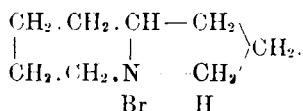


Da die Konstitution des Piperolidins durch der Gang der Synthese klar gelegt ist, muß also die Bildung des δ -Coniceins aus dem Bromconiin in der bereits von Lellmann vermuteten Weise erfolgen:



10. Karl Löffler und Gotthold Friedrich: **Die Synthese des β -Coniceins (*l*- α -Allyl-piperidin).**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1908.)

Schon Wertheim¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Conhydrin eine um 1 Mol. Wasser ärmere Base, die er für Coniin hielt. A. W. v. Hofmann²⁾ wiederholte den Versuch, verwendete jedoch rauchende Salzsäure als wasserabspaltendes Mittel; er fand, daß die Base nicht Coniin, sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base sei, die allerdings Ähnlichkeit mit Coniin zeigte. Gleichzeitig konnte er feststellen, daß die durch Abspaltung von Wasser mit rauchender Salzsäure erhaltene Base ein Gemisch einer flüssigen, tertiären und gesättigten Base, dem α -Conicein, und einer festen, sekundären, ungesättigten Base ist. Letztere nannte er β -Conicein. Das β -Conicein wurde stets von einer flüssigen, sekundären Base begleitet, deren Reindarstellung ihm nicht gelang. Bei Wiederholung von Wertheims Versuch unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid fand der eine³⁾ von uns, daß die entstandene Base wesentlich ein Gemisch des festen β -Coniceins mit einer flüssigen, sekundären, ungesättigten Base vorstellt. Eine Bildung des tertiären α -Coniceins, das nach A. W. v. Hofmanns Methode bei Anwendung von rauchender Salzsäure mit entsteht, war nicht eingetreten. Dies findet seine Erklärung in der Bildung einer Chlorbase, die beim Erwärmen von Conhydrin mit rauchender Salzsäure entsteht und die nun ihrerseits beim Behandeln mit Natronlauge unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in eine tertiäre, gesättigte, bicyclische Base, das α -Conicein, übergeht, über welches in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

¹⁾ Wertheim, Ann. d. Chem. **100**, 75.

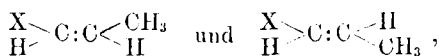
²⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte **18**, 9, 105 [1885].

³⁾ Löffler, diese Berichte **38**, 3326 [1905].

Nun entstehen auch aus α -Pipecolylmethylalkin, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid zwei ungesättigte, sekundäre Basen, von denen die eine fest ist und bei 18° schmilzt; diese konnten wir durch das α -Bitartrat in die optisch aktiven Komponenten zerlegen, von denen sich die linksdrehende Verbindung als identisch mit β -Conicein erwies. Auch die andere, flüssige, ungesättigte Base konnten wir in die optisch aktiven Formen spalten. Beiden Basen können nun auf Grund ihrer Entstehung nur folgende Formeln zukommen:



Von diesen beiden kann nun die erste wieder in zwei stereoisomeren Formen, nämlich als *cis*- und *trans*-Form im Sinne der Fumar- und Maleinsäure möglich sein:



worin X den Piperidylrest bedeutet. Weitere Versuche zur Aufklärung der Lage der doppelten Bindung haben wir bereits in Angriff genommen. Im folgenden sollen die bei der Spaltung gewonnenen Resultate mitgeteilt werden.

Das α -Pipecolylmethylalkin wurde nach der von A. Ladenburg¹⁾ angegebenen Weise dargestellt. Zunächst wurde α -Picolin mit Acetaldehyd und Wasser im Autoklaven bei 150° kondensiert und das so gewonnene α -Picolylmethylalkin mit Natrium und Alkohol reduziert. Das so erhaltene Pipecolylmethylalkin sott bei 222 – 228° ; es stellt einen farblosen Sirup vor, der in kurzer Zeit Krystalle abscheidet. Diese, aus Ligroin umkrystallisiert, schmolzen bei 56 – 58° , vorher bei 48 – 49° .

Es seien zu den bereits von Ladenburg¹⁾ gegebenen Daten noch folgende ergänzende angeführt.

Das Pikrat erhält man leicht in krystallisierter Form, wenn man zu der konzentrierten alkoholischen Lösung der berechneten Mengen Pikrinsäure und Base Äther zufügt; aus Alkohol + Wasser fällt es in anscheinend rhomboedrischen Krystallen aus; Schmp. 111 – 112° .

Das Platinsalz bildet große, hyazinthrote Tafeln: ein Überschuß von Platinchlorid ist möglichst zu vermeiden, da sich das Salz nur schwer krystallisiert erhalten läßt. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die so leicht weggehen, daß das Salz wie das wasserfreie bei 148 – 149° schmilzt.

0.1628 g Sbst. (bei 90° getrocknet): 0.0082 g H_2O . — 0.1628 g Sbst.: 0.0433 g Pt.

Ber. H_2O 4.92, Pt. 26.60.

Gef. » 5.03, » 26.59.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte **22**, 2588 [1889].

Das Goldsalz krystallisiert in kleinen, verwachsenen Nadeln vom Schmp. 136—137°.

Darstellung der inaktiven α -Allyl-piperidine.

Das reine, bei 222—228° siedende α -Pipecolylmethylalkin wurde mit der 4—5-fachen Menge Phosphorsäureanhydrid innig gemischt und diese Mischung in einem Rundkolben im Wasserstoffstrome 2—3 Stunden auf 100° erwärmt; der harte weiße Kuchen wurde in Eiswasser gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und die Basen mit Wasserdampf abdestilliert. Diese wurden mit Kali getrocknet und destilliert. Sdp. 168—171°. Das basische, farblose Öl stellt ein Gemisch einer festen und einer flüssigen sekundären Base vor, die man leicht durch Überführung in die Pikrate trennen kann. Die feste Base liefert nämlich ein krystallisiertes Pikrat, die flüssige ein öliges. Man setzt zu der heißen alkoholischen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure die Base tropfenweise zu. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat der festen Base in prächtigen Krystallen aus, während das Pikrat der flüssigen Base ölig ist und in der Mutterlauge verbleibt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigt es den Schmp. 113—114.5°.

0.1620 g Stbst.: 22.8 ccm N (17°, 755 mm).

$C_8H_{15}N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 16.00. Gef. N 16.24.

Das Pikrat wurde in der Kälte mit einer (1:2) verdünnten Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedene Pikrinsäure abfiltriert, die Base mit Alkali unter Eiskühlung in Freiheit gesetzt und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die Base wurde nach dem Verdampfen des Äthers noch mit Wasserdampf destilliert, da immer geringe Mengen Pikrinsäure in die ätherische Lösung gehen. Das farblose Destillat wird genau mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Aus konzentrierter, wäßriger Lösung krystallisiert das Chlorhydrat in schönen, flimmernden Blättchen aus. Diese sind in Aceton sehr schwer, in Alkohol leichter, in Wasser leicht löslich. Es schmilzt bei 206—207°.

0.1823 g Stbst.: 0.1582 g AgCl.

$C_8H_{15}N.HCl$. Ber. Cl 21.86. Gef. Cl 21.46.

Aus dem salzsauren Salze wird die Base mit Alkali abgeschieden, mit Stangenkali getrocknet und destilliert; sie siedet bei 168.5—170°, (753 mm); $d_4^{15} = 0.8716$. Die Base erstarrt schon im Kühlrohr zu prachtvollen, strahligh angeordneten Nadeln, die bei 18° schmelzen; sie zeigt den charakteristischen Coniceingeruch und ist äußerst leicht flüchtig. Schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung entfärbt sie momentan intensiv; mit salpetriger Säure liefert sie ein Nitrosamin; sie ist daher ungesättigt und sekundär. Sie läßt sich ebenso wenig wie das aktive β -Conicein mit Natrium und Alkohol zu α -Propylpiperidin

reduzieren, lagert aber in analoger Weise Jodwasserstoff mit Leichtigkeit an. Aus dem gewonnenen Jodid kann man durch Reduktion mit Zinkstaub das α -Propylpiperidin erhalten; mit Natronlauge bildet es beim Erwärmen die bicyclischen Basen.

0.1457 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.1596 g H₂O. — 0.0975 g Sbst.: 10.1 ccm N (19.5°, 736 mm).

C₈H₁₅N. Ber. C 76.67, H 12.00, N 11.33.

Gef. » 76.43, » 12.17, » 11.65.

Das salzsaure Salz wurde bereits beschrieben, ebenso das Pikrat. Das Goldsalz bildet kleine, glänzende Kryställchen. Im Vakuum getrocknet, schmelzen sie bei 107–108°.

0.1003 g Sbst.: 0.0426 g Au.

C₈H₁₅N, HCl, AuCl₃. Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.47.

Das Platinsalz bildet Nadeln; aus heißem Wasser umgelöst, erhält man große, säulenförmige, zu Drusen verwachsene Krystalle. Schmp. 184°.

0.1580 g Sbst.: 0.046 g Pt.

(C₈H₁₅N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.33.

Spaltung des α -Allyl-piperidins in die optischen Antipoden

13.5 g Base wurden zur Bildung des sauren, weinsäuren Salzes mit 16.2 g *d*-Weinsäure, die in 15 ccm Wasser gelöst waren, unter Kühlung gemischt. Nach Einimpfen eines Krystalles von *l*-weinsäurem β -Conicein begann alsbald die Krystallisation. Die Krystalle wurden nach eintägigem Stehen im Vakuumexsiccator von dem zähen Sirup abgesaugt, abgepreßt, aus Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet; erhalten 13 g Bitartrat vom Schmp. 60–61°. Bei der nächsten Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 61–63°; bei weiterem Umkrystallisieren (noch dreimal) blieb der Schmelzpunkt konstant auf 62–63°; es wurden schließlich 5.78 g *d*-Bitartrat erhalten. Dieses wurde nun mit Alkali zerlegt, worauf die in Freiheit gesetzte Base sofort zu schönen, langen Nadeln erstarrte. Der Schmelzpunkt der getrockneten und destillierten Base war 37–38°. Da der Schmelzpunkt des β -Coniceins 40–41° beträgt, wurde die Base nochmals mit *d*-Weinsäure angesetzt und noch einmal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Bitartrats betrug wieder 62–63°; die Base selbst schmolz jetzt bei 38.5–39°. Da zu einer nochmaligen Reinigung das Material nicht ausreichte, so wurde diese Base auf ihr optisches Drehungsvermögen geprüft. Im 3-cm-Rohr mit Wärmemantel bei 45° bestimmt, ergab sich das spezifische Drehungsvermögen zu $[\alpha]_D^{45} = +42.5^\circ$, daher $[\alpha]_D^{45} = +49.89^\circ$ und $[M] = +62.45^\circ$.

Das β -Conicein zeigt $[\alpha]_D^{45} = -50.64^\circ$, so daß der Drehungswert noch um 0.75° zu niedrig liegt. Wir haben daher die letzten siru-

pösen Mutterlaugen in das *l*-Bitartrat der *l*-Base verwandelt und daraus eine Base von $[\alpha]_D^{15} = -50.47^\circ$ erhalten, der nur wenig von dem beim β -Conicein gefundenen Wert abweicht. Im folgenden seien zunächst die Salze der *d*-Base beschrieben, die sich zum Teil von den entsprechenden der inaktiven Base unterscheiden, dagegen vollkommen mit denen der *l*-Base und auch des β -Coniceins übereinstimmen. Das *d*-Bitartrat ergab:

0.1755 g Sbst.: 0.2998 g CO₂, 0.1334 g H₂O.

C₈H₁₅N, C₄H₆O₆ + 2H₂O. Ber. C 46.25, H 8.12.

Gef. » 46.60, » 8.50.

Das salzsaure Salz der *d*-Base ist luftbeständig und bildet schöne Nadeln aus Alkohol und Aceton. Es schmilzt bei 181—182°, während das der inaktiven Base bei 206—207° schmilzt.

0.1424 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₈H₁₅N, HCl. Ber. C 59.39, H 9.96.

Gef. » 59.46, » 9.98.

Das Goldsalz bildet kleine Nadelchen, die bei 123—124° schmelzen; das Salz der inaktiven Base schmilzt bei 107—108°.

0.0993 g Sbst.: 0.0421 g Au.

C₈H₁₅N, HCl, AuCl₃. Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.34.

Das Platinsalz bildet gleichfalls schöne Nadeln; es schmilzt bei 175—177°, das der inaktiven Base bei 184°.

0.1009 g Sbst.: 0.0300 g Pt.

(C₈H₁₅N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 29.57. Gef. Pt 29.73.

Reindarstellung der *l*-Base.

Aus der sirupösen Mutterlauge des *d*-Bitartrates wurde die Base mit Alkali abgeschieden und nach dem Trocknen auf ihr optisches Drehungsvermögen geprüft. Es wurde $\alpha = -29.75^\circ$ gefunden.

Die Base (4.063 g) wurde mit (4.875 g) *l*-Weinsäure in das Bitartrat übergeführt. Das bald krystallisierende Salz wurde zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet. Der Schmelzpunkt ergab sich zu 63°.

0.1174 g Sbst.: 0.1972 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₈H₁₅N, C₄H₆O₆ + 2H₂O. Ber. C 46.25, H 8.11.

Gef. » 45.81, » 8.19.

Das Salz wurde mit Natronlauge zerlegt, wobei sich die Base sofort in prachtvollen, rein weißen Nadeln abschied; verflüssigt, von der Lauge getrennt und mit Stangenkali getrocknet, schmilzt sie dann bei 39.5—40.5°. Das spezifische Gewicht wurde bei 50° bestimmt und ergab $d = 0.8520$, während beim festen β -Conicein $d = 0.8519$ bei 50° gefunden worden ist; also identische Zahlen. Sie zeigte im 3-cm-

Rohr mit Wärmemantel bei 45° den Drehungswinkel $-12.9''$. Daraus ergibt sich $\alpha_D = -43.0^\circ$ und $[\alpha]_D^{45} = -50.47^\circ$, $[M]_D = -63.18^\circ$.

Die Salze wurden sowohl mit denen der *d*-Komponente als auch des β -Coniceins verglichen und als gleichschmelzend befunden. Auch Mischungen der entsprechenden Salze dieser linksdrehenden Base mit denen des β -Coniceins zeigten keine Schmelzpunktsdepressionen.

Das aus dem Conhydrin gewonnene feste β -Conicein und das *l*-Allylpiperidin zeigen somit gleiches Verhalten und sind identisch, wie man aus folgender Tabelle besser ersehen kann.

β -Conicein aus Conhydrin	<i>l</i> - α -Allylpiperidin
Schmp. der Base . . . 40—41°	Schmp. der Base . . . 39.5—40.5°
Sdp. der Base . . . 168—169°	Sdp. der Base . . . 168—169°
spez. Gew. d_4^{50} . . . 0.8519	spez. Gew. d_4^{50} . . . 0.8520
$[\alpha]_D^{45}$ -50.64°	$[\alpha]_D^{45}$ -50.47°
Bitartrat, Schmp. . . 62—63°	Bitartrat, Schmp. . . 62—63°
Chlorhydrat, » . . 181—182°	Chlorhydrat, » . . 182—183°
Goldsalz, » . . 123°	Goldsalz, » . . 124—125°
Platinsalz, » . . 176°	Platinsalz, » . . 175—177°
Pikrat ist ölig	Pikrat ist ölig

Über Iso- α -Allyl-piperidin.

Wir wollen diese Base so nennen, da sie mit der eben beschriebenen isomer ist, obzwar die Art der Isomerie — ob Struktur- oder geometrische Isomerie — noch nicht entschieden ist und weiteren Arbeiten vorbehalten bleibt.

Diese Base gewinnt man (vgl. S. 109) aus dem in der Mutterlauge des krystallisierenden Pikrates beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden öligen Pikrat, das selbst nach wochenlangem Stehen nicht krystallisiert. Man zerlegt es mit Schwefelsäure (1 : 2) und filtriert die ausgeschiedene Pikrinsäure ab. Die schwefelsaure Lösung wird zunächst zur Entfernung der noch gelösten Pikrinsäure mit Äther geschüttelt und dann die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt. Man treibt sie mit Wasserdampf ab, neutralisiert das Destillat genau mit Salzsäure und dampft ein; es verbleibt ein gefärbter Sirup, der mit Nadeln durchsetzt ist, die man durch Aufstreichen auf den Tonteller vom Sirup befreit. Die fast farblosen Nadeln wurden mehrmals aus Aceton-Alkohol-Gemisch umkrystallisiert; man erhält dann schneeweiße Nadeln vom Schmp. 186—187°, die vollkommen luftbeständig sind.

0.0472 g Sbst.: 0.0411 g AgCl.

$C_8H_{15}N$, HCl. Ber. Cl 21.86. Gef. Cl 21.52.

Aus dem salzsauren Salze wird die Base mit Natron abgeschieden und mit Stangenkali getrocknet; sie siedet bei 166.5—168.5° und zeigt $d_4^{15} = 0.8695$. Diese Base erstarrt erst bei -15° zu Nadeln, die aber unter 0° wieder zerfließen. Sie entfärbt n_{100} -KMnO₄-Lösung momentan und gibt mit salpetriger Säure ein Nitrosamin, ist daher ungesättigt und sekundär; sie lagert mit Leichtigkeit Jodwasserstoff an.

0.1212 g Sbst.: 0.3426 g CO₂, 0.1336 g H₂O. — 0.2629 g Sbst.: 26.8 ccm N (16°, 737 mm).

C₈H₁₃N. Ber. C 76.67, H 12.00, N 11.33.

Gef. » 77.09, » 12.24, » 11.22.

Das salzsaure Salz wurde bereits beschrieben; das Pikrat ist ölig; das Goldsalz fällt ölig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit; beim Umkrystallisieren zersetzt es sich unter Goldausscheidung und wurde daher nicht analysiert.

Das Platinsalz erhält man aus der konzentrierten wäßrigen Lösung in kleinen Nadelchen, die sich leicht in kaltem, noch leichter in heißem Alkohol lösen. Schmp. 138—139°.

0.1647 g Sbst.: 0.0489 g Pt.

(C₈H₁₃N, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.67.

Spaltung des Iso- α -allylpiperidins in die optisch-aktiven Komponenten.

Die Base wurde mit der berechneten Menge *d*-Weinsäure in das *d*-Bitartrat übergeführt; aus der konzentrierten Lösung begannen sich bald Krystalle abzuscheiden, die von dem Sirup abgesaugt wurden; nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 70—71°. Das Salz enthält Krystallwasser, das im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bald weggeht; die Analyse des so getrockneten Salzes ergab:

0.0896 g Sbst.: 0.1704 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₈H₁₃N.C₄H₆O₆. Ber. C 52.34, H 7.71.

Gef. » 51.87, » 7.96.

Da das Salz zu einer weiteren Reinigung von der *l*-Komponente nicht mehr langte, so wurde daraus die Base abgeschieden, getrocknet und ihr optisches Drehungsvermögen im 3-cm-Rohr zu $+6.455^\circ$ bestimmt.

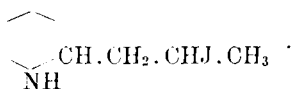
Daher $\alpha_D = +21.51^\circ$ und $[\alpha]_D^{15} = +24.81^\circ$. $[M]_D = +31.06^\circ$.

Das salzsaure Salz der *d*-Base krystallisiert aus Alkohol-Aceton-Gemisch in luftbeständigen Nadeln, die bei 189—190° schmelzen; das inaktive Chlorhydrat schmilzt bei 186—187°.

Die sirupöse Mutterlauge wurde in die Base zerlegt und diese, nach dem Trocknen auf ihr Drehungsvermögen geprüft, gab $\alpha_D = -8.88^\circ$. — Eine weitere Reinigung wurde aus Mangel an Material nicht durchgeführt.

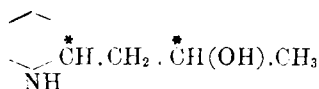
Auch aus Conhydrin erhält man bei der Wasserabspaltung neben dem festen β -Conicein eine flüssige isomere Base, deren Reindarstellung gelingt, wenn man die feste Base abfiltriert und das Filtrat in das Chlorhydrat verwandelt; nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol-Aceton-Gemisch erhält man das Chlorhydrat vom Schmp. $189-190^\circ$; die daraus in Freiheit gesetzte Base zeigte $\alpha_D = -25.5^\circ$, also einen um 4.0° höheren Wert als die durch Spaltung erhaltene α -Komponente aufweist, was darauf zurückzuführen ist, daß die Spaltung aus Mangel an Material nicht weiter durchgeführt werden konnte. Die flüssige, aus Conhydrin gewonnene Base läßt sich leicht auf folgendem Wege in das feste β -Conicein zum Teil überführen. Sättigt man sie mit Chlorwasserstoff bei -16° und erwärmt die stark rauchende salzsaure Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° mehrere Stunden, so lagert sich glatt 1 Mol. Salzsäure an: das so gebildete Chlorhydrat eines in der Seitenkette halogenhaltigen Chlor-coniins (Schmp. $199-200^\circ$) liefert beim Abspalten von Chlorwasserstoff neben der flüssigen zum größeren Teile die feste Base, das β -Conicein. Diese Versuche werden später ausführlich beschrieben.

Auch Jodwasserstoff lagert sich leicht an die doppelte Bindung an und zwar bei dem festen α -Allylpiperidin (Schmp. 18°) in folgender Stellung:

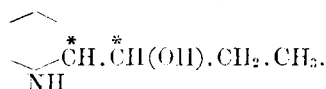


Denn nach Ersatz des Jods gegen den Essigsäurerest beim Behandeln mit Silberacetat und bei der darauffolgenden Verseifung des Acetats erhielten wir α -Pipecolylmethylalkin. Der Ersatz des Halogens gegen Hydroxyl läßt sich hier nur in saurer Lösung (und nicht mit Kalilauge oder Silberoxyd) durchführen, da sonst die Jodide leicht unter Jodwasserstoff-Abspaltung in bicyclische Basen übergehen. Das α -Pipecolylmethylalkin verhält sich demgemäß genau wie Conhydrin; es bildet zwei sekundäre, ungesättigte Basen, von denen die eine fest und die andere flüssig ist. Die optisch-aktiven Komponenten sind mit den aus Conhydrin erhaltenen beiden linksdrehenden Coniceinen identisch. Aber auch beim Übergang der in der Seitenkette Jod enthaltenden Basen, die man erhält, wenn man auf Conhydrin und α -Pipecolylmethylalkin Jodwasserstoffsäure bei $125-130^\circ$ einwirken läßt, in die bicyclischen Coniceine verhalten sich beide Basen analog;

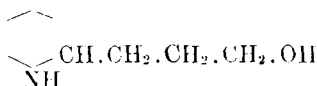
man sollte daher vermuten, daß das Conhydrin die eine der 4 aktiven Formen des α -Pipicolylmethylalkins sei, das zwei asymmetrische C-Atome enthält:



Doch kann auch noch die Formel des α -Äthylpipicolylalkins in Betracht kommen, das von Engler und Bauer synthetisch dargestellt wurde und das ebenfalls zwei asymmetrische C-Atome enthält:



Dagegen erscheint die dritte für das Conhydrin noch mögliche Formel:



ausgeschlossen, da aus einer solchen Verbindung nur ein α -Allylpiperidin bei der Wasserabspaltung gebildet werden könnte, während aus Conhydrin zwei ungesättigte Basen entstehen. Welche von den beiden Formeln dem Conhydrin zukommt, hoffen wir demnächst zu entscheiden, da die Versuche in dieser Hinsicht bereits in Angriff genommen sind. Auch über die Konstitution des ϵ - und α -Coniceins soll dann Mitteilung gemacht werden.

Über die Überführung des festen β -Coniceins in *l*-Coniin.

Bei einem Versuch, das feste β -Conicein durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Coniin überzuführen, erhielten wir die feste Base zurück. Schon die Tatsache, daß die Base fest war, zeigte, daß keine Wasserstoffaufnahme stattgefunden hatte, denn Coniin ist flüssig. Aber auch aus dem unverändert gebliebenen Schmelzpunkt des Chlorhydrats der festen Base 180—181° (Coninchlorhydrat schmilzt bei 220—221°) fand ich die eigentümliche Tatsache bestätigt, daß keine Reduktion der doppelten Bindung eingetreten war. Dagegen gelang es mir, nach der von Ladenburg¹⁾ bei der Überführung des Tropidins in Hydrotropidin benutzten Methode das Allylpiperidin in Coniin überzuführen. Dabei entsteht ein linksdrehendes Coniin von $[\alpha]_D = -15.6^\circ$, das mit dem natürlichen, im Schierling vorkommenden Coniin identisch ist. Somit entsteht aus dem schwach rechts drehenden Conhydrin nach Ersatz des Hydroxyls gegen Wasserstoff ein linksdrehen-

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte **16**, 1408 [1883].

des Coniin. Man verfährt folgendermaßen: 10 g festes β -Conicein werden mit 120 g bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure vermischt; schon nach einigen Minuten findet reichliche Ausscheidung eines schwer löslichen jodwasserstoffsäuren Jodconiins statt; die Reaktion wird nun durch vierstündiges Erwärmen bei 100° im geschlossenen Rohr zu Ende geführt. Dann wird der Bombeninhalte mit Zinkstaub in eiskalter Lösung unter stetem Rühren mit der Turbine reduziert. Man trägt den Zinkstaub in kleinen Portionen nach und nach ein und reduziert durch 24 Stunden; nachher löst man den Zinkstaub durch Erwärmen, macht stark alkalisch und treibt die reduzierte Base mit Wasserdampf über. Das Destillat macht man salzsauer und dampft zur Trockne. Das rohe Chlorhydrat, das fast farblos ist, wurde aus Alkohol-Aceton-Gemisch umkrystallisiert; es schmilzt genau wie *d*-C₆-niinchlorhydrat bei 220–221°. Die daraus abgeschiedene Base wurde mit Stangenkali getrocknet und destilliert: sie sott vollkommen konstant bei 166–166.5°, also genau wie Coniin; $d_4^{15} = 0.845$, für *d*-C₆-niin $d_4^{20} = 0.845$. $[\alpha]_D^{15} = -15.3^\circ$, für *d*-Coniin $[\alpha]_D = +15.6^\circ$.

Die Base wurde mit der berechneten Menge *l*-Weinsäure in das Bitartrat übergeführt, das bald in großen, schönen Krystallen an-schoß. Als ca. $\frac{1}{3}$ auskrystallisiert war, wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet. Es schmilzt bei 56°; *d*-Coniin-*d*-Bitartrat bei 56°; die Base wurde daraus abgeschieden, getrocknet und das Drehungs-vermögen bestimmt: $\alpha = -13.17^\circ$. Daher $[\alpha]_D^{15} = -15.59^\circ$; somit stimmen alle Werte mit den bei *d*-Coniin gefundenen überein. Auch das Platinsalz schmilzt wie das aus *d*-Coniin gewonnene bei 175–176°. Man kann somit auf einfache Weise aus Conhydrin zum Antipoden des natürlichen *d*-Coniins gelangen.

11. Karl Löffler: Über die Konstitution des Pseudoconhydrins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

Das Pseudoconhydrin wurde 1891 von E. Merck unter den Schierlingsalkaloiden entdeckt und von Ladenburg und Adam¹⁾ untersucht. Er stellt eine krystallisierte Substanz vor, die nach älteren Angaben bei 229–231° sieden soll.

¹⁾ Ladenburg und Adam, diese Berichte **24**, 1671 [1891].