

Grund mehr vorhanden ist, die chinoide Struktur in dem ersten Fall zu verwerfen, während man sie in dem letzteren annimmt, oder auch das Eintreten tautomerer Umwandlungen in der ersten Reihe in Zweifel zu stellen, während man es in der zweiten Reihe zugibt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leeds, Universität, Abteilung für Farbenchemie und Färberei.

**533. A. Ladenburg: Noch ein Wort über das Isoconiin.
14. Mitteilung über den asymmetrischen Stickstoff¹⁾.**

(Eingegangen am 1. August 1907.)

Mein Assistent Hr. Dr. Löffler hat in seiner Habilitationsschrift u. a. gezeigt, daß durch Wasserentziehung aus dem Conhydrin eine Base gewonnen wird, die er aus verschiedenen triftigen Gründen als Allylpiperidin betrachtet und die in Bezug auf Siedepunkt und Eigenschaften ihrer Salze große Ähnlichkeit mit Coniin zeigt, die sich aber durch ihr Reduktionsvermögen dem Permanganat gegenüber, durch ihr viel höheres optisches Drehungsvermögen und auch durch ihre Zusammensetzung von diesem unterscheidet. Merkwürdig ist, daß diese Base durch Natrium und Alkohol nicht verändert wird.

Löffler stellte nun die Ansicht auf, bei der Synthese des Coniins aus Allylpyridin könnten sich kleine Mengen von Allylpiperidin bilden, welche dem synthetischen Coniin beigemengt seien und das höhere Drehungsvermögen desselben dem natürlichen Coniin gegenüber veranlassen.

Ogleich mein synthetisches Coniin in schwefelsaurer Lösung auf Permanganat nur wenig energischer einwirkte als natürliches Coniin (sie reduzierte den ersten Tropfen Permanganat sofort, dann aber langsam), so schien es mir doch notwendig, um jeden Einwand gegen die Existenz des Isoconiins zu zerstören, dieses in einer Weise zu gewinnen, welche das Auftreten von Allylpiperidin ausschließt. Eine solche Methode ist bekannt, und ich habe sie früher angewandt, um Tropin in Tropan zu verwandeln²⁾. Sie besteht in der Behandlung des Alkins

¹⁾ Die früheren Abhandlungen finden sich in diesen Berichten: **26**, 854 [1893]; **27**, 853, 858, 859, 3062 [1894]; **28**, 163 [1895]; **29**, 422, 2706, 2710 [1896]; **30**, 1582 [1897]; **34**, 3416 [1901]; **36**, 3694 [1903]; **37**, 3688 [1904]; **39**, 2486 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **217**, 74 und diese Berichte **16**, 1408 [1883].

mit Jodwasserstoff + Phosphor und Reduktion des erhaltenen Jodhydrats der jodierten Base durch Zinkstaub. Ich habe jetzt diese Methode benutzt zur Darstellung von synthetischem Coniin.

Zunächst wurde in der früher schon beschriebenen Weise¹⁾ Methyl-picolyl-alkin dargestellt.

100 g dieser Base, deren Siedepunkt bei 123—127° unter 29 mm Druck lag, wurden in 13 Röhren verteilt, mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und 1—2 g roten Phosphors versetzt, 10 Stunden lang auf 125° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann unter Benutzung von wenig Wasser in ein großes, starkwandiges Elementenglas geschüttet und unter starker Kühlung und beständigem Röhren 300 g Zinkstaub langsam eingetragen, wozu etwa 4 Stunden erforderlich waren. Nach etwa 16 Stunden hatte die Wasserstoffentwicklung aufgehört, und nun wurde verdünnte Salzsäure in kleinen Portionen zugesetzt, bis das Zink vollständig gelöst war, was etwa 48 Stunden in Anspruch nahm. Die Flüssigkeit wurde alsdann vorsichtig mit Natron übersättigt und ein lebhafter Dampfstrom hindurch geleitet, bis das entstandene Propyl-pyridin vollständig übergegangen war. Dieses schied sich in der Vorlage als ein auf Wasser schwimmendes Öl ab, wurde davon nach Auflösen von etwas Kali getrennt und über festem Kali getrocknet. Bei der fraktionierten Destillation wurden 56 g von 167.5—170°, 13 g von 170—175° und 4 g von 175—190° siedend erhalten. Der Hauptsache nach war also Propyl-pyridin entstanden, und namentlich die Hauptfraktion, die bei der weiteren Verarbeitung allein benutzt wurde, konnte als nahezu reines Conyryn angesehen werden. Dem entsprechend entfärbte sie in schwefelsaurer Lösung Permanganat nur schwach und langsam²⁾.

Diese 56 g Propylpyridin wurden nach meiner Methode mittels Natrium und Alkohol reduziert und so 42 g von bei 166—168° siedendem Propyl-piperidin erhalten.

Dieses wurde durch Weinsäure wie früher gespalten und das direkt gewonnene Bitartrat dreimal umkrystallisiert. Aus einem Teil des Salzes wurde die Base hergestellt und ihr Drehungswinkel im halben Dezimeterrohr zu 7.45° bestimmt. Der übriggebliebene Teil des Bitartrats wurde abermals umkrystallisiert, wieder in Base verwandelt, und jetzt der Drehungswinkel im halben Dezimeterrohr zu

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2486 [1907].

²⁾ Die wenigen Prozente Allylpyridin, die es enthalten konnte, waren unschädlich, da Allylpyridin bei der Reduktion, wie meine früheren Versuche gelehrt haben, fast ausschließlich Propylpiperidin liefert, worauf weiter unten noch zurückzukommen ist.

7.55° bestimmt. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen des synthetischen Coniins bei 18.5° zu

$$[\alpha_D] = 17.85^\circ,$$

wenn man die früher gefundene Dichte von 0.8458 zugrunde legt. Dieses synthetische Coniin betrachte ich als stereomer mit natürlichem *d*-Coniin, dessen Drehungsvermögen wiederholt zu

$$[\alpha_D] = 15.6^\circ$$

gefunden wurde. Es ist eben reines Isoconiin und enthält kein Allylpiperidin, da es in schwefelsaurer Lösung Permanganat nur sehr langsam angreift, so daß dasselbe nach 1 Stunde noch deutlich zu sehen war. Dagegen muß ich zugeben, daß das in der letzten Abhandlung¹⁾ beschriebene Isoconiin, welches nach der 2. Methode dargestellt war, d. h. aus dem Gemenge von Allylpyridin und Chlorpropylpiperidin, wie man es direkt aus Methylpicolylalkin und Salzsäure gewinnt, wahrscheinlich kleine Mengen von Allylpiperidin enthielt, denn es zeigte ein wesentlich höheres Drehungsvermögen von

$$[\alpha_D] = 19.2^\circ$$

und reduziert momentan kleine Mengen von Permanganat (s. o.).

Andererseits aber glaube ich eine solche Annahme nicht machen zu müssen für das nach meiner ersten Methode, d. h. durch Reduktion von reinem Allylpyridin dargestellte synthetische Coniin, da es nur ein Drehungsvermögen von

$$[\alpha_D] = 18.3^\circ,$$

also nicht wesentlich höher, als ich jetzt gefunden habe, zeigt²⁾, und da es ferner dasselbe spezifische Gewicht, dieselbe letale und aletale Dosis wie natürliches Coniin besitzt, und da das daraus gewonnene Conyryn ein Platinsalz liefert mit demselben Schmelzpunkt, wie das aus natürlichem Coniin hergestellte Conyrynplatin³⁾.

Immerhin erscheint mir die jetzt angegebene Methode zur Gewinnung von synthetischem Coniin als die beste.

Schließlich sage ich meinem Privatassistenten Sobecki, der mich bei dieser Arbeit wesentlich unterstützte, freundlichen Dank.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2486 [1906].

²⁾ Diese Berichte **27**, 3066 [1894].

³⁾ Diese Berichte **26**, 854 [1893]. Von dieser Base besitze ich leider keine Probe mehr, um ihr Verhalten gegen Permanganat feststellen zu können.