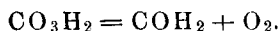


dieser Process weit mehr einer Spaltung, als einem eigentlichen Reducionsvorgang; denn zu dem letzteren gehört ein reducirender Stoff. Letzterer fehlt aber und der Sauerstoff wird frei:



Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

**100. Eug. Lellmann und W. Otto Müller: Ueber  $\gamma$ -Conicein, Conyrin und inactives Coniin.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. März.)

Vor ungefähr einem Jahre hat der Eine<sup>1)</sup> von uns über ein Conicein berichtet, welches aus dem am Stickstoff gechlorten Coniin,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$ , durch Behandlung mit alkoholischem Kali dargestellt worden war. Bis auf den Siedepunkt, welchen wir um  $2^0$  niedriger fanden, stimmte die Base in ihren Eigenschaften mit dem von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> aus Coniin, Brom und Natronlauge gewonnenen  $\gamma$ -Conicein überein, und auch diese kleine Differenz ist jetzt geschwunden, da unsere durch das Zinndoppelsalz gereinigte Base nunmehr ebenfalls bei  $173^0$  siedet.

Ferner war früher die optische Inactivität des Coniceins in ungefähr 40procentiger alkoholischer Lösung constatirt worden; wir haben neuerdings die unvermischte Verbindung im Decimeterrohr untersucht und sie auch so als nicht drehend befunden.

Wir haben ausserdem das Conicein nach der Hofmann'schen Methode dargestellt und konnten uns durch directen Vergleich überzeugen, dass keinerlei Unterschied zwischen beiden Präparaten besteht.

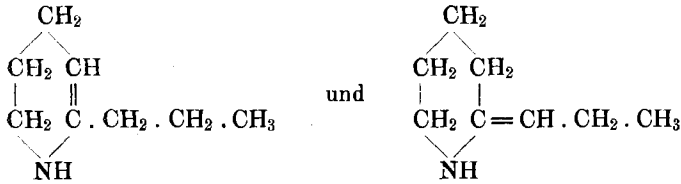
Auch über die Constitution des  $\gamma$ -Coniceins hatte der Eine von uns auf Grund der optischen Inactivität und der am Piperidein und ähnlichen Substanzen gemachten Erfahrungen über Polymerisation<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte XXII, 1000.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 111.

<sup>3)</sup> Lellmann, diese Berichte XXII, 1337.

eine ziemlich wohlbegründete Ansicht ausgesprochen; es war nur noch die Möglichkeit zwischen den beiden Formeln



gelassen, aber zugleich betont worden, dass die erstere die bei Weitem wahrscheinlichere sei.

Behufs experimenteller Entscheidung der Frage lag es am nächsten, das  $\gamma$ -Conicein der Wasserstoffziehung zu unterwerfen, welche nur beim Zutreffen der ersteren Constitutionsformel in einfacher Weise zu einem Propylpyridin führen konnte. Da wir nun in der That  $\alpha$ -Propylpyridin leicht aus dem  $\gamma$ -Conicein darstellen konnten, so wird man wohl nicht mehr über die Constitution dieses Coniceins im Zweifel sein.

Die Entziehung von Wasserstoff wurde unter Benutzung der Hofmann'schen Zinkstaubmethode ausgeführt, indem man, da das Chlorhydrat der Base wegen seiner Zerfliesslichkeit ungeeignet erschien, das gut krystallisirte Zinnchloriddoppelsalz, mit der zehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt, aus einer Verbrennungsröhre der Destillation unterwarf. Die Menge des hierbei entweichenden Wasserstoffs kam der von der Theorie geforderten sehr nahe, und in der Vorlage sammelte sich ein gelbliches, grün fluorescirendes Oel an, welches sich beim Zusammenbringen mit Salzsäure fast ganz löste. Die so gewonnene Lösung wurde behufs Entfernung nicht basischer Substanzen mit Aether ausgeschüttelt, sodann mit überschüssigem Alkali versetzt und im Dampfstrom destillirt; hierbei blieben einige braune Schmierer zurück, während sich in der Vorlage über dem Wasser ein fast farbloses Oel ansammelte. Das Destillat haben wir mit Salzsäure angesäuert, in der Wärme mit Natriumnitrit versetzt, etwa gebildetes Nitrosamin durch Ausschütteln mit Aether entfernt, dann wieder alkalisch gemacht und die Base mit Wasser überdestillirt. Dieselbe war nun ganz farblos und gab beim Eindampfen ihrer salzsäuren Lösung nicht mehr die charakteristische Reaction des  $\gamma$ -Coniceins.

Behufs Identificirung der Base mit  $\alpha$ -Propylpyridin haben wir dieselbe in das Platindoppelsalz übergeführt, um den Schmelzpunkt derselben zu prüfen, welcher, wie Ladenburg<sup>1)</sup> in seiner Arbeit über synthetisches Coniin angiebt, bei 159—160° liegt. Wir fanden indessen an unseren häufig umkrystallisirten Präparaten stets den Schmp. 172°, so dass wir glaubten, eine anders zusammengesetzte Base unter Händen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 20.

zu haben. Eine Platinbestimmung lieferte indessen eine mit der Zusammensetzung eines Propylpyridinchloroplatinats befriedigend übereinstimmende Zahl:

0.2010 g Salz ergaben 0.0607 g Platin.	
Ber. für $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 29.86	30.19 pCt.

Andererseits fanden wir an unseren gut ausgebildeten Krystallen dieselben Winkel, wie sie Ladenburg angiebt. Wir beobachteten an Flächen die Pyramiden  $\sigma$  und  $\omega$ , die Basis  $c$ , sowie ziemlich selten das Klinodoma  $q$ ; das Pinakoïd  $a$  wurde nicht (gefunden. Folgende Winkelmessungen:

$$\begin{aligned} \sigma : \omega &= 51^\circ 36' \\ c : \sigma &= 63^\circ 6' \\ \sigma : \sigma &= 81^\circ 30' \end{aligned}$$

stimmen genügend mit den von Ladenburg angegebenen Zahlen überein.

Unter diesen Umständen haben wir die Destillation des salzsauren Coniins mit Zinkstaub wiederholt, um ein Vergleichsobject zu gewinnen. Das resultirende Platindoppelsalz war von dem aus  $\gamma$ -Coniceïn entstandenen in keiner Weise zu unterscheiden, es schmolz wie dieses bei  $172^\circ$  und zeigte dieselbe Krystallform.

Die Analysen ergaben die erwartete Zusammensetzung eines Propylpyridinchloroplatinats.

0.2188 g lieferten 0.2400 g Kohlendioxyd und 0.0816 g Wasser.  
0.1942 g ergaben 0.0577 g Platin.

Ber. für $(C_8H_{11}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
C 29.50	29.91 pCt.
H 3.68	4.14 »
Pt 29.86	29.71 »

Das aus dem Platindoppelsalz abgeschiedene Propylpyridin siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen völlig constant bei  $168^\circ$  (uncorr.) unter einem Atmosphärendruck von 740 mm. Hofmann hat für sein Präparat  $166-168^\circ$  bei 758 mm angegeben, und Ladenburg bemerkt, dass seine Base die von Hofmann geschilderten Eigenschaften (abgesehen von einer Fluorescenz, die auch wir nicht beobachteten) besessen habe.

Der Unterschied der freien Basen ist demnach gering; die Schmelzpunktsdifferenz der Platinate fiel indessen um so mehr auf, als auch unsere unreinsten Präparate in keinem Falle unter  $168^\circ$  schmolzen. Da nun Hr. Prof. Ladenburg auf eine diesbezügliche Anfrage in dankenswerther Weise mittheilte, dass seine Schmelzpunktangabe auf keinerlei Irrthum beruhe, und dass er die Untersuchung über das

Conyryn entsprechend der Wichtigkeit des Gegenstandes sehr sorgfältig vorgenommen habe, so kann wohl nicht daran gezweifelt werden, dass das Conyrynplatinat in zwei Zuständen von verschiedenem Schmelzpunkt vorkommen kann, welche sich nicht in einander überführen lassen und die gleiche Krystallform besitzen. Es liegt wohl am nächsten, diese Erscheinung durch eine ähnliche, feinere Isomerie, wie sie der Eine von uns an einigen Chinolinderivaten beobachtet hat, zu erklären, durch eine Isomerie, welche die äussere Gestalt des Moleküls vielleicht nur wenig oder gar nicht beeinflussen würde und daher eine Aenderung der Krystallform wohl nicht nothwendig hervorzurufen brauchte, man müsste denn geneigt sein, die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Winkeldifferenzen (bis zu  $1^{\circ}$ ) hierauf zurückzuführen.

Dass dergleichen auffällige Erscheinungen auch bei anderen Pyridinderivaten vorkommen, zeigen die Beobachtungen Ostwald's <sup>1)</sup> über die Picolinsäure. Diese Säure verhält sich nämlich beim Untersuchen der Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen ganz wie ein Gemisch von mehreren Pyridincarbonsäuren, deren Isomerie ebenfalls auf einer verschiedenen Vertheilung der sogen. inneren Bindungen des Pyridinringes beruhen könnte. Dasselbe eigenthümliche Verhalten zeigt sich auch an einer Oxypyridincarbonsäure.

Ladenburg <sup>2)</sup> hat Analoges am  $\beta$ -Picolin beobachtet. Diese Base siedete, wenn sie aus Glycerin, Phosphorperoxyd und Acetamid gewonnen war, bei  $142-144^{\circ}$  (corr.), war sie aber aus Strychnin dargestellt, bei  $148-149^{\circ}$ . Die Salze liessen sich indessen nicht von einander unterscheiden.

Da wir aus  $\gamma$ -Conicein und Coniin durch Wasserstoffentziehung dasselbe Propylpyridin erhalten haben, so ergibt sich, dass die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der ersteren Base im Pyridinringe und nicht in der Seitenkette enthalten sind, und dass daher dem  $\gamma$ -Conicein die oben angeführte Constitution zukommt. Bei dieser Gelegenheit sei noch bemerkt, dass das  $\gamma$ -Conicein neben Conyryn beim Destilliren des salzsauren Coniins mit Zinkstaub zu entstehen scheint, wenigstens zeigte unser hierbei gewonnenes Basengemenge, ehe es mit salpetriger Säure behandelt worden war, beim Eindampfen mit Salzsäure ganz die charakteristischen Farbenercheinungen des  $\gamma$ -Coniceins.

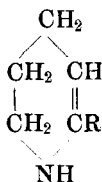
Nachdem somit die Constitution der aus  $\alpha$ -Propylpiperidin mit Brom und Natronlauge entstehenden Base ermittelt wurde, ist man berechtigt, die Atomanordnung der von Ladenburg <sup>3)</sup> in analoger

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. III, 385.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 8.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1645.

Weise aus  $\alpha$ -Methyl-,  $\alpha$ -Aethyl- und  $\alpha$ -Isopropylpiperidin dargestellten secundären Piperideinbasen allgemein folgendermaassen zu formuliren:



Behandelt man das  $\gamma$ -Conicein anhaltend mit Salzsäure und Zinn in der Wärme, so wird es glatt zu Coniin reducirt. Nach beendigter Einwirkung haben wir das Reactionsproduct mit Alkali übersättigt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben; dem Destillat wurde sie mit Aether entzogen, in dieser Lösung mit Potasche entwässert, dann vom Aether befreit und rectificirt. Der Siedepunkt lag bei 165—166°. Im Polarisationsapparat zeigte das Coniin sich, wie zu erwarten war, völlig inactiv.

Ein Theil der Base wurde in salzsaurer Lösung eingedampft und das entstandene luftbeständige Coniinchlorhydrat aus Aetheralkohol umkrystallisirt; wir beobachteten an den hübschen, feinen Nadeln den Schmelzpunkt 213°, während Ladenburg<sup>1)</sup> für das Chlorhydrat seines aus Allylpyridin mit Natrium und Alkohol erhaltenen inactiven Coniins 202—203° angiebt. Auch als wir unser Salz fünfmal aus Aetheralkohol umkrystallisirten, ergab sich immer wieder ein Product, welches bei 213° schmolz.

Es scheint, als ob die Behandlung mit Zinn- und Salzsäure diese Basen reinige, denn wir haben gefunden, dass das Chlorhydrat des rechtsdrehenden Coniins, welches in Uebereinstimmung mit der Angabe Ladenburg's bei 218° schmolz, nach der Einwirkung dieser Agentien den Schmelzpunkt 221° zeigte. Es sei noch bemerkt, dass wir diese Schmelzpunkte mit einem Thermometer bestimmt haben, welches mit dem Luftthermometer verglichen und corrigirt worden war, selbstverständlich unter Berücksichtigung der Differenz, welche zwischen beiden bestehen muss.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 81.