

	2-Methyl-conidin aus Conhydrin	2-Methyl-conidin aus $\alpha$ -Pipecolylmethylalkin
Siedepunkt . . . . .	151—154°	151—153.5°
Spez. Gewicht $d_4^{15}$ . . . .	0.8856	0.8842
$[\alpha]_D^{15}$ . . . . .	+ 67.4°	— 41.62°
Schmp. des {	<i>d</i> -Bitartrats . . . . .	72—73°
	Platinsalzes . . . . .	184—185°
	Goldsalzes . . . . .	167—168°
	Jodäthylats . . . . .	165° unter Aufschäumen
	Vollkommen beständig gegen Kaliumpermanganat	166° unter Aufschäumen Vollkommen beständig gegen Kaliumpermanganat

#### 146. Karl Löffler: Über *h*-Pseudoconhydrin <sup>1)</sup>.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März 1909.)

In einer kürzlich <sup>2)</sup> veröffentlichten Untersuchung habe ich gezeigt, daß in dem Pseudoconhydrin die Hydroxylgruppe nicht in der Seitenkette des Coniin-Moleküls stehen kann. Nachdem jetzt durch die vorangehende Arbeit <sup>3)</sup> der Beweis erbracht ist, daß dem Conhydrin die Formel des von Engler und Bauer <sup>4)</sup> zuerst dargestellten  $\alpha$ -Äthylpiperidylalkins zukommt, ist zugleich erwiesen, daß Pseudoconhydrin nicht mit Conhydrin stereoisomer sein kann; denn aus Conhydrin entstehen ebenso wie aus  $\alpha$ -Äthylpiperidylalkin bei der Wasserabspaltung mit Phosphorsäureanhydrid alle drei theoretisch möglichen Coniceine, während aus Pseudoconhydrin keine dieser drei ungesättigten Basen ge-

<sup>1)</sup> Wenn es mir auch sehr schmeichelhaft sein kann, daß H. Engler auf meine Autorität hin, das von mir zuerst beschriebene Pseudoconhydrin als eine einheitliche Substanz auffaßte, so muß ich doch hier hervorheben, daß es notwendig gewesen wäre, nachdem er in so unerwarteter und ungewöhnlicher Weise daraus Conhydrin erhielt, zu prüfen, ob solches nicht im Ausgangsmaterial enthalten war, um so mehr, als aus meiner Veröffentlichung hervorging, daß mir nur sehr kleine Mengen der Base zur Verfügung standen, und ich keineswegs behauptet habe, eine zweifellos »einheitliche und reine Substanz« in Händen gehabt zu haben.

Ladenburg.

<sup>2)</sup> Löffler, diese Berichte **42**, 116 [1909].

<sup>3)</sup> Löffler und Tschunke, diese Berichte **42**, 929 [1909].

<sup>4)</sup> Engler und Bauer, diese Berichte **24**, 2533 [1891]; **27**, 1776, 1778 [1894].

bildet wird. Im Nachfolgenden möchte ich nur eine Bestätigung der von mir<sup>1)</sup> ausgesprochenen Vermutung, daß das *b*-Pseudoconhydrin, ein Monohydrat des Pseudoconhydrins ist, liefern, ohne mich näher mit ihm zu befassen, da Hr. Engler<sup>2)</sup> sich weitere Mitteilungen über dasselbe vorbehalten hat.

Scheidet man aus dem über das Chlorhydrat vom Schmp. 212—213° gereinigten Pseudoconhydrin die Base mit Alkali ab, so fallen schöne Blättchen aus, die beim Durchschütteln mit etwas warmen Äther leicht in Lösung gehen und beim Erkalten, besonders in einer Kältemischung, in prachtvollen, glimmerartigen, großen Lamellen ausfallen; diese sind ganz klar und durchsichtig, trüben sich aber an der Luft sehr bald, indem sich weiße Pünktchen bilden, die aus haarfeinen Nadelchen bestehen, wie es ja auch Engler und Kronstein beschrieben haben. Verwahrt man aber die Lamellen nach ca. 2-stündigem Stehen an der Luft im gut verschlossenen Röhrchen, so halten sie sich vollkommen klar und durchsichtig. Sie schmelzen bei 58—60°, wenn man das Schmelzpunktröhrchen direkt in eine auf 58° erwärmte Flüssigkeit taucht; wärmt man dagegen allmählich an, so schmelzen sie höchst unscharf, da das Krystallwasser, welches sie enthalten, äußerst leicht weggeht und das nun gebildete wasserfreie Pseudoconhydrin höher schmilzt; sie beginnen bei ca. 60° zu schmelzen und sind erst bei 75° geschmolzen; dabei schmelzen die unteren Teile der im Schmelzpunktröhrchen befindlichen Substanz früher, da in ihnen das Krystallwasser nicht so leicht entweichen kann. Diese Blättchen erhält man auch, wenn man reines Pseudoconhydrin vom Schmp. 106° aus feuchtem Äther krystallisiert, dagegen nicht, wenn man trocknen Äther verwendet; im letzteren Falle bildet sich eine voluminöse Masse feiner Fädchen. Die Analyse der ca. 2 Stunden an der Luft getrockneten durchsichtigen Lamellen ergab, daß sie ein Monohydrat des Pseudoconhydrins darstellen.

0.1711 g Sbst.: 0.3702 g CO<sub>2</sub>, 0.1794 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO + H<sub>2</sub>O. Ber. C 59.54, H 11.90.

Gef. » 59.01, » 11.73.

Nach eintägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum hatten sie ihr Krystallwasser vollkommen verloren und schmolzen als wasserfreies Pseudoconhydrin bei 106°. Aber auch nach eintägigem Stehen an der Luft waren die durchsichtigen Blättchen vollkommen trübe und verwittert. Doch schmolzen diese noch bei 98—102°.

<sup>1)</sup> Löffler, diese Berichte 42, 116 [1909].

<sup>2)</sup> Engler, diese Berichte 42, 559 [1909].

Demnach muß man wohl die von Engler und Kronstein als *b*-Pseudoconhydrin beschriebene Base, welche dieselben Eigentümlichkeiten aufweist, als ein Monohydrat des Pseudoconhydrins betrachten.

**147. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. [Über *enol*-Camphenilanaldehyd-acetat und weitere Derivate des Camphenilanaldehyds; über die Gewinnung von Terpinolen durch Invertierung von Carvenen (Terpinen ?)].**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. März 1909.)

Der Camphenilanaldehyd,  $C_{10}H_{16}O^1$ ), wurde von Etard aus dem Camphen mit Chromylchlorid usw. als Flüssigkeit gewonnen, die allmählich erstarrt. Bredt<sup>2)</sup> erwähnt im Jahre 1896 weitere wichtige Eigenschaften des Camphenilanaldehyds, ebenso Jagelki<sup>3)</sup> im Jahre 1899. Ergänzende Mitteilungen bringt Bredt im Jahre 1899<sup>4)</sup>.

Camphenilanaldehyd zeigt den Schmp.  $70^\circ$ ,  $Sdp_{14} = 96^\circ$  und läßt sich zur Camphenilansäure,  $C_{10}H_{16}O_2$ , vom Schmp.  $65^\circ$  oxydieren; letztere Säure scheint in einer stereoisomeren Form vom Schmp.  $118^\circ$  zu existieren, dagegen kennen wir vom Camphenilanaldehyd selbst nur eine Form mit dem erwähnten Schmp.  $70^\circ$ . Da der Camphenilanaldehyd bisher nur aus dem Camphen gewonnen werden kann, so gibt man ihm eine diesem Kohlenwasserstoff analoge Konstitution (vergl. weiter unten); man setzt hierbei demnach voraus, daß bei der Bildung aus dem Camphen keine Umlagerung in den Camphertypus statt hat, wie sie so leicht vor sich geht bei der Oxydation des Camphens mit Chromsäure zum Campher. Da, wie erwähnt, die Camphenilansäure in zwei Formen existiert, die man bisher als physikalische Isomere ansieht, so bedarf die Frage nach der Konstitution des Camphenilanaldehyds und seiner Derivate weiterer eingehender Prüfung.

Die Umwandlung der Aldehyde in die Enolform bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid<sup>5)</sup>, wenn ein oder mehrere labile Wasser-

<sup>1)</sup> Vergl. Etard, Compt. rend. **116**, 434.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **20**, 843.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **32**, 1498 [1899].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **310**, 112.

<sup>5)</sup> Vergl. F. W. Semmler, diese Berichte **42**, 584 [1909].