht vermittelst der Chlorhydrate trennen, indem das eine Alkamin ein öliges, das andere ein gut krystallisirendes Salz liefert. Den Anstoß zu dieser Entdeckung gab die Mittheilung R. Willstätter's<sup>2)</sup>, dass das Tropin in das  $\psi$ -Tropin mittels Natriumamylat umgelagert werden kann. Das Alkamingemisch vom Schmp. 123°, wie das Alkamin vom Schmp. 160—161°, wird bei gleicher Behandlung quantitativ in die bei 137—138° schmelzende stabile Base umgewandelt. Die nahen Beziehungen der isomeren Vinyldiacetonalkamine zu den Tropinbasen treten noch deutlicher in ihren Derivaten hervor. So besitzt das methylirte Mandelsäurealkaloïd des labilen, bei 160—161° schmelzenden Alkamins überaus ähnliche physiologische Eigenschaften wie das Homatropin, während das entsprechende Alkaloid der stabilen Base vom Schmp. 137—138° den  $\psi$ -Tropeinen gleichende Wirkungen zeigt. Die Vinyldiacetonalkamine sind also die niederen Homologen des Tropins und  $\psi$ -Tropins.

Ich habe noch besonders die beiden *p*-Aminotrimethylpiperidine auf ihr Verhalten gegenüber Schwefelkohlenstoff geprüft und dabei eigenthümliche Unterschiede gefunden, die sich vielleicht auf sterischem Wege erklären lassen. Das Nähere darüber findet sich in einer ausführlichen Abhandlung, die ich der Redaction von Liebig's Annalen eingesandt habe.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass sich durch die Entdeckung der beiden isomeren Aminopiperidine, welche unter verschiedenartig geleiteten Reductionsbedingungen aus dem unsymmetrischen Vinyldiacetonaminoxim entstehen, ein neuer Gesichtspunkt für die Reduction von Oximen unsymmetrischer cyclischer Ketone im Allgemeinen ergeben hat. Ich gedenke diese Untersuchung besonders in der Campherreihe auszuführen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2237 und 17, 1797.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 944.