

$$\text{Ausgangsmaterial: } [\alpha]_{\text{Gasglühlicht}}^{17^\circ} = + \frac{1.10 \times 1.8412}{1.0005 \times 0.1040} = 14.18^\circ.$$

$$\text{Reaktionsprodukt: } [\alpha]_{\text{Gasglühlicht}}^{18^\circ} = + \frac{1.00 \times 1.5082}{0.9997 \times 0.1082} = 14.26^\circ.$$

Auch bei Gegenwart von 1 ccm Wasser zu der obigen Lösung und 12-stündigem Erhitzen auf 200° erfolgte nicht die geringste Abnahme des Drehwertes.

$$\text{Ausgangsmaterial: } [\alpha]_{\text{Gasglühlicht}}^{19^\circ} = + \frac{1.65 \times 1.2840}{1.0004 \times 0.1166} = 18.16^\circ.$$

$$\text{Reaktionsprodukt: } [\alpha]_{\text{Gasglühlicht}}^{22^\circ} = + \frac{1.23 \times 1.4398}{0.9988 \times 0.0951} = 18.64^\circ.$$

Auch Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler war ohne Einfluß. 0.5 g Methyl-coniin-Chlorhydrat wurden mit 5 ccm Äthylalkohol und 15 ccm einer 5-proz. alkoholischen Kalilösung 45 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Der Drehwert änderte sich nicht.

$$\text{Ausgangsmaterial: } [\alpha]_{\text{Gasglühlicht}}^{19^\circ} = + \frac{0.95 \times 1.4150}{1.0027 \times 0.1424} = 9.41^\circ.$$

$$\text{Reaktionsprodukt: } [\alpha]_{\text{Gasglühlicht}}^{23^\circ} = + \frac{0.66 \times 1.4563}{0.9997 \times 0.1040} = 9.24^\circ.$$

18. Kurt Heß:

Über das asymmetrische dreiwertige Stickstoffatom.

III. Mitteilung: Über das Dihydro-methyl-isopelletierin und das *d,l*-Methyl-conhydrin (Dihydro-methylconhydrinon).

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule, Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1919.)

Wir haben in den beiden vorangehenden Mitteilungen¹⁾ eingehend dargelegt, daß Methyl-isopelletierin und *d,l*-Methyl-conhydrinon strukturidentische Racemverbindungen sind. Beide Basen sind in ihren Eigenschaften vollkommen verschieden. Wir konnten diese Verschiedenheit nur durch die Annahme eines zweiten asymmetrischen Zentrums erklären, das neben dem asymmetrischen Kohlenstoffatom eine Stereoisomerie möglich machte. Als das zweite asymmetrische Zentrum konnte nur das dreiwertige Stickstoffatom in Frage kommen. Besonders auffällig war die Schärfe, mit der sich die Isomerie in der Verschiedenheit der Eigenschaften und in dem chemischen Verhalten der beiden Formen ausprägte. Aus den bisherigen Beschreibungen von Isomerie-Erscheinungen in der Reihe der Piperidin-Verbindungen,

¹⁾ B. 52, 964, 1622 [1919].

die auf das dreiwertige Stickstoffatom zurückgeführt wurden, ging eine weitgehende Ähnlichkeit der Isomeren hervor. Wegen dieses Widerspruches mit unsern Erfahrungen haben wir an der Richtigkeit des Ladenburgschen Coniins zweifeln müssen. In der folgenden Mitteilung wird die Berechtigung unseres Zweifels bestätigt.

Eine weitere Auffälligkeit zeigte sich in der Beständigkeit der beiden beobachteten Isomeren. Man sollte annehmen, daß Veränderungen an der Stickstoffgruppe die Isomeren ineinander umgewandelt hätte. Das ist nicht der Fall; Entmethylierung ergab zwei verschiedene, scharf charakterisierte sekundäre Aminverbindungen, die sich auch nicht durch Methylierung oder Carboxäthylierung irgendwie in ihrer sterischen Anordnung hätten beeinflussen lassen. Dagegen waren Eingriffe an der Propionylgruppe wirksam, ohne daß dabei die nach unserer Annahme für die Isomerie gegebene Voraussetzung, die beiden asymmetrischen Zentren, besetzt worden wären: Durch Oxydation entstand aus beiden Verbindungen dieselbe Piperidin- α -carbonsäure, durch Reduktion dasselbe *d,l*-Methylconiin. Danach hätte man vermuten können, daß die Stickstoffgruppe gar nicht an der Isomerie beteiligt wäre, sondern daß die Propionylgruppe die Ursache der Isomerie-Erscheinung ist. Da uns keine Möglichkeit gegeben schien, eine Isomerie der Carbonylgruppe anzunehmen, haben wir in unserer letzten Mitteilung die Bedeutung der Propionylgruppe für die Isomerie durch die Annahme zum Ausdruck zu bringen versucht, daß durch nebenvalenz-artige Beeinflussung der Carbonylgruppe auf das Stickstoffatom und seine Valenzfelder eine verschiedene Anordnung der Methylgruppe begünstigt wird.

Um diesen Einfluß der Carbonylgruppe näher zu studieren, schien es gegeben, die entsprechenden Alkohole, das Dihydro-methylisopelletierin und das Dihydro-Methylconhydrinon d. i. das *d,l*-Methyl-conhydrin, zu vergleichen. War die in Frage stehende Isomerie-Erscheinung tatsächlich auf die Carbonylgruppe zurückzuführen, so mußte die Isomerie bei der Reduktion der Ketone verschwinden. War die Isomerie auf den Stickstoff beschränkt und spielte die Carbonylgruppe nicht die ausschlaggebende Rolle bei ihrer Beeinflussung, so mußte die Isomerie erhalten bleiben. Im ersten Falle mußten durch die Bildung eines zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatoms aus Methyl-isopelletierin und *d,l*-Methyl-conhydrinon in beiden Fällen die gleichen zwei diastereomeren Verbindungen entstehen. Im anderen Falle mußten sich aus beiden Ketonen je zwei verschiedene diastereomere Verbindungen ergeben, also im ganzen sich vier verschiedene Racemverbindungen bilden.

Methyl-isopelletierin ließ sich glatt bei Zimmertemperatur mit Natrium-amalgam unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff reduzieren. Es entstanden zwei verschiedene Amino alkohole, die sich in Form ihrer Jodmethyle und Pikrate gut voneinander trennen ließen. Die Reduktionsprodukte des *d,l*-Methyl-conhydrinons haben wir uns früher¹⁾ schon durch Methylierung von 1-(α -Piperidyl)-propan-1-ol mit Formaldehyd und Ameisensäure bereitet. Die scharfe Trennung der beiden diastereomeren Formen stellten wir in Aussicht. Sie wurde jetzt durchgeführt, wobei sich beide Formen durch gut krystallisierende Jodmethyle und Pikrate charakterisieren ließen. Es ergab sich, daß die Amino-alkohole des Methyl-isopelletierins und des *d,l*-Methyl-conhydrinons alle vier verschieden waren. Dadurch ist gezeigt, daß die Isomerie des Methyl-isopelletierins und des *d,l*-Methyl-conhydrinons in den entsprechenden Alkoholen erhalten geblieben ist. Wir folgern, daß die Carbonylgruppe der Ketone nicht die ausschlaggebende Rolle für die Isomerie-Erscheinung spielt, wie dies zunächst den Anschein gehabt hat, daß vor allen Dingen die Ursache der Isomerie die Carbonylgruppe allein nicht sein kann, sondern daß entsprechend unserer in der ersten Mitteilung wiedergegebenen Interpretation die Ursache der Isomerie in der Anordnung am Stickstoff zu suchen ist.

Die Isomerie der erhaltenen Amino-alkohole ist nicht mehr so ausgesprochen scharf wie die der Amino-ketone. Während diese zwei Reihen von Salzen geben, deren Schmelzpunkte sich fast durchweg um ca. 30–40° unterscheiden — die der Methyl-isopelletierin-Reihe liegen fast ausnahmslos höher als die der Conhydrin-Reihe oder der synthetischen Reihe —, sind die Schmelzpunkte der Salze der Amino-alkohole nahezu identisch. Mischschmelzpunkte überzeugen aber leicht von der Verschiedenheit der in Frage stehenden Substanzen.

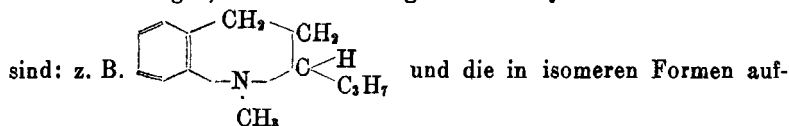
Wird der Sauerstoff aus Methyl-isopelletierin und *d,l*-Methyl-conhydrinon ganz entfernt, so verschwindet die Isomerie. Wir haben dieses früher gewonnene Ergebnis neuerdings durch Reduktion der vier isomeren Hydramine bestätigt gefunden, die durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor alle vier dasselbe *d,l*-Methyl-coniin geben. Dadurch ist gezeigt, daß eine Abhängigkeit der Stickstoff-Isomerie von der Sauerstoff-Gruppe in Form einer Carbonyl- oder Oxy-Gruppe immer noch zu erkennen bleibt. In dieser Abhängigkeit scheint uns die tiefere Ursache für die Existenz unserer beiden Reihen von Isomeren zu liegen, die eigentlich für alle

¹⁾ B. 52, 987 [1919].

Stickstoffverbindungen des vorliegenden Typus zu erwarten wären. Die Tatsache, daß von unseren Isomeren bei der Synthese aus Picolinsäure ausschließlich nur die eine Form entsteht, bleibt noch ungeklärt. Durch welche Einflüsse in der Pflanze gerade die andere Form entstanden ist, vermögen wir nach wie vor auch noch nicht zu entscheiden. Wir glauben aber in der nicht mehr so scharf ausgeprägten Isomerie der Hydramine eine Andeutung zu erblicken, um eine Umwandlung von der einen Reihe in die andere zu erreichen. Bei den Ketonen sind die hierhin zielenden Versuche gescheitert, da eine Verharzung des Materials eher eintrat, als eine Umlagerung beobachtet werden konnte. Die Hydramine verharzen nicht so leicht wie die Ketone, und wir werden bemüht bleiben, hier weiter zu arbeiten, wenn die Arbeiten zur Beschaffung neuen Pflanzenmaterials beendet sind.

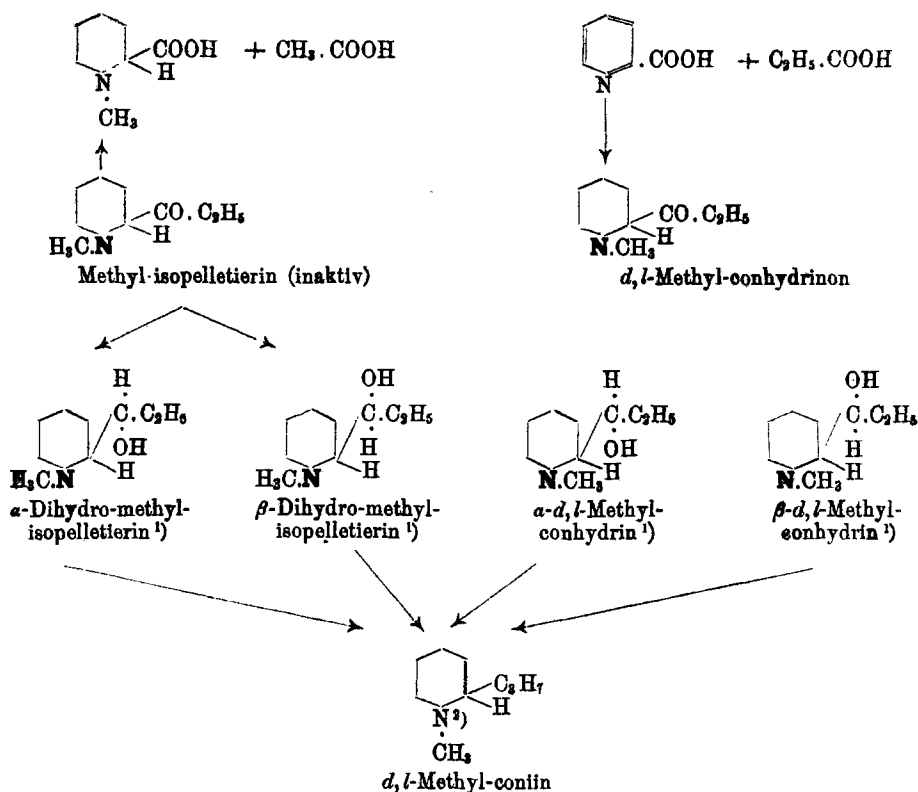
Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß auch die Jodmethyle der Hydramine beider Reihen verschieden sind. Es mußte, wie früher betont wurde, Auffallen erregen, daß die Jodmethyle von Methyl-isopelletierin und *d,l*-Methyl-conhydrinon verschieden waren. Eine asymmetrische Anordnung von Verbindungen vom Typus N(AABC)X war bisher kaum beobachtet worden. Das gleiche Auffallen erregen neuerdings die verschiedenen Jodmethyle der Hydramine; auch in ihnen ist die Asymmetrie des Stickstoffs unbeeinflusst von der Anlagerung von Jodmethyl geblieben.

Von wesentlicher Bedeutung in dieser Beziehung sowie für die im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Isomerie-Erscheinung des asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffs sind die neuerdings von M. Freund und E. Keßler¹⁾ erhaltenen Resultate in der Tetrahydro-chinolin-Reihe. Diese Autoren beschreiben Verbindungen, die nach Analogie des Methyl-coniins konstituiert



Die Isomerie ist scharf ausgeprägt und wird von Freund und Keßler auf die Asymmetrie des dreiwertigen Stickstoffs zurückgeführt. Wenn auch keine Beweise dafür erbracht worden sind, daß in den isomeren Formen tatsächlich strukturidentische Verbindungen vorliegen, was vielleicht z. B. durch Oxydation hätte entschieden werden können, so halten wir die Freund'sche Interpretation doch für sehr wahrscheinlich. Sie steht zunächst im Gegensatz zu unserer Feststellung, daß beim Coniin und Methyl-coniin die Isomerie

¹⁾ J. pr. [2] 98, 233 [1918].



Diese Tabelle ist die Fortsetzung unserer in B. 50, 1893 [1917]; B. 52, 977, 1628 [1919] angegebenen. Wegen Raumersparnis ist jeweils nur eine Komponente der Racemkörper angedeutet.

¹⁾ Die Auswahl der Formeln für die α - und β -Verbindungen ist natürlich willkürlich.

²⁾ Der Einfachheit wegen deute ich das Verschwinden der Isomerie-Erscheinung durch diese Schreibweise der Valenzrichtungen am Stickstoff an, ohne dadurch zum Ausdruck bringen zu wollen, daß die Formen, bei denen die Isomerie-Erscheinung nicht beobachtet worden ist, eine prinzipiell andere Lagerung der Valenzrichtungen am Stickstoff besitzen. Ich nehme vielmehr das Gegenteil an; es wird wahrscheinlich sein, daß z. B. im *d,l*-Methyl-coniifin die Stickstoff-Orientierung dieselbe ist wie in der Methyl-conhydrinon-Reihe, d. h. der synthetischen Reihe.

nicht auftritt; vergl. auch die folgende Abhandlung. Wir halten es daher für möglich, daß der angegliederte Benzolring hier eine ähnliche stabilisierende Wirkung auf die asymmetrische Anordnung ausübt wie in unseren Fällen die Sauerstoff-Gruppe der Seitenkette. Wesentlich in der Mitteilung von Freund und Keßler ist weiterhin die Beobachtung, daß die Jodmethylate ihrer Isomeren scharf von einander unterschieden sind. Also auch hier die beachtenswerte Tatsache, daß die Asymmetrie des tertiären Stickstoffs in den quaternären Ammoniumhalogeniden erhalten geblieben ist, trotzdem diese Verbindungen des Typus $N(ABC)X$ sind.

Versuche.

Reduktion von Methyl-isopelletierin.

α -Dihydro-methylisopelletierin.

6 g Base wurden in 50 ccm Wasser mit 300 g frisch bereitetem $2\frac{1}{2}$ -proz. Natriumamalgam 3 Tage bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Am zweiten Tage wurden noch 50 ccm Wasser zugegeben. Das Reaktionsprodukt wurde durch Zusatz von Natriumhydroxyd aus der Lösung abgeschieden, mit Äther gesammelt, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Nach wiederholter Fraktionierung ergaben sich zwei Fraktionen:

1. Sdp. $101-106^\circ$ (Ölbad $140-150^\circ$) bei 15 mm; Ausbeute 2.5 g,
2. Sdp. $115-120^\circ$ (Ölbad $155-165^\circ$) bei 15 mm; Ausbeute 2 g.

Beide Fraktionen besitzen dieselbe Zusammensetzung:

1. Fraktion. 0.1405 g Sbst.: 0.3510 g CO_2 , 0.1541 g H_2O .

$C_9H_{19}NO$ (157.16). Ber. C 68.72, H 12.19.

Gef. » 68.61, » 12.27.

2. Fraktion. 0.1144 g Sbst.: 0.2896 g CO_2 , 0.1217 g H_2O . — 0.1360 g Sbst.: 10.5 ccm N (16° , 741 mm, 33-proz. KOH).

$C_9H_{19}NO$ (157.16). Ber. C 68.72, H 12.19, N 8.91.

Gef. » 69.02, » 11.90, » 8.79.

Die 1. Fraktion enthält in der Hauptsache das α -Dihydro-methylisopelletierin (vielleicht ist die Fraktion überhaupt reine α -Form), und die 2. Fraktion enthält im wesentlichen β -Dihydro-methylisopelletierin. Wie sich bei der Fällung der Jodmethylate ergeben hat, enthält aber die 2. Fraktion noch, wenn auch nur geringe Anteile der ersten. Da sich aber die beiden Fraktionen für die Fällung krystallisierter Salze genügend rein erwiesen, haben wir von einer weiteren Fraktionierung der nur unwesentlich im Siedepunkt verschiedenen Präparate aus Gründen der Materialbeschaffung abgesehen. Das α -Dihydro-methylisopelletierin ist ein wasserhelles Öl etwa von der Konsistenz des Glykols von nur schwach basischem Geruch. Mit Halogenwasserstoff-

säuren wurden keine krystallisierten Salze erhalten, ebensowenig mit Platinchlorwasserstoffsäure. Dagegen war das Jodmethylat in guten Krystallen erhaltbar.

Jodmethylat des α -Dihydro-methylisopelletierins.

Auf Zusatz von Jodmethyl zu der konzentrierten Auflösung der Base in ganz absolutem Alkohol scheidet sich das Jodmethylat beim langsamen Eindunsten im Exsiccator in kurzer Zeit in kleinen krystallinischen Warzen ab. Diese ließen sich gut aus absolutem Alkohol, in dem sie in der Wärme spielend, bei 0° wesentlich schwerer löslich sind, umkrystallisieren. Schmp. 176° (scharf, klare Schmelze). Das Jodmethylat erscheint dabei in kleinen, zu Warzen angeordneten Krystallformen, deren Begrenzung sich unter dem Mikroskop nicht deutlich zu erkennen gibt. Der Schmelzpunkt blieb auch bei weiterem Umkrystallisieren konstant.

Pikrat: Das auf Zusatz der berechneten Mengen Pikrinsäure zur Base in alkoholischer Lösung nach dem Abdunsten des Alkohols erhaltene Pikrat war ölig und ließ sich nicht zur Krystallisation bringen.

m-Nitro-benzoyl ester.

Auf Zusatz der berechneten Menge reinen *m*-Nitro-benzoylchlorids zu α -Dihydro-methylisopelletierin in Pyridinlösung trat lebhafte Erwärmung ein. Nach dem Abdunsten des Pyridins im Vakuum wurde der gelbe, ölige Rückstand mit Alkali aufgenommen und der *m*-Nitro-benzoyl ester in Äther gesammelt. Der Rückstand der getrockneten ätherischen Lösung war ein schwerflüssiges, rötlich gelbes Öl, das wir auf keine Weise zur Krystallisation bringen konnten. Es ließ sich aber destillieren und ging bei ca. 220° (Ölbad 270°) bei 17 mm über.

0.0958 g Sbst.: 0.2187 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.0882 g Sbst.: 0.2020 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 749 mm, 33-proz. Kalilauge).

C₁₆H₁₃N₃O₄ (306.20). Ber. C 62.69, H 7.24, N 9.14.

Gef. » 62.58, 62.45, » 7.70, 7.66, » 9.12.

β -Dihydro-methylisopelletierin.

Jodmethylat: Auch dieses Isomere ließ sich in Form seines Jodmethylates in gut ausgebildeten Krystallen aus der Fraktion 2 zur Abscheidung bringen. Das Jodmethylat ist in Alkohol erheblich schwerer löslich als das Jodmethylat der isomeren α -Base und krystallisiert bereits auf Zusatz von überschüssigem Jodmethyl zu der konzentrierten alkoholischen Lösung der Base aus. Dabei erscheint das Jodmethylat in kleinen, regelmäßig ausgebildeten Würfeln, die sich charakteristisch von den Krystallformen der α -Base unterscheiden.

Schmp. 176—177° (scharf, klare Schmelze). Der Schmelzpunkt blieb auch nach öfterem Umlösen aus absolutem Alkohol konstant. Der Mischschmelzpunkt zwischen α -Jodmethylat und β -Jodmethylat war unscharf und lag zwischen 170° und 175° (bei 170° beginnendes Weichwerden).

Vor der Analyse wurde im Vakuum über P_2O_5 bei 78° getrocknet.

0.1001 g Subst.: 0.1477 g CO_2 , 0.0662 g H_2O .

$C_{10}H_{22}ONJ$ (299.16). Ber. C 40.13, H 7.41.

Gef. » 40.24, » 7.40.

Pikrat.

Das Pikrat des β -Dihydro-methylisopelletierins war gut krystallinisch. Eine konzentrierte warme Auflösung von 0.3 g Pikrinsäure in wenig Alkohol, mit 0.2 g Base versetzt, ergab beim Einstellen in Eis bald eine in gut ausgebildeten Nadeln erscheinende, reichliche Krystallabscheidung. Nach dem Umlösen aus wenig Alkohol, wobei die Substanz in langgestreckten Prismen, die zu sternförmigen Gebilden vereinigt sind, erscheint, war der Schmp. 123—124° (klare Schmelze, konstant).

m-Nitro-benzoyl-ester.

Auch die β -Base gab nur einen öligen *m*-Nitro-benzoyl-ester. Beim Versuch, diesen zu destillieren, trat fast vollständige Verkohlung ein.

d,l-Methyl-coniin.

Je 1 g α - und β -Base wurde mit 7 g Jodwasserstoffsäure ($s=2.0$) und 0.05 g rotem Phosphor 8 Stunden im Einschlußrohr auf 125—135° erhitzt. In beiden Fällen war der Rohrinhalt farblos nach der Reaktion. Um eventuell gebildete Jodderivate zu reduzieren, wurden die Reaktionslösungen mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und 1 Stunde am Rückfluß mit überschüssigem Zinkstaub erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf abgetrieben und in der üblichen Weise durch das Platindoppelsalz und Gold-doppelsalz als *d,l*-Methyl-coniin in beiden Fällen charakterisiert. Chloroplatinat, Schmp. 194°. Mischschmelzpunkte mit den Salzen des synthetischen *d,l*-Methyl-coniins zeigen keine Depression. Chloraurat, Schmp. 91°. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Derivat ebenso.

d,l-Methyl-conhydrin (Dihydro-methylconhydrinon).

In unserer vorletzten Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir das *d,l*-Methyl-conhydrin beschrieben und die scharfe Abtrennung der beiden diastereomeren Verbindungen in Aussicht gestellt. Wir hatten uns das Ausgangsmaterial für das Hydramin, das α -Propionyl-pyridin, damals nach der von Engler und Bauer angegebenen

¹⁾ B. 52, 987 [1919].

Methode aus α -picolinsaurem Calcium und propionsaurem Calcium bereitet und dabei keine guten Ausbeuten erhalten, worüber auch schon Engler und Bauer geklagt hatten. Wir haben uns neuerdings das α -Propionyl-pyridin nach dem Vorschlag von Pinner¹⁾ bereitet, der α -Picolinsäureester und Propionsäureester mit Natriumäthylat nach Claisen kondensiert und das Reaktionsprodukt der Ketonspaltung unterwirft. Das Keton entsteht dabei in Ausbeuten von ca. 45 % der Theorie. Das erhaltene Material ist vollkommen einheitlich. Die Reduktion des Ketons führten wir in der damals angegebenen Weise mit Wasserstoff und kolloidalem Platin aus, wobei in quantitativer Ausbeute die Mischung der beiden diastereomeren Hydramine erhalten wird. Die Trennung der beiden Formen haben wir recht gut durch fraktionierte Krystallisation aus Äther durchgeführt, wobei die α -Form, d. i. die von 98—99° schmelzende, in Äther wesentlich schwerer löslich ist als die β -Form, die bei 67—68° schmilzt. Wir haben das letzte Mal die β -Form noch nicht in reinem Zustande unter den Händen gehabt. Aus 11 g Mischung erhielten wir so 5.5 g reine α -Form (Schmp. 98—99°) und 3.6 g reine β -Form (Schmp. 67—68°) und außerdem in der Mutterlauge der β -Form noch einen öligen Rückstand, der wahrscheinlich noch β -Form enthält. Die Analyse der α -Form ist von Engler und Bauer schon angegeben worden. Wir führen die Analyse für die β -Form noch an.

0.1156 g Sbst.: 0.2839 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₈H₁₇NO (143.15). Ber. C 67.06, H 11.97.

Gef. » 66.98, » 11.64.

Durch Methylierung der beiden reinen Präparate mit Formaldehyd und Ameisensäure erhielten wir die reinen entsprechenden methylierten Hydramine, d. h. aus der α -Base das α -*d,l*-Methyl-conhydrin vom Sdp. 97—99° (Ölb. 135—145°) bei 16 mm, Ausbeute 5.3 g, und aus der β -Base das β -*d,l*-Methyl-conhydrin vom Sdp. 91—101° (Ölb. 131—139°) bei 15 mm, Ausbeute aus 3 g 2.6 g. Die Präparate waren sofort analysenrein.

α -*d,l*-Methyl-conhydrin: 0.0949 g Sbst.: 0.2395 g CO₂, 0.1081 g H₂O.

C₉H₁₉NO (157.20). Ber. C 68.73, H 12.18.

Gef. » 68.83, » 12.16.

β -*d,l*-Methyl-conhydrin: 0.1278 g Sbst.: 0.3197 g CO₂, 0.1356 g H₂O. — 0.0756 g Sbst.: 5.9 ccm N (15°, 757 mm).

C₉H₁₉NO (157.20). Ber. C 68.73, H 12.18, N 8.91.

Gef. » 68.49, » 11.92, » 9.11.

¹⁾ B. 34, 4234 [1901].

Beide Basen sind etwas dünnflüssiger als die entsprechenden Reduktionsprodukte des Methyl-isopelletierins, beide Präparate zeigen einen ausgesprochenen narkotischen Geruch. Wir geben im Folgenden die Beschreibung ihrer Salze wieder.

α -*d,l*-Methyl-conhydrin.

Jodmethylat: Auf Zusatz von überschüssigem Jodmethyl auf die konzentrierte alkoholische Lösung der Base erschienen beim Eindunsten im Exsiccator bald große prismatische Formen des Jodmethyلاتes, die sich sehr gut aus Alkohol umkrystallisieren lassen und dabei in oft lanzettlichen Formen erscheinen. Schmp. 178–179° (klare Schmelze). Der Mischschmelzpunkt mit dem Jodmethylat aus α - und β -Form des Dihydro-methylisopelletierins erniedrigte sich auf 153–154°.

Pikrat: Nach Vermischen der berechneten Mengen Base und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung entsteht beim Eindunsten im Exsiccator bis zum dickflüssigen Sirup bei Eiskühlung und Reiben alsbald eine reichliche Krystallabscheidung des Pikrates. Beim Umlösen aus wenig Alkohol erscheint das Pikrat in kurzen, oft zu Sternen angeordneten Stäbchen, die im lufttrocknen Zustande scharf bei 79–80° schmelzen. In diesem Zustande enthält das Präparat Krystallalkohol, den es über Schwefelsäure im Vakuum-Exsiccator verliert; dabei wird das Präparat klebrig. Bei Berührung mit Alkohol nimmt die Substanz sofort wieder Alkohol auf und wird gut krystallin.

0.1038 g Sbst. (lufttrocken) verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0.0046 g. — 0.1014 g Sbst. (lufttrocken) verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0.0048 g.

$C_{15}H_{22}N_4O_8$ (386.22). + $\frac{1}{2}$ Mol. $C_2H_5.OH$. Ber. 5.62. Gef. 4.43, 4.73.

0.0992 g Sbst.: 0.1687 g CO_2 , 0.0536 g H_2O . — 0.0965 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 756 mm).

Ber. C 46.61, H 5.74, N 14.51.

Gef. » 46.38, » 6.04, » 14.27.

m-Nitro-benzoyl-ester: Der Ester wurde in Pyridinlösung, wie oben geschildert, bereitet und isoliert und stellte nach dem Abtreiben des Äthers ein rötlichgelbes, schwerflüssiges Öl dar, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Wir haben das Präparat nach längerem Stehen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure analysiert.

0.1083 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{16}H_{22}N_2O_4$ (306.20). Ber. N 9.14. Gef. N 9.03.

β -*d,l*-Methyl-conhydrin.

Jodmethylat: Auf Zusatz von Jodmethyl zu der konzentriert-alkoholischen Auflösung der Base erschien beim Eindunsten im Exsiccator das Jodmethylat bald krystallinisch. Es ließ sich gut aus Alkohol umlösen und krystallisierte dabei in sternförmig angeordneten

Bündeln zusammengewachsener Prismen. Schmp. 174° (klare Schmelze). Nach nochmaligem Umlösen konstant. Mischschmelzpunkt mit dem Jodmethylat der α -Base unscharf bei $173-174^{\circ}$. Mischschmelzpunkt mit Dihydro-methylisopelletierin-Jodmethylat 152° (trübe Schmelze), ebenso α -Mischschmelzpunkt mit β -Dihydro-methylisopelletierin-Jodmethylat.

Pikrat: Dieses wurde ebenso wie das der α -Base erhalten. Es ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und erschien dabei in unregelmäßig übereinandergeschichteten quadratischen Würfeln und Tafeln. Schmp. $133-134^{\circ}$.

Der *m*-Nitro-benzoyl-ester war ebenfalls ölig.

d,l-Methyl-coniin.

Beide Basen wurden mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei $125-135^{\circ}$ wie oben im Einschlußrohr während 8 Stunden behandelt. Der Rohrinhalt war nach der Reaktion farblos; er wurde in bekannter Weise durch Abtreiben aus alkalischer Lösung usw. aufgearbeitet und das Reduktionsprodukt als Chlorhydrat isoliert. In beiden Fällen wurden die Reduktionsprodukte als *d,l*-Methyl-coniin charakterisiert. Die Salze gaben keine Schmelzpunktsdepression mit den oben beschriebenen.

Für die Darstellung des zu dieser Arbeit benötigten α - und β -[1-(α -Piperidyl)-propan-1-ols] bin ich Hrn. cand. chem. Corleis zu Dank verpflichtet.

19. Kurt Heß und Wilhelm Weltzien:

Über das asymmetrische dreiwertige Stickstoffatom.

IV. Mitteilung: Die Widerlegung des Ladenburgschen Isoconlins.

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1919.)

Wie in der vorangehenden Mitteilung noch einmal kurz zusammengefaßt wurde, sind die beiden Basen Methyl-isopelletierin und *d,l*-Methyl-conhydrinon, deren Isomerie auf die Annahme eines asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms zurückgeführt werden mußte, durch eine weitgehende Verschiedenheit ihrer Eigenschaften und der ihrer Salze und Abkömmlinge ausgezeichnet.

Eine weitere auffallende Eigenschaft der Isomerie-Erscheinung war die Beständigkeit der beiden Formen. Es war daher überraschend,