

ganze Apparatur, kupfernes Wasserbad, gusseiserne Ringe und Klammern glatt durchschlug, auch sämmtliche Scheiben des Digestoriums, in dem die Arbeit vorgenommen wurde, zerstörte. Das Bemerkenswerthe an dieser Explosion war der Umstand, dass diese nur durch eine ganz geringe Menge des Hydroxylamins hervorgerufen wurde, höchstens durch einige Tropfen. Wir glauben, dass dieselbe dadurch veranlasst wurde, dass die im Fractionskolben noch vorhandenen Hydroxylamindämpfe sich beim Abkühlen condensirten und von der Thermometerkugel auf den noch warmen Boden des Fractionskolbens aufschlugen.

Jedenfalls sollte man bei Hydroxylamindestillationen nur kleinere Mengen der Base in Arbeit nehmen, da sonst bei einer etwaigen Explosion die üblichen Laboratoriumsschutzmassregeln in keiner Weise mehr sichern.

Organ. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule, Berlin.

372. W. Hohenemser und R. Wolffenstein: Zur Stereochemie der Piperidinreihe.

[2. Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Die optisch activen Verbindungen der Piperidinreihe werden durch den Eintritt einer Alkylgruppe in den Piperidinkern je nach der Eintrittsstelle des Alkylrestes verschiedenartig in ihrem Drehungsvermögen beeinflusst. Wird nämlich die Alkylgruppe am Stickstoff eingefügt, so steigt das molekulare Drehungsvermögen desto mehr, je grösser der Alkylrest ist, — N-Methylconiin $[M]_D = 114.67$; N-Isoamylconiin $[M]_D = 148.02$. Tritt dagegen das Alkyl zum α -Kohlenstoffatom, so schwächt sich das Drehungsvermögen mit dem Grösserwerden der Alkylgruppe ab — α -Methylpiperidin $[M]_D = 36.5$; α -Propylpiperidin $[M]_D = 19.94$.

Nach der eben besprochenen Gesetzmässigkeit sollte also beim Vertauschen der beiden am α -Kohlenstoff- respective am Stickstoff-Atom sitzenden Alkylgruppen eine Veränderung im Drehungsvermögen eintreten; dies ist auch der Fall: α -Propyl-N-methylpiperidin $[M]_D = 114.67$; α -Methyl-N-propylpiperidin $[M]_D = 141.4$.

Am meisten macht sich naturgemäss der Einfluss des dem Stickstoffatom angefügten Alkyls auf das optische Drehungsvermögen geltend beim Uebergang von sekundären Piperidinbasen zu tertiären; bei ihnen vergrössert sich der Ablenkungswinkel immer in ganz

¹⁾ Diese Berichte 32, 2520 [1899].

ungewöhnlichem Maasse, z. B. beim Uebergang vom Coniin zum N-Methylconiin um das Sechsfache: Coniin $[M]_D = 19.94$; N-Methylconiin $[M]_D = 114.67$.

Im folgenden *experimentellen* Theil sind diese Verhältnisse in Erweiterung unserer früheren Versuche, die sich nur mit dem α -Pipocolin beschäftigten, für das Coniin näher untersucht worden.

Als Ausgangsmaterial diente käufliches Coniin purissimum, wasserhell. Dasselbe zeigte aber einen kleineren Drehungswinkel, als dem in der Litteratur für reines Coniin angegebenen zukommt; es röhrt das, wie der Eine von uns schon früher¹⁾ nachgewiesen hat, von einer geringen Verunreinigung durch Conicein her, das ein ständiger Begleiter des natürlich vorkommenden Coniins zu sein scheint und dessen Anwesenheit im Coniin sich besonders durch eine Verminderung des Drehungsvermögens verräth.

Das für die vorliegende Arbeit erforderliche ganz reine Coniin wurde aus dem käuflichen Präparat durch mehrfaches Hindurchführen durch das *d*-Bitartrat bis zur Constanz des Drehungsvermögens ($[\alpha]_D = 15.70$) dargestellt.

Zur Einführung der Alkylreste wurde das Coniin mit $1/5$ Ueberschuss über die theoretisch erforderliche Menge der betreffenden Alkylbromide und etwas festem Kali 14 Stunden lang in Bombenröhren auf ca. 170° erhitzt. Nach dieser Zeit war in der Regel mit Benzoylchlorid keine sekundäre Base mehr nachweisbar; der Röhrentinhalt wurde dann salzsauer gemacht, überschüssiges Alkylbromid durch Ausschütteln mit Aether entfernt, die saure Lösung eingedampft und die alkylirte Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und destillirt.

Wir erhielten auf diese Weise, da wir von einem optisch activen Coniin ausgegangen waren, ohne Weiteres auch die optisch activen Alkylbasen. Um festzustellen, ob das optische Drehungsvermögen durch die verschiedenen Manipulationen bei der Alkylierung nicht heruntergedrückt werde, haben wir eine Reihe von Controllversuchen angestellt²⁾; wir haben z. B. einerseits Coniin für sich wie auch Alkylconiin mit festem Kali 14 Stunden lang auf 170° erhitzt, andererseits bereits fertig gebildete Alkylconiine ebenfalls 14 Stunden lang bei 170° mit weiteren Mengen von Alkylbromid zusammen erwärmt und dann wieder das Drehungsvermögen festgestellt. Bei allen diesen Versuchen wurde niemals eine grössere Drehungsänderung gefunden, als es durch Ablesungsfehler an und für sich bedingt ist.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2614 [1894]; 28, 203 [1895].

²⁾ Genauere Angaben hierüber siehe W. Hohenemser, Inaug.-Diss., Berlin 1901.

Für die erfolgreiche Durchführung unserer Versuche war dieses Resultat — dass bei der Alkylierung das optische Drehungsvermögen der alkylirten Basen nicht beeinträchtigt wurde — sehr wesentlich; denn der andere naheliegende Weg, auf den Drehungswinkel der Alkylconiine nach der Alkylierung durch Combinirung der Basen mit optisch activen Säuren einzuwirken, erwies sich, wenigstens bei der Anwendung der *d*-Weinsäure, als unausführbar, da die weinsauren Salze der Alkylconiine durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen sind, im auffallenden Gegensatz zu dem ausgezeichnet krystallisirenden Coniinbitartrat.

Die folgenden, bisher unbekannten N-Alkylconiinderivate sind farblose, dem Coniin ähnlich riechende Flüssigkeiten von stark basischem Charakter.

N-Aethylconiin: Sdp. 187—188°, 755 mm, $d^{21} = 0.8398$.

0.2715 g Sbst.: 0.6160 g CO₂, 0.2740 g H₂O.

C₁₀H₂₁N. Ber. C 77.42, H 13.55.

Gef. » 77.24, » 13.99.

[α]_D = 75.62°; [M]_D = 117.21.

Schmelzpunkte von Salzen: salzaures Salz 111°; bromwasserstoffsaures Salz 163°; Platindoppelsalz 110—111°; Golddoppelsalz 85—86°. Quecksilberdoppelsalz und Pikrat sind Oele.

N-Propylconiin: Sdp. 207—208°, 764.3 mm, $d^{18} = 0.8423$.

0.1948 g Sbst.: 0.5542 g CO₂, 0.2418 g H₂O.

C₁₁H₂₃N. Ber. C 78.1, H 13.6.

Gef. » 77.6, » 13.7.

[α]_D = 76.21°; [M]_D = 128.80.

Schmelzpunkte von Salzen: salzaures Salz 144°; bromwasserstoffsaures Salz 186°; Platindoppelsalz 172—173°; Golddoppelsalz 103—104°; Pikrat 60°. Das Quecksilberdoppelsalz ist ein Oel.

N-Isoamylconiin: Sdp. 238—240°, 773.4 mm, $d^{23.5} = 0.8352$.

0.1525 g Sbst.: 0.4455 g CO₂, 0.1922 g H₂O.

C₁₃H₂₇N. Ber. C 79.78, H 13.70.

Gef. » 79.66, » 14.0.

[α]_D = 75.14; [M]_D = 148.02.

Schmelzpunkte von Salzen: salzaures Salz zerfliesst an der Luft; bromwasserstoffsaures Salz 132.5°; Platindoppelsalz wurde nur als Oel erhalten; Golddoppelsalz 97—98°; Pikrat 66.5°. Das Quecksilberdoppelsalz ist ein Oel.

Die gefundenen Drehungswerte der Coniinderivate sind in der folgenden Tabelle im vergleichenden Zusammenhang mit den in unserer ersten Mittheilung schon publicirten der Pipecolinderivate zusammengestellt.

	[α] _D	[M] _D
α-Methylpiperidin (Piperolin)	36.9°	86.5°
α-Methyl-N-äthylpiperidin	101.06	128.3
α-Methyl-N-propylpiperidin	100.34	141.4
α-Methyl-N-isoamylpiperidin	88.86	150.1
α-Propylpiperidin (Coniin)	15.7	19.94
β-Propyl-N-methylpiperidin	81.33	114.67
α-Propyl-N-äthylpiperidin	75.62	117.21
α-Propyl-N-propylpiperidin	76.21	128.80
α-Propyl-N-Isoamylpiperidin	75.14	148.02

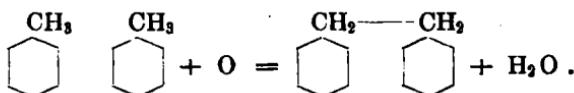
Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

373. P. Kattwinkel und R. Wolffenstein:
Ueber Dibenzylidinitrile.

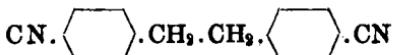
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

C. Moritz und R. Wolffenstein¹⁾ zeigten, dass sich Alkylbenzole durch Kaliumpersulfateinwirkung zu Kohlenwasserstoffen der Dibenzylreihe condensiren lassen, z. B. Toluol zum Dibenzyl:



Falls sich diese Reaction auf die aromatischen Alylcyanide ausdehnen liess, so sollte man hierbei zu den bisher unbekannten Dibenzylidinitrilen gelangen können. Das *p*-Tolunitril, mit dem wir unsere Versuche begannen, lässt sich in der That zum 1.4-Dibenzylidinitril:



condensiren.

Zur Ausführung der Reaction wurde zweckmässig *p*-Tolunitril (25 g) mit einer heissgesättigten und mit Soda neutralisierten Lösung von Kaliumpersulfat (30 g) 5—6 Stunden unter stetem Umrühren auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war das Kaliumpersulfat verbraucht. Das erkaltete Reactionsgemisch schied den gebildeten Dibenzylkörper, mit noch unverändertem *p*-Tolunitril vermischt, als halb feste Masse auf dem Boden ab. Zur Trennung vom unveränderten Tolunitril (10 g) wurde der ganze

¹⁾ Diese Berichte 32, 432 [1899].