

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-Methylconiin.

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*-Methylconiin 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,

als wir in der 1. Mitteilung¹⁾ zeigen konnten, daß nach der Umwandlung der CO-Gruppe in die CH₃-Gruppe beide Verbindungen dasselbe sauerstofffreie Amin, Methyl-coniin, gaben, ohne daß durch diesen Eingriff die Voraussetzung für die Isomerie geändert worden wäre. Methyl-coniin zeigt also die in Frage stehende Isomerie nicht. Wir folgerten, daß die Carbonylgruppe, oder, wie in der vorstehenden Mitteilung begründet ist, der Sauerstoff als solcher von Bedeutung für die Beständigkeit beider Formen ist.

Nun hat bekanntlich A. Ladenburg²⁾ vor vielen Jahren eine dem *d*-Coniin isomere Base, das Isoconiin, aufgefunden und diese Isomerie durch die Annahme eines asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms zu erklären versucht. Das Isoconiin war durch Zinkstaub-Destillation aus natürlichem *d*-Coniin erhalten worden und unterschied sich vom *d*-Coniin im wesentlichen durch das geringere Drehungsvermögen. Wolfenstein³⁾ hat durch experimentelle Beweisführung das Ladenburgsche Isoconiin hinfällig gemacht, indem er zeigte, daß dieses teilweise mit *l*-Coniin vermisches *d*-Coniin war. Ladenburg⁴⁾ hat darauf ein neues Isoconiin beschrieben, das nicht aus Pflanzenmaterial stammte, sondern auf synthetischem Wege bereitet war und sich von dem pflanzlichen Produkt nur durch seinen um 2–4° höheren Drehungswert⁵⁾ unterschied, alle anderen Eigenschaften sowie die ihrer Salze stimmten bezüglich Schmelzpunkte usw. überein⁶⁾. Durch Erhitzen auf 300° soll Isoconiin in das natürliche *d*-Coniin umgelagert werden.

Auch die Isomerie-Erscheinung dieses neuen Isoconiins Ladenburgs soll ihre Erklärung durch Annahme der Asymmetrie des dreiwertigen Stickstoffatoms finden.

Im Zusammenhang mit den eingangs hervorgehobenen Ergebnissen unserer Arbeiten über das asymmetrische, dreiwertige Stickstoffatom mußten wir die Ladenburgschen Ergebnisse bezüglich des Isoconiins für außerordentlich unwahrscheinlich halten, denn erstens deuteten die stark verschiedenen Eigenschaften von Methyl-isopelletierin und *d*, *l*-Methyl-conhydrinon einerseits und von Isopelletierin und *d*, *l*-Conhydrinon andererseits, sowohl der freien Basen, als auch ihrer Salze und Derivate (vergl. Tabelle B. 52, 1002 [1919]) darauf hin, daß Coniin und ein durch Stickstoff-Isomerie begründetes isomeres Isoconiin,

¹⁾ B. 52, 964 [1919].

²⁾ B. 26, 854 [1893].

³⁾ B. 27, 2611, 2615 [1894]; 28, 302 [1895]; 29, 1956 [1896].

⁴⁾ B. 39, 2486 [1906]; 40, 3734 [1907].

⁵⁾ B. 27, 3062 [1894]; 39, 2489 [1906]; 40, 3736 [1907].

⁶⁾ B. 39, 2490 [1906].

falls dieses überhaupt beständig ist, sich ebenfalls sehr wahrscheinlich erheblich in ihren Eigenschaften und denen ihrer Salze unterscheiden müßten. Tatsächlich gibt aber Ladenburg¹⁾ für die Salze von *d*-Coniin und Isoconiin, wie oben erwähnt, identische Schmelzpunkte an. Es ist hier hervorzuheben, daß bei den von uns entdeckten isomeren Paaren nicht nur die optisch-inaktiven Formen verschieden sind, sondern daß wir auch deutliche Unterschiede der Eigenschaften der entsprechenden optisch-aktiven Formen festgestellt haben (vergl. die Beschreibung²⁾ der optisch-aktiven Jodmethyle des Methyl-isopelletierins und *d*-Methyl-conhydrinons (linksdrehend)). Zweitens geht aus dem Reduktionsversuch von Methyl-isopelletierin und *d*, *l*-Methyl-conhydrinon, wobei in beiden Fällen dasselbe *d*, *l*-Methyl-coniin entsteht, hervor, daß *d*, *l*-Methyl-coniin nicht in den dem Ausgangsmaterial entsprechenden isomeren Formen beständig ist. Daraus ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit, daß das methylärmere Coniin auch nur in einer der durch Stickstoff-Isomerie begründeten beiden Formen beständig ist.

Ein drittes Argument, das den Ergebnissen Ladenburgs widersprach, war die Synthese des *l*-Coniins von Löffler³⁾, das einen mit natürlichem *l*-Coniin identischen Drehwert zeigte. Einem synthetischen *d*-Isoconiin müßte aber unbedingt ein synthetisches *l*-Isoconiin gegenüberstehen.

Wir mußten daher in die Verschiedenheit des von Ladenburg beschriebenen Isoconiins und des *d*-Coniins Zweifel setzen und haben die Ladenburgschen Angaben sorgfältig nachgeprüft.

Es kam bei der Nachprüfung der Ladenburgschen Ergebnisse darauf an, festzustellen, ob das synthetische *d*-Coniin den von Ladenburg gefundenen höheren Drehwert gegenüber dem natürlichen tatsächlich besitzt. Der Drehwert des natürlichen *d*-Coniins ist zwar von verschiedenen Seiten⁴⁾ übereinstimmend gefunden worden, so daß sich eine Nachprüfung unsererseits erübrigt hätte. Trotzdem haben wir uns für den exakten Vergleich des synthetischen Präparates auch das natürliche reine Alkaloid bereitet.

Bei der Darstellung des synthetischen Präparates sind wir im wesentlichen den Angaben Ladenburgs gefolgt⁵⁾. Wir haben aber

¹⁾ B. 39, 2490 [1906].

²⁾ B. 52, 986, 991 [1919].

³⁾ B. 42, 115 [1909].

⁴⁾ Ladenburg, B. 27, 858 [1894]. Wolffenstein, B. 27, 2612 [1894], Scholtz, B. 38, 595 [1905].

⁵⁾ B. 39, 2488 [1906]; 40, 3734 [1907].

dabei eine kleine Abänderung vorgenommen. Das aus Acetaldehyd und α -Picolin bereitete Methyl- α -picolylalkin¹⁾ wurde mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor reduziert. Hierbei stellte sich heraus, daß das Reduktionsprodukt bis zu 63 % α -Allyl-pyridin enthielt. Zwar hat schon Ladenburg²⁾ auf dessen Gegenwart aufmerksam gemacht, es scheint ihm aber der hohe Gehalt an Allylderivat entgangen zu sein, denn bei der Behandlung mit Zinkstaub, die Ladenburg zur Entfernung des Jods nach der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure ausführte und die wir vermeiden, sind offenbar größere Mengen von α -Allyl-pyridin reduziert worden. Da bei der nachfolgenden Reduktion mit Natrium und Alkohol zum *d, l*-Coniin eine totale Reduktion der Allylgruppe nicht erfolgt, haben wir das nach dem Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltene Produkt unmittelbar der katalytischen Hydrierung unterworfen und die vollkommene Reduktion der Allylgruppe zur Propylgruppe erreicht. Übrigens gelang es uns auf diesem Wege nicht, auch den Pyridinring zu reduzieren. Wir behandelten daher das gegen Permanganat in saurer Lösung vollkommen unempfindliche Präparat nunmehr nach der Vorschrift von Ladenburg mit Natrium und Alkohol. Das auf diesem Wege erhaltene *d, l*-Coniin wurde mit *d*-Weinsäure gespalten und sein *d*-weinsaures Salz bis zum konstanten Drehwert aus Wasser umkrystallisiert. Die Angabe eines Drehwertes des *d*-Coniin-Bitartrats haben wir in der Literatur nicht finden können. Der Drehwert des synthetischen *d*-Coniin-Bitartrats war identisch mit dem von uns aus natürlichem Material bereiteten, soweit dies aus der Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen der Methode gefolgert werden darf:

$$\begin{array}{l} d \text{ Coniin-Bitartrat (synth.) } [\alpha]_D = +20.33 - +20.55^\circ, \\ \quad \quad \quad \text{»} \quad \quad \quad \text{(natürl.) } [\alpha]_D = +19.48 - +20.53^\circ. \end{array}$$

Die Mischschmelzpunkte beider Präparate zeigen keine Depression:

Schmelzpunkt <i>d</i> -Coniin-Bitartrat (synth.)	. . .	51—53°
»	»	(natürl.) . . . 50—53°
Mischschmelzpunkt	52—54°

Wir haben ferner auch die Platinsalze der *d*-Coniine beider Herkunft miteinander verglichen. Auch hier konnte eine Verschiedenheit nicht beobachtet werden.

¹⁾ Vergl. auch K. Heß, Cl. Uibrig und A. Eichel, B. 50, 348 [1917].
²⁾ B. 40, 3734 [1907].

Schmelzpunkt Platinsalz (synth.)	167—168°
" " (natürl.)	169—170°
Mischschmelzpunkt	168—169°

Wenn wir ferner die Übereinstimmung der Chlorhydrate berücksichtigen, die Ladenburg hervorhebt¹⁾, die wir aber durch die Mischschmelzpunkte nicht nachgeprüft haben, so scheint mit Sicherheit die Identität von Coniin und Isoconiin hervorzugehen. Wir haben nun aus den scheinbar identischen Bitartraten die Basen in Freiheit gesetzt und sie auf ihren Drehwert untersucht. Es stellte sich das überraschende Resultat ein, daß sie sich bezüglich ihres Drehwertes deutlich voneinander unterscheiden:

synthetisches Präparat	= + 19.01°
natürliches " 	= + 15.21°

Ladenburg gibt für seine Präparate, die er im Laufe mehrerer Arbeiten erhalten hat, folgende Werte an:

$$[\alpha]_D = 18.3^2); 19.3^3); 18.7^3); 17.85^4).$$

Unsere Ergebnisse stimmen also mit denen Ladenburgs überein: Das auf synthetischem Wege bereitete *d*-Coniin zeigte einen nicht unerheblich höheren Drehwert als das natürliche *d*-Coniin.

Aus der Übereinstimmung der Salze des natürlichen und des synthetischen Präparates schien uns hervorzugehen, daß der höhere Drehwert des synthetischen *d*-Coniins auf eine Verunreinigung zurückgeführt werden konnte, die in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nicht zum Ausdruck kommt, eine Vermutung, welche durch die schwankenden Drehwertsbestimmungen Ladenburgs verstärkt wurde. Wir haben es daher für notwendig gehalten, die Synthese des *d*-Coniins noch auf einem anderen Wege nachzuprüfen. Falls der höhere Drehwert des Ladenburgschen Präparates durch eine Verunreinigung zu erklären war, so ergab sich Gelegenheit, hierbei deren zufällige Bildung auszuschließen. Wir haben die Reduktion der Hydroxylgruppe der α -ständigen Seitenkette des Pyridin-Derivates vermieden und zunächst das sauerstoffhaltige Piperidin-Derivat dargestellt und dann an diesem die Reduktion mit Jodwasserstoff ausgeführt. Wir haben also mit anderen Worten zwei Reaktionen des Ladenburgschen Weges miteinander in ihrer Reihenfolge vertauscht:

¹⁾ B. 39, 2490 [1906].

²⁾ B. 39, 2487 [1906].

³⁾ B. 39, 2489 [1906].

⁴⁾ B. 40, 3736 [1907].

Dadurch war die Bildung einer Allylverbindung ausgeschlossen, denn bei der Reduktion des α -Pipicolyl-methylalkins bildete sich, wie wir nachgewiesen haben, keine Spur der ungesättigten Base. Wenn wir auch damit nicht gesagt haben wollen, daß die Allylverbindung die Ursache des höheren Drehwertes des Ladenburgschen Coniinpräparates gewesen sein müßte — denn das von uns nach der Reduktion mit Jodwasserstoff und nachfolgend mit katalytisch erregtem Wasserstoff dargestellte α -Propyl-pyridin zeigte keine Andeutung einer Reaktion mit Permanganat —, so verliefen die von uns durchgeführten Reaktionen doch wesentlich einheitlicher und durchsichtiger und gaben bessere Ausbeuten.

Das auf diesem Wege erhaltene *d,l*-Coniin wurde in der üblichen Weise mit Weinsäure gespalten. Das Bitartrat ergab den Drehwert

$$[\alpha]_D = +20.06^\circ.$$

Hieraus wurde das *d*-Coniin abgeschieden. Das Präparat zeigte den Drehwert

$$[\alpha]_D = +14.96^\circ.$$

Der Drehwert stimmte also vollkommen mit dem natürlichen Präparat überein:

Natürl. *d*-Coniin: $[\alpha]_D = +15.21^\circ$

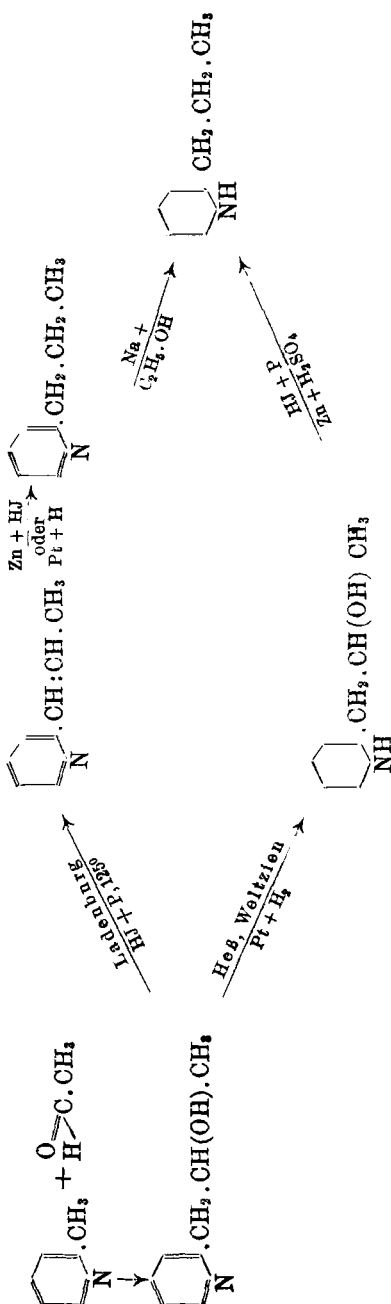
(Heß, Weltzien),

" : $[\alpha]_D = +15.6^\circ$

(Ladenburg¹⁾),

Synth. *l*-Coniin: $[\alpha]_D = -15.69^\circ$

(Löffler²⁾).



¹⁾ B. 27, 858 [1894].

²⁾ B. 42, 116 [1909].

Daraus ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß der von Ladenburg gefundene höhere Drehwert seines synthetischen Coniin-Präparates auf Verunreinigungen zurückgeführt werden muß, und daß ein Isoconiin nicht existiert¹⁾.

Bei der von Ladenburg ausgeführten angeblichen Umlagerung²⁾ des »Isoconiins« in *d*-Coniin scheint die Verunreinigung zerstört worden zu sein.

Versuche.

Wiederholung der Ladenburgschen Synthese von *d*-Coniin.

α -Propyl-pyridin:

52.2 g Methyl- α -picolylalkin (hergestellt nach Ladenburg³⁾ aus α -Picolin und Acetaldehyd) Sdp.₁₂ 111—116° wurden nach der Ladenburgschen Vorschrift⁴⁾ mit 261 g rauchender Jodwasserstoffsäure ($d = 2.0$) und 2 g rotem Phosphor, auf 5 Röhren verteilt, 9 Stdn. auf 125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser auf das Doppelte seines Volumens verdünnt und nun in Abänderung der Ladenburgschen Angaben das frei gewordene Jod durch Zusatz von wäßriger schwelliger Säure bis zur Entfärbung entfernt. Hierauf wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das aus dem alkalisierten Destillat sich abscheidende Öl wurde abgelassen, der wäßrige Anteil mit Äther noch 3-mal ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und das Öl im Vakuum destilliert. Hierbei wurden 24.9 g eines zwischen 60—80° bei 12 mm siedenden uneinheitlichen Öles erhalten. Der Versuch, es im Vakuum durch fraktio-

¹⁾ Dieses Ergebnis wird auch von Hrn. Wenzel berücksichtigt werden müssen, der das Ladenburgsche Isoconiin neuerdings (M. 38, 288 [1917]) als Grundlage für Spekulationen über den Bau des Stickstoffatoms heranzieht und schreibt: »Mit einer bewunderungswürdigen Sicherheit hat Ladenburg nachgewiesen, daß aus dem *d*-Coniin bei der Destillation seines Chlorhydrates mit Zinkstaub eine isomere Base von gleicher Strukturformel, das Isoconiin, entstehen kann. Er hat überdies diesen Befund noch dadurch gestützt, daß er zeigte, daß auch beim α -Pipicolin dieselbe Erscheinung eintritt*.)« Wir sind der Ansicht, daß auch die andern, von Hrn. Wenzel angeführten Beispiele einer eingehenden Nachprüfung bedürfen.

*) Ladenburg hat das »Isoconiin« seiner letzten Auffassung nicht durch Erhitzen mit Zinkstaub umgelagert, sondern durch Erhitzen ohne Zusätze auf 300°. Vergl. B. 39, 2491 [1906]. Das »Isopipicolin« ist bereits von Marckwald im Jahre 1896 widerlegt worden.

²⁾ B. 39, 2491 [1906].

³⁾ B. 39, 2488 [1906]; A. 301, 144; vergl. auch B. 50, 348 [1917].

⁴⁾ B. 40, 3734 [1907].

nierte Destillation in seine Bestandteile zu zerlegen, war erfolglos. Es entfärbte Permanganat in saurer Lösung und Bromwasser augenblicklich, enthielt also offenbar das Allylderivat. Deshalb wurde es ohne weiteres der katalytischen Hydrierung mit kolloidalem Platin und Wasserstoff unterworfen.

24.9 g des Präparates wurden in 84 ccm Eisessig und 36 ccm Wasser gelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter gewöhnlichem Druck mit einer Auflösung von 6 ccm 10-proz. wäßriger Gumm-arabicum-Lösung, 6 ccm 10-proz. wäßriger Platinchlorid-Lösung, 12 ccm Eisessig und einigen Tropfen Impflösung geschüttelt. Die besonders im Anfang außerordentlich lebhafte Wasserstoff-Aufnahme ließ gegen Ende der 12-stündigen Dauer der Hydrierung nach und wurde dann durch Erwärmen auf 56° beschleunigt. Es wurden verbraucht: 2961 ccm H₂ (0°, 760 mm) entsprechend 0.2644 g H₂. Da für Reduktion von 24.9 g α -Allyl-pyridin 0.4185 g H₂ benötigt würden, so ergibt sich, daß die Substanz vor der Hydrierung zu etwa 63% aus Allyl-pyridin bestand. Nach Trennung vom Platin wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert: Ausbeute 23 g α -Propyl-pyridin Sdp.₁₂ 59—62°, Sdp.₇₆₀ 165—170°.

0.1140 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0969 g H₂O. — 0.0599 g Sbst.: 6.0 ccm N₂ (19°, 714 mm, über Kalilauge (1:2) abgelesen).

α -Propyl-pyridin, C₈H₁₁N (121.1). Ber. C 79.28, H 9.15, N 11.57.

Gef. > 78.54, > 9.51, > 11.46.

Der etwas niedrige C-Wert und etwas zu hohe H-Wert deuten auf geringe Überhydrierung hin in dem Sinne, daß auch der Kern Wasserstoff aufgenommen hat. Es gelang nicht, die Reduktion zum *d,l*-Coniin auf diesem Wege präparativ durchzuführen, da die Weiterhydrierung unseres Präparates zu langsam erfolgte.

d,l-Coniin.

11.6 g α -Propyl-pyridin wurden nach Ladenburg¹⁾ in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst, im Ölbad auf etwa 70° angewärmt und möglichst rasch 25 g Natrium zugegeben. Sobald sich festes Äthylat ausscheidet, wird Alkohol zugesetzt (150 ccm). Es wurde mit Wasser verdünnt und im Dampfstrom destilliert. Das Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und eingetrocknet. Sodann wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 8.0 g. Hieraus wurden 5.5 g *d,l*-Coniin Sdp.₁₁ 56—60° erhalten.

¹⁾ A. 247, 80 [1888].

d-Weinsaures *d*-Coniin (synthetisch).

5.5 g *d,l*-Coniin wurden zu einer Lösung von 6.5 g *d*-Weinsäure in 5 ccm Wasser unter Kühlung gegeben; nach einigen Minuten wurde mit einem kleinen Krystall von *d*-Coniin-Bitartrat geimpft, worauf die Abscheidung des Salzes begann. Es wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet (Ausbeute 3.6 g) und aus Wasser umkrystallisiert: Ausbeute 2.4 g.

(Mikro-polarisation nach Emil Fischer:)

0.1447 g Sbst. in 1.1941 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(19.5^\circ) \alpha_D = +2.07^\circ. \quad d_4^{19.5} = 0.8312$$

$$[\alpha]_D^{19.5} = + \frac{2.07 \times 1.1941}{0.1447 \times 0.8312} = +20.55^\circ.$$

Nochmals aus Wasser umkrystallisiert:

0.2562 g Sbst. in 1.2048 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(19.5^\circ) \alpha_D = +3.72^\circ. \quad d_4^{19.5} = 0.8617$$

$$[\alpha]_D^{19.5} = + \frac{3.72 \times 1.2048}{0.2562 \times 0.8617} = +20.30^\circ.$$

Schmp. 50—53°; Mischschmp. mit *d*-Coniin-Bitartrat (nat.) 52—54°.

d-Coniin (synthetisch).

Aus dem *d*-weinsauren *d*-Coniin wurde mit Kalilauge die Base in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedampft und das *d*-Coniin im Vakuum destilliert. Sdp.₁₃ 60°.

Bei 18° $\alpha_D = +16.06^\circ. \quad d_4^{20} = 0.845$ (Ladenburg¹⁾)

$$[\alpha]_D^{18} = + \frac{16.06}{0.845} = +19.01^\circ.$$

d-Weinsaures *d*-Coniin (natürlich).

Nach Wolfenstein²⁾ wurde aus natürlichem Coniin-Chlorhydrat »Merck« das Bitartrat bereitet:

Präparat 1: 0.1946 g Sbst. in 1.3529 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(12^\circ) \alpha_D = +2.48^\circ. \quad d_4^{12} = 0.8564$$

$$[\alpha]_D^{12} = + \frac{2.48 \times 1.3529}{0.1946 \times 0.8564} = +20.16^\circ.$$

Nach Umkrystallisieren aus Wasser:

0.1703 g Sbst. in 1.5728 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(16^\circ) \alpha_D = +1.88^\circ. \quad d_4^{16} = 0.8456$$

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{1.88 \times 1.5728}{0.1703 \times 0.8456} = +20.53^\circ.$$

¹⁾ B. 39, 2490 [1906].

²⁾ B. 27, 2611 [1894].

Präparat 2: 0.2455 g Sbst. in 1.4748 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(18^\circ) \alpha_D = + 2.76^\circ. \quad d_4^{18} = 0.8694$$

$$[\alpha]_D^{18} = + \frac{2.76 \times 1.4748}{0.2455 \times 0.8694} = + 19.51^\circ.$$

Nach Umkrystallisieren aus Wasser:

0.2431 g Sbst. in 1.4973 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(19^\circ) \alpha_D = + 2.74^\circ. \quad d_4^{19} = 0.8484$$

$$[\alpha]_D^{19} = + \frac{2.74 \times 1.4973}{0.2431 \times 0.8484} = + 19.89^\circ.$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser:

0.3115 g Sbst. in 1.5383 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(20.5^\circ) \alpha_D = + 3.39^\circ. \quad d_4^{20.5} = 0.8594$$

$$[\alpha]_D^{20.5} = + \frac{3.39 \times 1.5383}{0.3115 \times 0.8594} = + 19.48^\circ.$$

Präparat 3: 0.2407 g Sbst. in 1.5009 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(17^\circ) \alpha_D = + 2.72^\circ. \quad d_4^{17} = 0.8497$$

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{2.72 \times 1.5009}{0.2407 \times 0.8497} = + 19.96^\circ.$$

d-Coniin (natürlich).

Aus dem *d*-Coniin-Bitartrat (natürl.) wurde mit Kalilauge die Base befreit, mit Äther ausgeschüttelt, dieser abdestilliert und das *d*-Coniin im Vakuum destilliert. Sdp.₁₈ 64°.

Bei 19° $\alpha_D = + 12.85^\circ. \quad d_4^{20} = 0.845$ (Ladenburg l. c.)

$$[\alpha]_D^{19} = + \frac{12.85}{0.845} = + 15.21^\circ.$$

Wolfenstein¹⁾: $[\alpha]_D = + 15.7^\circ.$

Ladenburg²⁾: $\alpha = + 15.6^\circ.$

Scholtz³⁾: $\alpha = + 15.5^\circ.$

d-Coniin-Chloroplatinat (synthetisch) und

d-Coniin-Chloroplatinat (natürlich).

Das aus dem Chlorhydrat der synthetisch gewonnenen Base durch Versetzen mit wäßriger Platinchlorwasserstoffsäurelösung erhaltene Platinsalz (synth.) zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 167—168°, der sich nach weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

Das auf demselben Wege aus dem Chlorhydrat der natürlichen Base erhaltene Platinsalz (natürl.) zeigte den Schmp. 169—170°, der ebenfalls beim weiteren Umkrystallisieren konstant blieb.

Mischschmp. beider Präparate 168—169°.

¹⁾ B. 27, 2611 [1894]. ²⁾ B. 29, 2706 [1896]. ³⁾ B. 38, 595 [1906].

Neue Synthese des *d*-Coniins.

d,l-Coniin:

Das für die Synthese notwendige α -Pipecolyl-methylalkin haben wir uns nach der Vorschrift von Heß und Eichel¹⁾ bereitet. Die Reduktion des Alkins wurde mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in folgender Weise durchgeführt: 10 g Alkin wurden mit 45 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 0.7 g rotem Phosphor 6 Stdn. auf 150—170° erhitzt; hierbei erfolgte keine Jodabscheidung, vielmehr hatten sich schöne Krystalle der jodwasserstoffsäuren Jodverbindung abgeschieden, wie sie auch von Löffler bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf festes β -Conicein beobachtet wurden²⁾. Es wurde mit wenig Wasser, etwa 30 ccm, aufgenommen und nach Zufügen von 45 g Zinkstaub und 50 ccm verd. Schwefelsäure 2 Std. am Rückfluß gekocht. Die vollkommen farblose Lösung wurde alkalisch gemacht, das Coniin mit Wasserdampf übergetrieben, das salzsauer gemachte Destillat im Vakuum bei 50° eingedampft, mit ganz wenig Wasser gelöst, alkalisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Ausbeute: 6.0 g *d,l*-Coniin. Sdp.₁₃ 56—60°.

d-Coniin-Bitartrat:

10.1 g *d,l*-Coniin wurden mit 11.9 g *d*-Weinsäure in etwa 15 ccm Wasser unter Eiskühlung zusammengegeben. Nach mehrtägigem Stehen bei 0° und Impfen mit etwas *d*-Coniin-Bitartrat zeigte sich eine starke Krystallauscheidung. Es wurde abgesaugt und zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 50—53°. Ausbeute 1.9 g.

0.2015 g Sbst. in 1.4553 g absolut-alkoholischer Lösung

$$(17^\circ) \alpha_D = +2.43^\circ. \quad d_4^{14} = 0.8751$$

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{2.43 \times 1.4553}{0.2015 \times 0.8751} = +20.06^\circ.$$

d-Coniin:

Aus dem weinsäuren Salz wurde die Base abgeschieden und ergab nach nochmaliger Überführung in das Bitartrat und Umkrystallisieren:

$$\text{Bei } 17^\circ \alpha_D = +12.64^\circ. \quad d_4^{20} = 0.845 \text{ (Ladenburg)}^3)$$

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{12.64}{0.845} = +14.96^\circ.$$

$$\text{Natürl. } d\text{-Coniin: } [\alpha]_D = +15.21^\circ \text{ (Heß, Weltzien)}$$

$$\text{Synth. } l\text{-Coniin: } \quad \quad \quad = -15.59^\circ \text{ (Löffler}^4)).$$

B. 50, 348 [1917]. ²⁾ B. 42, 116 [1909]. ³⁾ a. a. O. ⁴⁾ a. a. O.