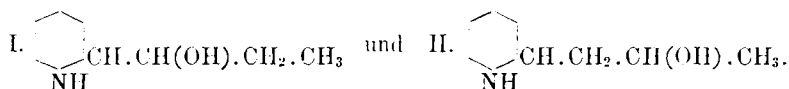


144. Karl Löffler und Reinhold Tschunke:
Über die Konstitution des Conhydrins (optisch-aktives
 α -Äthyl-piperidyl-alkin).

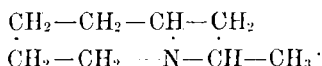
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März 1909.)

In einer kürzlich¹⁾ veröffentlichten Arbeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Friedrich den Nachweis geliefert, daß dem Conhydrin nur noch eine der folgenden Formeln zukommen kann:



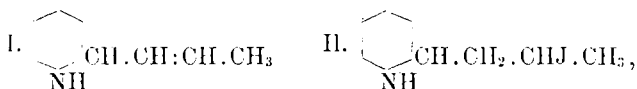
Der Nachweis wurde durch die Synthese des β -Coniceins — *l*- α -Allylpiperidins — und des *l*- α -Iso-allylpiperidins erbracht, die beide aus Conhydrin entstehen, und die man synthetisch aus den entsprechenden beiden inaktiven Allylpiperidinen erhält. Letztere entstehen aus α -Pipecolylmethylalkin und lassen sich mit Hilfe der *d*-weinsäuren Salze in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen, von denen die *l*-Formen mit β -Conicein (*l*- α -Allylpiperidin) resp. *l*- α -Iso-allylpiperidin identisch sind. Die Wahrscheinlichkeit sprach somit dafür, daß das α -Pipecolylmethylalkin die inaktive Form des Conhydrins sei, und zwar um so mehr, als auch die Synthese des \pm -Coniceins aus diesem Alkin gelang, wie in der nachfolgenden Abhandlung zu ersehen ist und diesem nur folgende Formel zukommen konnte:



Somit sprachen alle Tatsachen zugunsten der Formel II für Conhydrin, und wir versuchten daher die Synthese der optisch-aktiven α -Pipecolylmethylalkine in der Hoffnung, so zum Conhydrin zu gelangen. Eine direkte Spaltung dieses Alkamins, das zwei asymmetrische C-Atome enthält und in zwei diastereomeren Formen auftritt, in die optisch-aktiven Komponenten wäre der einfachste Weg gewesen, um dieses Ziel zu erreichen, doch verliefen die verschiedenlichsten Spaltungsversuche mit *d*-Weinsäure, Camphersulfosäure, Bromcamphersulfosäure negativ, da es nicht gelang, schwer lösliche oder überhaupt krystallisierte Salze zu erhalten. Wir mußten daher einen Umweg beschreiten. Bereits in der oben erwähnten Abhandlung wurde

¹⁾ Löffler und Friedrich, diese Berichte **42**, 107 [1909].

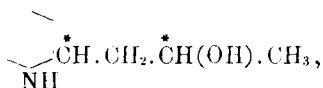
gezeigt, daß das α -Allylpiperidin, das durch Wasserabspaltung aus α -Pipicolylmethylalkin entsteht, und dem Formel (I) zukommt, leicht



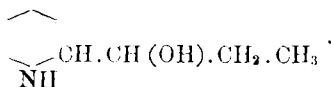
Jodwasserstoff im Sinne der Formel (II) addiert. Denn nach Ersatz des Jods durch den Essigsäurerest beim Behandeln mit Silberacetat und bei der Verseifung dieses Essigsäureesters erhält man das α -Pipicolylmethylalkin zurück.

Verwendet man demnach anstatt des inaktiven α -Allylpiperidins das linksdrehende α -Allylpiperidin oder β -Conicein, so mußte natürlich die Jodwasserstoff-Anlagerung in demselben Sinne erfolgen wie bei der inaktiven Base, d. h. das Jod mußte die Stelle des Hydroxyls im Pipicolylmethylalkin einnehmen.

Hier führte man aber in einen bereits optisch-aktiven Körper ein zweites asymmetrisches C-Atom (bei der Hydroxylgruppe) ein:



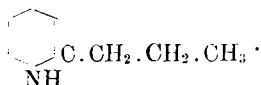
und man konnte somit erwarten, daß neben einander die $(-+)$ - und $(--)$ -Form entstehen würden. Dies war nun in der Tat der Fall; es ließen sich nach Ersatz des Jods durch Hydroxyl zwei optisch-aktive α -Pipicolylmethylalkine durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin trennen, von denen das eine die Polarisationssebene nach rechts, das andere nach links drehte. Keines der beiden diastereomeren, optisch-aktiven α -Pipicolylmethylalkine war aber mit Conhydrin identisch; sowohl die Schmelzpunkte als auch die Löslichkeiten und das optische Drehungsvermögen differierten stark. Somit konnte das Conhydrin nicht die Konstitution dieses Alkins besitzen, sondern die allein noch mögliche Form für dasselbe mußte das von Engler und Bauer¹⁾ dargestellte α -Äthyl-piperidyl-alkin sein. Dieser Schluß wurde auch alsbald bestätigt durch andere Tatsachen, die keinen Zweifel lassen, daß dem Conhydrin nur folgende Formel zukommen kann:



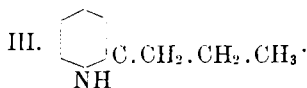
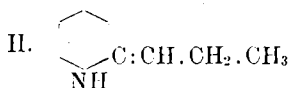
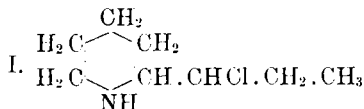
Schon gelegentlich früherer Versuche hatte Löffler bei der Abspaltung von Wasser aus Conhydrin mittels rauch. Salzsäure, neben dem

¹⁾ Engler und Bauer, diese Berichte **24**, 2530 [1891]; **27**, 1775 [1894]

α -Conicein, β -Conicein und Iso-allylpiperidin, ein zerfließliches Chlorhydrat einer sekundären Base bemerkt, welches weder A. W. v. Hofmann, noch Lellmann erwähnen, und das sich als das salzsaure Salz des γ -Coniceins schon durch seine auffallende Farbenreaktion (im trocknen Zustande tiefgrün, im feuchten permanganatrot) charakterisierte. Aber auch die anderen Eigenschaften stimmten mit denen des γ -Coniceins überein. Dem γ -Conicein kommt folgende Formel zu:

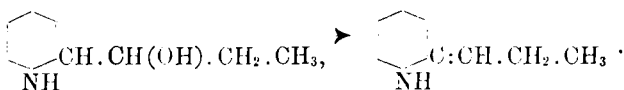


Man konnte die Bildung des γ -Coniceins aus Conhydrin auch nach der Formel des α -Pipecolylmethylalkins erklären, wenn man annahm, daß sich nach Abspaltung von Wasser an das gebildete α -Allylpiperidin Chlorwasserstoff im folgenden Sinne anlagert (I):

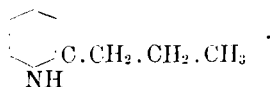


Dann konnte beim Erwärmen mit Natronlauge Chlorwasserstoff abgespalten werden und Verbindung II entstehen, die sofort in die desmotrope Form III, das γ -Conicein, übergeht.

Da nun aber der obige Befund nur die Formel des α -Piperidyläthylalkins für Conhydrin ergab, war auch eine direkte Wasserabspaltung im folgenden Sinne anzunehmen:

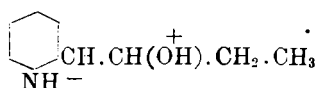


welch letztere Verbindung dann den desmotropen Übergang zu γ -Conicein erleidet:



In diesem Falle konnte man aber auch die Bildung von γ -Conicein bei der Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid erwarten, und der Versuch lehrte in der Tat, daß auch hier, neben den aktiven *l*-Allyl- und Iso-allylpiperidinen, das inaktive γ -Conicein entsteht. Ein

Kontrollversuch mit α -Pipicolylmethylalkin ergab, wie zu erwarten war, keine Spur von γ -Conicein, sondern nur Allyl- und Iso-allylpiperidin. Somit spricht auch dieses Verhalten eindeutig zugunsten der früher bewiesenen Formel. Wir haben uns¹⁾ aber mit diesen Tatsachen nicht begnügt, sondern nun das von Engler und Bauer dargestellte inaktive α -Piperidyl-äthylalkin, welches ja nach all den Tatsachen die inaktive Form des Conhydrins sein mußte, mit Phosphorsäureanhydrid in gleicher Weise wie beim Conhydrin behandelt und auch hier die gleichen Resultate erhalten: neben ungefähr gleichen Mengen von α -Allylpiperidin und α -Iso-allylpiperidin entstand nämlich in geringerer Menge γ -Conicein. Somit ist das α -Äthylpiperidylalkin die inaktive Form des Conhydrins, und zwar, da es in zwei diastereomeren Formen bekannt ist (die eine schmilzt bei 99—100°, die andere bei 69.5—71.5°), kommt die höher schmelzende Form zunächst in Betracht; von dieser kann man wohl mit Wahrscheinlichkeit sagen, daß sie die $(\mp \pm)$ Form darstellt, und daß Conhydrin davon die $(- +)$ -Komponente ist:



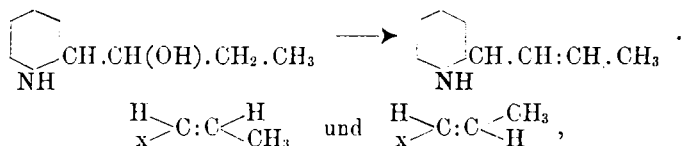
Denn Conhydrin ist rechtsdrehend, während sowohl die daraus entstehenden Allylpiperidine als auch das aus diesen entstehende Coniin und die von Willstätter²⁾ durch Oxydation des Conhydrins dargestellte Pipecolinsäure die Polarisationssebene nach links drehen. In allen diesen Körpern ist das am Ringe beteiligte asymmetrische C-Atom linksdrehend. Da Conhydrin aber rechtsdrehend ist, dürfte, symbolisch gesprochen, die Änderung der Drehrichtung durch die Einführung des zweiten asymmetrischen C-Atoms erfolgen, und zwar so, daß ihm eine größere Rechtsdrehung zukommt.

Durch diese Erkenntnis über die Konstitution des Conhydrins waren aber auch zwei andere wichtige Tatsachen erklärt. Zunächst mußten die aus Conhydrin durch Wasserabspaltung neben einander entstehenden beiden optisch-aktiven sekundären Basen β -Conicein und α -Iso-allylpiperidin *cis*- und *trans*-Isomere sein und zwar des α -Allylpiperidins, denn nur so ist die Bildung zweier linksdrehender

¹⁾ Diese Arbeit hat der eine von uns mit Hrn. cand. W. Arendt durchgeführt, der sie als Doktordissertation verwenden will, und die, da noch andere Versuche folgen sollen, später ausführlich mitgeteilt wird.

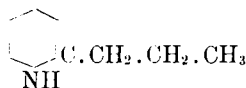
²⁾ Willstätter, diese Berichte **34**, 3166 [1901].

Basen zu erklären, die sich in ihren Eigenschaften wesentlich unterscheiden. Sie sind isomer in folgendem Sinne:



worin x den Piperidylrest bedeutet.

Somit entstehen aus Conhydrin, ebenso wie aus α -Äthylpiperidylalkin alle drei theoretisch möglichen Coniceine; denn die Wasserabspaltung erfolgt auch nach der anderen Richtung, indem eine inaktive Base, γ -Conicein gebildet wird.

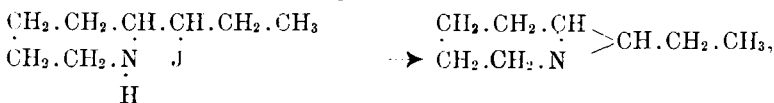


Dadurch ergibt sich mit Sicherheit eine weitere Tatsache, daß nämlich Conhydrin nicht mit Pseudoconhydrin stereoisomer sein kann, denn dann müßte auch aus diesem eines dieser drei Coniceine gebildet werden, was nicht der Fall ist. Denn das Pseudoconicein, das aus Pseudoconhydrin durch Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid entsteht, ist mit keinem der drei Coniceine identisch.

Nachdem das Conhydrin als strukturverschieden von dem α -Pipecolymethylalkin erkannt war, blieb immer noch ein Umstand unerklärlich, und zwar die Bildung des ϵ -Coniceins, das, wie aus nachfolgender Arbeit hervorgeht, sowohl aus Conhydrin, wie aus α -Pipecolymethylalkin beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und nachheriger Behandlung des entstandenen Jodcouins mit Alkali entsteht. Da das ϵ -Conicein eine tertiäre und gesättigte Base ist, so konnte die Bildung desselben aus α -Pipecolymethylalkin nur folgendermaßen erfolgen:

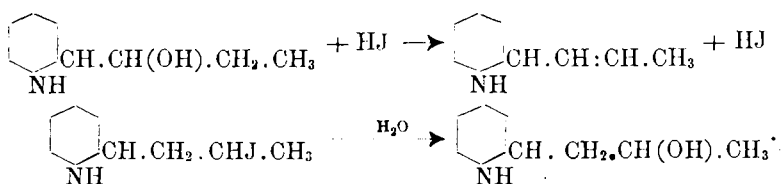


War nun aber das Conhydrin ein optisch-aktives α -Äthylpiperidylalkin, so mußte man erwarten, daß bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure ein Jodid folgender Art entsteht:

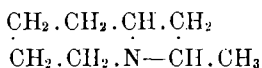


welches dann bei Einwirkung von wäßrigem Kali event. ein Conicein bilden würde, das einen Sechs- und Dreiring enthält.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, untersuchten wir das Jodid, welches bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Conhydrin entsteht, und konnten dabei feststellen, daß es mit dem aus β -Conicein durch Anlagerung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen identisch ist. Wurde das Jodid mit Silberacetat in das Acetat und dieses durch Verseifung in das Alkin übergeführt, so resultierte ein Körper, der nicht mehr Conhydrin, sondern ein Gemisch der rechts- und linksdrehenden, synthetisch dargestellten α -Pipecolymethylalkine vorstellt. Hieraus geht hervor, daß die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Conhydrin nicht im Sinne der Substitution erfolgt, sondern zunächst Wasser abgespalten und an das intermediär entstehende β -Conicein Jodwasserstoff in bekannter Weise addiert wird. Folgendes Schema veranschaulicht den Vorgang:



Folglich entsteht auch aus Conhydrin ein Jodid, das beim Erwärmen mit Alkali in ein bicyclisches Conicein (ϵ -Conicein) übergeht, das mit dem aus α -Pipecolymethylalkin identisch ist:



Dabei konnte die interessante Tatsache festgestellt werden, daß das ϵ -Conicein kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch einer stark linksdrehenden und einer rechtsdrehenden isomeren, gleich konstituierten Base, deren Bildung jetzt ohne weiteres verständlich wird, wenn man obigen Reaktionsverlauf beachtet: an das linksdrehende Allylpiperidin wird Jodwasserstoff addiert, also an ein bereits vorhandenes asymmetrisches C-Atom (im Ringe) ein weiteres zugefügt (wo sich das Jod befindet), so daß gleichzeitig neben einander die beiden diastereomeren Formen der Jodide entstehen. (—+) und (---); somit kann man bei der Abspaltung von Jodwasserstoff mit Alkali zwei diastereomere bicyclische Coniceine erwarten, von denen das eine stärkere Linksdrehung zeigen sollte; dies ist, wie aus der nachstehenden Arbeit hervorgeht, der Fall; ein gleiches Resultat wird ja auch beim Ersatz des Jods gegen Hydroxyl erzielt, wo zwei α -Pipecolymethylalkine entstehen, von denen das eine Rechts-, das andere Linksdrehung aufweist. Somit war der ursprünglich bestehende Widerspruch in einfacher Weise gelöst. Conhydrin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure

erhitzt, substituiert nicht das Hydroxyl, sondern spaltet Wasser ab und lagert Jodwasserstoff in anderem Sinne an, so daß sowohl aus Conhydrin wie aus dem α -Pipicolylmethylalkin die gleichen bicyclischen Basen — 2-Methylconidine — entstehen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des β -Coniceins und des γ - α -Iso-allylpiperidins aus Conhydrin.

Die Gewinnung dieser beiden Basen geschah in der bereits früher¹⁾ beschriebenen Weise durch Erhitzen einer innigen Mischung von Conhydrin mit Phosphorsäureanhydrid. 140 g Conhydrin wurden mit der vierfachen Menge Phosphorpentaoxyd im Rundkolben unter stetem Durchleiten von trockenem Wasserstoff durch 2–3 Stunden auf 125° erwärmt. Der weiße Kuchen wurde nach dem Erkalten mit Eiswasser gelöst, die Basen mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden sie mit Alkali abgeschieden und mit geschmolzenem Kali getrocknet. So wurden ca. 65 g Basengemisch erhalten, das sehr konstant bei 168–171° siedete; bald schieden sich aus dem Gemisch die schönen langen Nadeln des β -Coniceins aus, die recht kalt abgesaugt wurden; Schnp. 39–41°.

Die abgesaugte flüssige Base wurde nun genau mit Salzsäure neutralisiert und die Lösung zur Trockne verdampft. Man erhält einen dunkel gefärbten, nicht ganz luftbeständigen Rückstand, der aus kochendem, trockenem Aceton, dem etwas absoluter Alkohol beige-mengt war, umkrystallisiert wurde. In der ersten Mutterlauge befindet sich dann die Hauptmenge des zerfließlichen Chlorhydrats, das nichts anderes ist als γ -Coniceinchlorhydrat und dessen Reindarstellung mit Hilfe des Jodcadmiumsalzes gelingt, wie weiter unten angegeben wird.

Das auskrystallisierte Salz ist dagegen eine Mischung der Chlorhydrate des festen β -Coniceins und hauptsächlich der flüssigen Iso- α -allylpiperidins, dessen Reindarstellung recht mühsam ist, da das Salz viel leichter in Aceton oder Alkohol löslich ist, wie das des β -Coniceins, so daß es vorkommen kann, daß man trotz größerer Mengen beim Umkrystallisieren nicht dieses Salz, sondern das in geringerer Menge enthaltene salzsaure β -Conicein anreichert. Da die anderen Salze, Pikrat, Goldsalz, Platinsalz, teils ölig, teils leicht löslich sind, ist die Reindarstellung recht mühsam, so daß es A. W. v. Hofmann, welcher die Anwesenheit der flüssigen Base gleichfalls konstatierte, nicht gelang, sie rein darzustellen. Wir konnten jedoch bei

¹⁾ Löffler, diese Berichte **38**, 3326 [1905].

diesen großen Mengen durch 12-maliges Umkrystallisieren des Chlorhydrats aus Aceton diese Base rein gewinnen; der Schmelzpunkt des Salzes stieg dabei von ca. 156° auf $189-190^{\circ}$ und änderte sich dann nicht mehr. Er stimmt mit dem Schmelzpunkt der rechtsdrehenden Antipoden, die von Löffler und Friedrich¹⁾ durch Spaltung des inaktiven α -Iso-allylpiperidins erhalten wurde, überein.

Das salzsaure Salz bildet gleichfalls Nadelchen, die luftbeständig, in Alkohol und Wasser spielend leicht, in absolutem Aceton schwerer löslich sind. Die aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzte Base ging nach dem Trocknen mit Kali sehr konstant bei $169.5-170^{\circ}$ über. Das spezifische Gewicht wurde bei 15° ermittelt und zu $d_4^{15} = 0.8672$ gefunden; Löffler und Friedrich geben für das synthetisch erhaltene α -Iso-allylpiperidin $d_4^{15} = 0.8670$ an. Das optische Drehungsvermögen wurde im 3-cm-Rohr bestimmt und $\alpha = -7.554^{\circ}$ gefunden; daher $[\alpha]_D^{15} = -29.02^{\circ}$. $[M]_D = -36.33^{\circ}$. Bei der synthetisch dargestellten Base wurden geringere Werte gefunden, nämlich: $[\alpha]_D^{15} = 24.81^{\circ}$ und $[M]_D = 31.06^{\circ}$. Diese Differenzen erklären sich dadurch, daß bei der Spaltung der synthetischen Base nur sehr geringe Mengen verwendet wurden, so daß diese nicht ganz frei von dem Antipoden erhalten werden konnte.

Anlagerung von Jodwasserstoff an β -Conicein und *l*-Iso-allylpiperidin.

22 g festes β -Conicein wurden allmählich und unter guter Kühlung in die 8-fache Menge bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure eingetragen, wobei sich bald weiße Krystalle des schwer löslichen jodwasserstoffsäuren Jodids abschieden. Diese Mischung wurde nun in Gegenwart von rotem Phosphor durch 8 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten hatten sich reichliche Mengen des Jodhydrats der Jodbase in Form derber Nadeln abgeschieden; diese zeigen nach dem Umkrystallisieren den Schmp. $195-198^{\circ}$, der sich auch nach dem Umkrystallisieren nicht änderte. Das Jod-coniin-jodhydrat ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, noch leichter in kochendem Alkohol löslich.

0.2051 g Sbst.: 0.2530 g AgJ.

$C_8H_{16}N_2$. N.H.J. Ber. J 66.78. Gef. J 66.65.

Genau in derselben Weise wurde nun das flüssige *l*- α -Iso-allylpiperidin zu dem Jodid verarbeitet. Bei diesem Versuche, sowie überhaupt bei allen späteren wurde dieses durch Absaugen vom festen β -Conicein bei 0° erhalten und war somit noch durch geringe Mengen des

¹⁾ Löffler und Friedrich, diese Berichte **42**, 108 [1909].

letzteren verunreinigt. Das aus dem flüssigen *l*- α -Iso-allylpiperidin gewonnene Jodhydrat des Jodconiins zeigte den Schmp. 194—198° und war auch in Krystallform und Löslichkeit vollkommen übereinstimmend mit dem aus dem β -Conicein erhaltenen jodwasserstoffsauren Jodid.

Da indessen der Schmelzpunkt beider Jodide ein immerhin ziemlich unglatter war, so daß man nicht mit absoluter Sicherheit auf die Identität beider schließen konnte, so wurden die Jodide getrennt verarbeitet.

Umsetzung des Jodids in das Acetylalkin und Verseifung zum α -Pipecolyl-methyl-alkin.

Das Jod läßt sich in diesen Jodconiinen nicht auf direkte Weise, z. B. mit KOH, AgOH usw., durch Hydroxyl ersetzen, da die freien Jodide leicht in die bicyclischen Conidine übergehen. Man mußte daher in saurer Lösung arbeiten und den Umweg über den Essigsäureester wählen. Ein Mol.-Gew. Jodhydrat wurde mit 2 Mol.-Gew. Silberacetat mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln erwärmt. Dann wurde die Lösung von dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert und zur Umsetzung etwa noch vorhandenen Jodids abermals mit etwas Silberacetat erwärmt. Es ist notwendig, frisch bereitetes Silberacetat zu wählen, da nur dann die Umsetzung glatt vonstatten geht. Das noch in Lösung befindliche überschüssige Silberacetat wurde durch einige Tropfen Salzsäure gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde dann mit der dreifachen theoretisch notwendigen Menge 5-prozentiger Kalilauge versetzt und etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde noch etwa 3 Stunden gekocht, und zwar gegen Ende dieser Zeit unter Zusatz einer konzentrierten Kalilauge. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt noch stärker alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat verdampft und der Rückstand destilliert. Die Hauptmenge ging konstant bei 226—227° über und krystallisierte bald zum Teil in kleinen, körnigen Krystallen aus, die unglatt bei 38—62° schmolzen. Sie sind äußerst leicht in Äther, Alkohol und Wasser löslich und konnten nur aus Ligroin umkrystallisiert werden. Nach mehrfachem Umkrystallisieren wurden große, stark lichtbrechende Tafeln erhalten, die bei 84—86° schmolzen und deren Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Das optische Drehungsvermögen des Alkins wurde in 10-prozentiger absolut-alkoholischer Lösung im 5-dm-Rohr bestimmt und zu $\alpha_D = +22.5^\circ$ gefunden unter der Annahme, daß die Konzentration ohne Einfluß auf das

Drehungsvermögen ist. Conhydrin dreht in gleich konzentrierter Lösung $\alpha = +9.12^\circ$ und zeigt den Schmp. 120° .

0.1100 g Subst.: 0.2718 g CO_2 , 0.1180 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. C 67.03, H 11.99.

Gef. » 67.39, » 12.00.

Das salzsaure Salz erhält man beim Eindampfen der salzsauren Lösung zur vollkommenen Trockne als luftbeständiges Salz, das aus absolutem Aceton in langen Nadeln krystallisiert. Schmp. $141-142^\circ$.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung als gelbes Öl aus, das sich im kochendem Wasser löst. Beim langsamen Erkalten bilden sich große Blättchen, die bei 99° schmelzen.

0.1581 g Subst.: 0.0626 g Au.

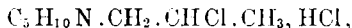
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. Au 39.50. Gef. Au 39.59.

Das Platinsalz entsteht, wenn man das salzsaure Salz mit der berechneten Menge Platinchlorid zusammenbringt und langsam im Vakuum eindampft. Es bildet hyazinthrote Prismen, die nach dem Trocknen bei 111° schmelzen.

In analoger Weise wurde nun auch das aus dem flüssigen *l*-Iso-allylpiperidin gewonnene Jodid auf das Alkin verarbeitet und auch hier dasselbe Alkin erhalten; sowohl Schmelzpunkt als auch Drehungsvermögen stimmten überein. In beiden Fällen gewinnt man beim Verdunsten der Ligroin-Mutterlauge ein in schönen Nadeln krystallisierendes Alkin, das Linksdrehung zeigt und die diastereomere Form des rechtsdrehenden α -Pipicolylmethylalkins vorstellt. Seine Gewinnung wird später besprochen.

Anlagerung von Chlorwasserstoff an β -Conicein und *l*- α -Iso-allylpiperidin.

Eine Lösung des festen β -Coniceins in Salzsäure wurde unter starker Kühlung bei -16° mit Salzsäuregas direkt im Bombenrohr gesättigt und das nachträglich zugeschmolzene Rohr vier Stunden auf 100° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter Druck. Der Röhreninhalt wurde vollständig zur Trockne verdampft und das staubtrockne Chlorhydrat aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich das salzsaure Chlorconiin in schönen Nadeln aus, die den glatten Schmp. 199° zeigten. Auch aus den Mutterlaugen konnte ein weiteres Salz vom gleichen Schmelzpunkt erhalten werden. Das salzsaure Chlorconiin, dem folgende Konstitution zukommt:



ist in Alkohol viel schwerer löslich als die salzsauren Coniceine, in Aceton fast unlöslich.

0.1827 g Sbst.: 0.2633 g AgCl.

$C_8H_{16}ClN.HCl$. Ber. Cl. 35.63 Gef. Cl. 35.82%

Das Platinsalz fällt aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid in Form kleiner Nadelchen aus, die bei 201—203° unter Aufschäumen schmelzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es in langen, prachtvollen Nadeln, die den Schmp. 210—211° zeigen.

0.1695 g Sbst.: 0.0452 g Pt.

$(C_8H_{16}ClN.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.58 Gef. Pt 26.67.

Das Goldsalz fällt ölig aus und bleibt auch nach längerem Stehen ölig.

In genau derselben Weise wurde jetzt an das flüssige *l*- α -Iso-allylpiperidin Chlorwasserstoff angelagert, wobei wieder ein Chlorid erhalten wurde, das sich in Bezug auf Löslichkeit und Krystallform genau wie das aus dem festen β -Conicein gewonnene verhielt. Der Schmelzpunkt lag gleichfalls bei 199°. Zum weiteren Vergleich wurden noch folgende Salze dargestellt.

Das Platinsalz fällt in Form kleiner Nadelchen vom Schmp. 210—211° aus.

0.1864 g Sbst.: 0.0495 g Pt.

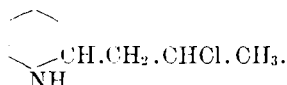
$(C_8H_{16}ClN.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.58. Gef. Pt 26.55.

Das Goldsalz fällt ölig aus und wird auch nach längerem Stehen nicht fest.

Umwandlung des *l*- α -Iso-allylpiperidins in das β -Conicein und umgekehrt.

10 g des salzsauren Chlorconiins, das aus dem *l*- α -Iso-allylpiperidin durch Anlagerung von Chlorwasserstoff erhalten worden war, wurden mit alkoholischem Kali (25 g KOH in 200 ccm absolutem Alkohol) 6 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, wobei reichliche Mengen von Chlorkalium sich ausschieden. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol samt der freien Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Sie war nunmehr vollkommen halogenfrei; das Destillat wurde mit Salzsäure genau neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Dann wurde der Rückstand mit absolutem Aceton ausgekocht und das schneeweiße salzsaure Salz zweimal aus Alkohol-Aceton-Gemisch umkrystallisiert; es zeigte dann den glatten Schmp. 180—182°, also den des salzsauren β -Coniceins. In der Tat schieden sich beim Versetzen mit Alkali die schönen Nadeln des festen β -Coniceins aus, die den Schmp. 39° zeigten. Somit konnte mit Hilfe der Chlor-Additionsprodukte eine Überführung der flüssigen Allylbase in die geometrisch isomere feste Base durchgeführt werden; aber auch der umgekehrte Vorgang der teilweisen Umwandlung fester Base in die flüssige läßt

sich auf diese Weise durchführen; denn neben der festen entsteht immer in fast gleicher Menge die andere flüssige Base, die sich in den Aceton-Mutterlaugen anreichert, da ihr Chlorhydrat leichter löslich ist. In der ganz ersten Mutterlauge wurde auf γ -Conicein geprüft, doch keine Spur davon gefunden, was erklärlich wird, wenn man die Stellung des Chlors in diesen Basen betrachtet:



Dagegen ließen sich geringe Mengen der bicyclischen Basen auffinden, die beim Erwärmen der Chlorconiine mit alkoholischem Kali neben den ungesättigten Basen entstehen. Die Isolierung gelingt leicht mit Hilfe der für diese bicyclischen Basen so charakteristischen, schwer löslichen Pikrate, die beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure sofort in schönen Blättchen ausfallen.

Überführung der Chlorconiine in optisch-aktive α -Pipicolyl-methyl-alkine.

20 g des salzsauren Chlorids wurden mit frisch gefälltem, feuchtem Silberacetat (2 Mol.) in wäßriger Lösung auf dem kochenden Wasserbade in das Acetat umgesetzt. Der Vorgang wurde noch einmal wiederholt, um alles Chlor zu entfernen, was mehrere Stunden erforderte. Nach dem Erkalten wurde das Chlorsilber, sowie das ausgeschiedene unveränderte Silberacetat abfiltriert und das noch in Lösung befindliche essigsäure Silber mit Salzsäure gefällt. Zu der abermals filtrierten Lösung, die nunmehr auf ca. 300 ccm angewachsen war, wurden 150 ccm einer 20-proz. Kaliumcarbonatlösung hinzugefügt. Das Gemisch wurde dann mehrere Stunden auf einer Temperatur von 40° gehalten, dann die letztere allmählich gesteigert und zuletzt noch durch 40 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Kali stark alkalisch gemacht und die Lösung mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten der trocknen, ätherischen Lösung hinterblieben ca. 14 g eines öligen Rückstandes, der bald krystallisierte. Die Krystallmasse wurde in kochendem Ligroin gelöst, wozu eine ziemlich beträchtliche Menge des Lösungsmittels erforderlich war. Nach dem Erkalten schieden sich sehr feine, langgestreckte Blättchen aus, die den Schmp. 92–93° zeigten. Nach abermaligem Unkrystallisieren stieg der Schmp. auf 93–94°, der sich nun nicht mehr änderte. Die Substanz bildet schöne, äußerst dünne Blättchen mit lebhaftem Glanz. Sie ist in Äther und Alkohol sehr leicht, in Wasser leicht und in Ligroin schwer löslich, unlöslich

in Natronlauge. Sie reagiert eigentümlicherweise vollkommen neutral und verhielt sich demnach wie ein am Stickstoff acetyliertes Alkin; doch stimmen die wiederholt durchgeführten Analysen weder auf ein solches, noch auf ein Diacetylderivat, trotzdem der Körper sicher sehr rein ist, denn der Schmelzpunkt änderte sich auch nach wiederholtem Krystallisieren nicht, und die Analysen stimmten unter einander immer gut überein. Das Drehungsvermögen wurde in 10-proz. absolut-alkoholischer Lösung im 5-cm-Rohr bestimmt. Es ergab sich ein Ablesungswinkel von -3.125° , somit $\alpha_D = -62.5^\circ$, wenn man annimmt, das sich das Drehungsvermögen nicht mit der Konzentration ändert.

0.1203 g Sbst.: 0.2838 g CO_2 , 0.0934 g H_2O . — 0.1216 g Sbst.: 0.2966 g CO_2 , 0.1044 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 0.3416 g CO_2 , 0.1138 g H_2O . — 0.1166 g Sbst.: 0.0923 g H_2O . — 0.1725 g Sbst.: 14.2 ccm N (18° , 742 mm).

Gef. C 64.34, 64.15, 64.43, H 9.15, 9.28, 8.80, 8.85, N 9.23.

Ber. auf das Monoacetylalkin, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}(\text{COCH}_3)$: C 64.86, H 10.36.

» » » Diacetylalkin, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}(\text{COCH}_3)_2$: » 63.36, » 9.33.

Das salzsaure Salz wurde erhalten, indem zu der konzentrierten, alkoholischen Lösung der Substanz alkoholische Salzsäure zugefügt und die Lösung verdunstet wurde. Der in schönen Nadeln krystallisierende Rückstand wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert, worauf das in Nadeln auskrystallisierte Salz den Schmp. $78-81^\circ$ zeigte. Das Salz gab mit Silbernitrat eine augenblickliche Fällung von Chlorsilber. Die Reaktion trat nach eintägigem Stehen des Salzes im Exsiccator neben Kali nicht mehr ein. Das Salz war in den ursprünglichen Körper zurückgegangen, wie auch der bei $93-94^\circ$ gefundene Schmelzpunkt mit dem des Ausgangsprodukts übereinstimmte. Das salzsaure Salz war also in ganz kurzer Zeit vollständig dissoziiert, und aus diesem Grunde war das Salz leider nicht zur Analyse geeignet.

Wurde der Körper mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure auf 100° erwärmt, so blieb er unverändert. Darauf wurde er mit einer 30-proz. Kalilauge längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der verbleibende Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. $84-85^\circ$ und krystallisierte in prachtvollen, großen Tafeln.

Die Substanz wurde dann in 10-proz. absolut-alkoholischer Lösung im 5-cm-Rohr auf ihr optisches Drehungsvermögen untersucht; der Ablesungswinkel betrug 1.11° . Daraus ergibt sich $\alpha_D = +22.2^\circ$.

Die Substanz, die jetzt stark basische Reaktion zeigte, erwies sich demnach sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als auch durch ihr Drehungsvermögen mit dem aus dem Jodconiin gewonnenen rechtsdrehenden α -Pipecolylmethylalkin identisch. Somit erhält man aus dem stark linksdrehenden Acetylderivat das rechtsdrehende α -Pipecolylmethylalkin.

Zur Gewinnung des linksdrehenden α -Pipecolylmethylalkins wurden die Ligroin-Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisieren des bereits erwähnten Krystallrückstandes von 14 g erhalten wurden, abgedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Der zwischen 225—229° übergehende Teil krystallisierte nach einiger Zeit aus und wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Nach eintägigem Stehen schied sich eine aus Nadeln und Blättchen bestehende Krystallmasse aus, die sehr unglatt bei 46—49° schmolz. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Ligroin wurde der Schmelzpunkt nicht erhöht. Die Substanz, die sich schon durch die Verschiedenheit der in ihr vertretenen Krystallformen als nicht einheitlich dokumentierte, gab bei der Analyse auf das Alkin stimmende Zahlen.

0.1280 g Sbst.: 0.3154 g CO₂, 0.1336 g H₂O.

C₈H₁₇NO. Ber. C 67.03, H 11.99.

Gef. » 67.20, » 11.68.

Das optische Drehungsvermögen der Krystallmischung wurde in 10-proz. absolut-alkoholischer Lösung im 5-cm-Rohr bestimmt; der Ablesungswinkel war -0.36° . Daraus ergibt sich $[\alpha]_D = -7.2^\circ$; die Linksdrehung weist darauf hin, daß eine Mischung der $(-+)$ - und $(--)$ -Form vorliegt, die sich durch Krystallisation nicht ohne weiteres trennen lassen.

Aus der beim erstmaligen Umkrystallisieren des linksdrehenden Alkins verbleibenden Mutterlauge krystallisierten nach mehrtägigem Stehen lange feine Nadeln aus, die nach dem Absaugen den Schmp. 61° hatten; aus Ligroin umkrystallisiert, schmolzen sie bei 64°. Da zu einer weiteren Reinigung das Material nicht ausreichte, wurde das optische Drehungsvermögen dieser Substanz wieder in 10-proz. alkoholischer Lösung bestimmt und im 5-cm-Rohr der Ablenkungswinkel -0.7° beobachtet; daraus $[\alpha]_D = -14^\circ$, wenn man annimmt, daß die Konzentration ohne Einfluß auf das Drehungsvermögen ist. Diese steigende Linksdrehung bewies also, daß in den Mutterlaugen eine Anreicherung der $(--)$ -Form stattgefunden hatte, was auch schon durch die Krystallform festgestellt werden konnte, indem dieses Gemisch nur noch in Nadeln auskrystallisierte; die Linksform ist noch bedeutend leichter in Ligroin löslich und krystallisiert auch immer bedeutend schwerer aus.

0.1110 g Sbst.: 0.2723 g CO₂, 0.1207 g H₂O.

C₈H₁₇NO. Ber. C 67.03, H 11.99.

Gef. » 66.91, » 12.17.

Wenn die Linksform infolge ihrer viel größeren Löslichkeit nicht rein erhalten werden konnte, so kann man doch aus der raschen Steigerung des Drehungswinkels, welche die Substanz beim Umkrystallisieren erfuhr, immerhin entnehmen, daß diese bei weiterem Umkrystallisieren den Drehungswert der Rechtsform überschritten hatte, womit sie als die (— —)-Form des α -Pipecolylmethylalkins charakterisiert wäre. Sicher ist, daß das Chlorid weit geeigneter zur Gewinnung der Linksform ist, als das Jodid, denn hier entsteht sie in größerer Menge.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Conhydrin und Überführung der gewonnenen Jodide in aktive α -Pipecolylmethylalkine.

13 g reines Conhydrin vom Schmp. 120° wurden mit der 6–7-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr durch 8 Stunden auf 140–145° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten die Röhren beim Öffnen großen Druck. Der Röhreninhalt wurde mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen Krystalle durch Aufkochen gelöst; die vom Phosphor filtrierte Lösung schied beim Erkalten das jodwasserstoffsäure Jodconiin in Form schöner Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 196–197° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt entspricht dem des jodwasserstoffsäuren Jodids, das aus dem β -Conicein durch Anlagerung von Jodwasserstoff entstanden war. Um noch besser die Identität beider zu beweisen, wurde das erhaltene Jodid in der bereits mehrfach beschriebenen Weise mit Silberacetat in das Acetylderivat übergeführt und dieses mit Kalilauge verseift. Dabei wurde ein Alkin erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmp. 80–81° hatte und $\alpha_D = +20.6^\circ$ zeigte; nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren war der konstante Schmp. 84–86° erreicht. Das Alkin krystallisierte in denselben prachtvollen Tafeln aus, wie das aus dem β -Conicein gewonnene. Das optische Drehungsvermögen, in 10-prozentiger alkoholischer Lösung bestimmt, ergab $\alpha_D = +22.4^\circ$. Aus den übereinstimmenden Eigenschaften des aus Conhydrin erhaltenen Alkins und des synthetisch dargestellten rechtsdrehenden α -Pipecolylmethylalkins geht hervor, daß beide identisch sind. Zum besseren Beweis wurden aus dem oben erhaltenen Alkin noch folgende Salze dargestellt, die gleichfalls mit den entsprechenden Salzen des synthetisch gewonnenen Alkins übereinstimmen.

Das salzsaure Salz bleibt als luftbeständiger Rückstand zurück, wenn man das mit Salzsäure neutralisierte Alkin eindampft; aus Aceton mit wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, erhält man schöne Nadeln vom Schmp. 141—142°.

Das Platinsalz wird erhalten, wenn man die genau berechnete Menge Platinchlorid zur wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes fügt und langsam verdunsten läßt; es bildet dann schöne Krystalle, die bei 111° schmelzen.

Nachdem diese aktive Form des α -Pipecolylmethylalkins in ihren Eigenschaften und Salzen genau charakterisiert war, schien es von Interesse, die entsprechende inaktive, respektive racemische Form zum Vergleich heranzuziehen. Das α -Pipecolylmethylalkin war bisher nur in Form der Mischung oder festen Lösung beider diastereomeren Formen bekannt, die bei 48—49° schmilzt. Da bei den aktiven Alkinen eine Trennung durch Umkrystallisieren aus Ligroin gelungen war, wurde dasselbe Verfahren bei den inaktiven Gemischen angewendet und auch hier eine Anreicherung der schwerer löslichen Form erzielt, die nach 4—5 maligem Umkrystallisieren in schönen Nadelchen vom Schmp. 75—76° krystallisierte. Der Schmelzpunkt war allmählich von 49—51° auf 75—76° gestiegen und änderte sich dann nicht mehr, so daß man es hier mit einer reinen racemischen Form zu tun hat, die jedenfalls dem schwerer löslichen rechtsdrehenden Alkin entspricht, mit dem sie viele Ähnlichkeiten zeigt, wie aus den Eigenschaften der Salze ebenfalls hervorgeht.

Das salzsaure Salz ist luftbeständig und krystallisiert aus Aceton in Nadeln, die etwas leichter löslich sind, als die des aktiven Alkins. Der Schmelzpunkt liegt bei 105—106°.

Das Goldsalz fällt so wie das der aktiven Form zunächst ölig aus, erstarrt aber bald zu schönen Blättchen, die den Schmp. 92° haben. Der Schmelzpunkt dieser reinen racemischen Form liegt somit bedeutend niedriger als der des bereits früher beschriebenen Goldsalzes des Gemisches beider Racemkörper (136°). Dieselbe Beobachtung wurde auch bei den aktiven Alkinen gemacht, indem das Goldsalz der reinen rechtsdrehenden Form bei 99° schmilzt, während der Schmelzpunkt des Goldsalzes aus dem linksdrehenden Gemische der beiden diastereomeren aktiven Alkine bei 124° liegt.

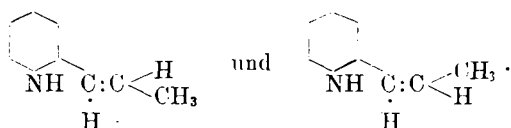
Über die Gewinnung von γ -Conicein bei der Wasserabspaltung aus Conhydrin.

Die Wasserabspaltung kann beim Conhydrin, wie schon Wertheim¹⁾ und A. W. v. Hofmann²⁾ zeigten, sowohl mit Phosphorsäureanhydrid, als auch mit konzentrierter Salzsäure vorgenommen werden. In beiden Fällen entstehen zwei ungesättigte sekundäre

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

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

Basen, β -Conicein oder *l*- α -Allylpiperidin, und das ihm entsprechende geometrisch isomere *l*- α -Allylpiperidin, das wir rein dargestellt und *l*- α -Iso-allylpiperidin genannt haben. Beide zeigen sich isomer in folgendem Sinne:



Neben diesen beiden sekundären Basen entsteht aber, wie wir zeigen konnten, stets eine dritte isomere Base, das γ -Conicein, und zwar in reichlicherer Menge bei der Wasserabspaltung mit rauchender Salzsäure bei 200—220°; doch entsteht sie auch bei der Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid. Ihre Reindarstellung gestaltet sich im letzteren Falle sehr einfach, weshalb wir sie zuerst beschreiben wollen.

Das beim Erhitzen von Conhydrin mit Phosphorsäureanhydrid erhaltene Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst und mit Alkali in die freien Basen zerlegt; diese werden mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat genau mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der wenig zerfließliche Rückstand wird nun mit absolutem Aceton ausgekocht, wobei das ganze zerfließliche γ -Coniceinchlorhydrat neben geringen Mengen der schwerer löslichen α -Allylpiperidinchlorhydrate in Lösung geht.

Dampft man diese Lösung ein, so erhält man einen rotbraun gefärbten, zerfließlichen Rückstand der Chlorhydrate, die man nun in die Cadmiumsalze überführt, um das schwer lösliche, für γ -Conicein äußerst charakteristische Cadmiumsalz zur Reindarstellung des letzteren zu benutzen.

Äquimolekulare Mengen von Jodkalium und Jodcadmium wurden in konzentrierter Lösung zu dem mit Wasser verdünnten Sirup zugefügt, wobei sich eine Trübung bildet, die sich als schweres Öl am Boden absetzt. Dieses wurde zweimal mit viel Wasser ausgekocht und von dem ungelösten Öl abgegossen. Beim Erkalten schieden sich aus der wäßrigen Lösung lange Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und wenig Wasser den Schmp. 146—147° zeigten. Das Jodcadmiumsalz des γ -Coniceins, als welches die aus diesem Salz gewonnene Base charakterisiert werden konnte, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und bildet daraus höchst charakteristische, federartig verwachsene, lange Nadeln, während das Jodcadmiumsalz des β -Coniceins ölig, das des Iso-allylpiperidins zwar fest, aber bei weitem nicht so schön krystallisiert ist; auch scheidet sich das letztere zu-

nächst immer ölig aus und erstarrt erst nach langem Stehen zu einem Krystallkuchen.

Die Analyse des γ -Conicein-Jodcadmium-Salzes gab folgende Zahlen:
0.2692 g Subst.: 0.2161 g CO_2 , 0.0942 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N.H.J.CdJ}_2$. Ber. C 22.10, H 3.71.

Gef. » 21.89, » 3.89.

Genau dasselbe Jodcadmiumsalz erhält man, wenn man die Wasserabspaltung mittels rauchender Salzsäure vornimmt. Nur ist hier eine Modifikation notwendig, da neben den beiden Allylpiperidinen und dem γ -Conicein noch das bicyclische α -Conicein entsteht, das erst durch das schwer lösliche Pikrat von den übrigen drei Coniceinen getrennt werden muß. Aus den leicht löslichen Pikraten gewinnt man zunächst durch Zerlegung mit Salzsäure die Chlorhydrate, und diese werden dann genau so wie oben beschrieben zur Trockne gedampft, mit Aceton ausgekocht und so das leicht lösliche γ -Coniceinchlorhydrat von den schwerer löslichen salzsauren Salzen der Allylpiperidine getrennt. Durch Fällen mit einer konzentrierten Jodkalium-Jodcadmium-Lösung erhält man das Jodcadmiumsalz des γ -Coniceins, das auch hier nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 146—147° zeigte und in denselben schönen Nadeln ausfiel.

Zum Beweise, daß auch wirklich ein γ -Coniceinsalz vorlag, wurde daraus die Base mit Alkali abgeschieden, mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat in gewöhnlicher Weise isoliert; sie zeigte sich in ihren Eigenschaften und in denen ihrer Salze als identisch mit γ -Conicein, wie nachfolgende Daten erweisen:

Die Base siedet sehr konstant bei 172° und 752 mm; $d_4^{15} = 0.8753$; auf das optische Drehungsvermögen wurde im 5-cm-Rohr geprüft; die Base erwies sich als fast inaktiv, da nur eine schwache Linksdrehung von etwa 0.1° zu beobachten war, die natürlich noch von Spuren der anderen Coniceine herrühren dürfte, denn γ -Conicein muß seiner Konstitution nach inaktiv sein.

Das salzsaure Salz ist zerfließlich und zeigt beim Eindampfen zur Trockne eine immer stärker werdende Rotfärbung, die, wenn das Wasser vollkommen abgedunstet ist, in eine grüne Farbe umschlägt. Beim Stehen an der Luft zerfließt es dann wieder zu einem Sirup von rotvioletter Farbe, die an verdünnte Kaliumpermanganatlösung erinnert.

Diese Farbenreaktion des salzsauren Salzes ist mit das beste Charakteristikum für γ -Conicein und ist auch bereits von A. W. v. Hofmann¹⁾ als äußerst charakteristisch bezeichnet worden.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur konzentrierten wäßrigen Lösung des Chlorhydrats in eigentümlich verbogenen Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 192°.

¹⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 18, 9 [1885].

0.2352 g Sbst.: 0.0685 g Pt. — 0.2665 g Sbst.: 0.0795 g Pt.

(C₈H₁₅N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 29.34. Gef. Pt 28.95, 29.36.

Das Goldsalz fällt aus Wasser anfangs ölig aus, erstarrt aber bald zu kleinen Krystallen vom Schmp. 67–69°.

0.2117 g Sbst.: 0.0895 g Au.

C₈H₁₅N.HCl.AuCl₃. Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.24.

Das Zinnsalz bildet sich beim Zusammenbringen berechneter Mengen des Chlorhydrats und Zinnchlorids; es krystallisiert aus konzentrierter Lösung besonders beim Reiben an der Glaswandung bald aus. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, erhält man taflige Blättchen, die an den Rändern sägeförmig gezahnt sind; es beginnt bei 215° zu schmelzen, nachdem es sich bereits vorher allmählich bräunt.

Das Pikrat fällt aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure als Öl aus, das bald erstarrt. Aus Alkohol krystallisiert es in unschönen grünlichen Krystallen, die bei ca. 65° schmelzen. Löst man die Krystalle in viel heißem Wasser, so sondern sich die grünfärbenden Verunreinigungen am Glase ab; nach dem Abfiltrieren erhält man beim langsamen Eindunsten schöne Nadeln, die bei 78° schmelzen.

Das aus Conhydrin gewonnene γ -Conicein und das von A. W. v. Hofmann und später von Wolffenstein beschriebene γ -Conicein zeigen in ihren Eigenschaften und ihren Salzen Übereinstimmung, wie man aus folgender Tabelle ersehen kann:

	Conicein aus Conhydrin	γ -Conicein aus Coniin
Siedepunkt . . .	172° bei 752 mm	171–172 bei 746 mm
spez. Gew. bei 15°	0.8753	0.8724
optisches Drehungsvermögen . . .	$\alpha_D = -0.2^\circ$	inaktiv
Salzsaures Salz . .	zerfließlich, Farbenreaktion	zerfließlich, Farbenreaktion
Platinsalz	Schmp. 192°	Schmp. nicht angegeben
Goldsalz	Schmp. 67–69°	69–70°
Zinnsalz	Schmp. bei 215° unter beginnender Zersetzung	215° unter beginnender Zersetzung
Pikrat	Schmp. 78°, aus Alkohol 65°	Schmp. 62°
Jodcadmiumsalz .	Schmp. 146–147°	noch nicht beschrieben

Anschließend an diesen Versuch wurde unter Einhaltung genau derselben Versuchsbedingungen aus 15 g inaktivem α -Pipicolylmethylalkin Wasser abgespalten. Die Mutterlauge der aus Aceton umkrystallisierten Chlorhydrate wurde mit einer Jodkalium-Jodcadmium-Lösung versetzt; dabei scheidet sich ein Öl ab, aus dem nach dem Auskochen mit Wasser keine Spur der in Wasser so schwer löslichen Nadeln des Jodcadmiumsalzes vom γ -Conicein ausfielen.

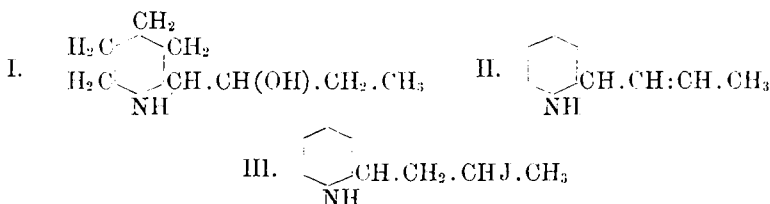
Somit entsteht aus diesem Alkin kein γ -Conicein, was theoretisch auch zu erwarten war. Anders verhielt sich das α -Äthylpiperidylalkin, das unter den gleichen Bedingungen, ebenso wie Conhydrin, neben den beiden inaktiven α -Allylpiperidinen, γ -Conicein lieferte.

145. Karl Löffler: Konstitution und Synthese des ϵ -Coniceins (2-Methyl-conidin und Iso-2-methylconidin.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März 1909.)

A. W. v. Hofmann¹⁾ erhielt durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf Conhydrin ein Jodconiin, welches beim Erwärmen mit Natronlauge Jodwasserstoff abspaltete und in eine gesättigte Base überging, die er für α -Conicein hielt. Lellmann²⁾ konnte nachweisen, daß die aus Jodconiin gewonnene Base verschieden ist von dem durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure gewonnenen α -Conicein, weshalb er sie zur Unterscheidung von letzterem ϵ -Conicein nannte. In folgender Untersuchung wird gezeigt, daß das auf diesem Wege entstehende ϵ -Conicein keine einheitliche Base ist, sondern ein Gemisch zweier stereoisomerer, tertiärer Basen. Die Bildung derselben ist auf Grund der vorangehenden Arbeit leicht verständlich; das Conhydrin, dem die Formel I zukommt, spaltet beim Erhitzen mit Jodwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure Wasser im Sinne von



(II) ab und lagert die betreffenden Halogenwasserstoffsäuren im Sinne von (III) an.

Dabei entstehen aber durch Einführung eines zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu einem bereits vorhandenem zwei diastereomere Formen, allerdings in verschiedener Menge, nämlich (— +) und (— —) wie es ja auch aus der Bildung zweier verschiedener Picecolymethylalkine hervorgeht³⁾. Wenn man nun aus

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 18, 9, 105 [1885].

²⁾ Lellmann, Ann. d. Chem. 259, 193.

³⁾ Löffler und Tschunke, diese Berichte 42, 929, 934 [1909].