

432. Hans Alexander: Versuche einer Synthese des Conydrins.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Als Ladenburg durch geeignete Einwirkung von Acetaldehyd auf α -Picolin und nachherige Reduction des zunächst entstandenen α -Picolylmethylalkins das α -Pipecolylmethylalkin, $C_5H_9(CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3)NH$ erhalten hatte¹⁾, sprach er bereits die Ansicht aus, dass das dieser Base isomere und in seinen Eigenschaften nahestehende Conydrin gleichfalls ein Alkin sein müsse. Dem Conydrin konnte dann, falls eine physikalische Isomerie nicht vorlag, sehr wahrscheinlich nur die Formel eines α -Lupetidylalkins, $C_5H_9(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH)NH$ oder eines α -Piperidyläthylalkins, $C_5H_9(CHOH \cdot CH_2CH_3)NH$ zukommen.

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg versuchte ich zunächst die Darstellung des α -Lupetidylalkins. Dasselbe liess sich voraussichtlich durch Vereinigung von α -Picolin mit Aethylenoxyd nach derselben Methode gewinnen, nach welcher aus α -Picolin und Acetaldehyd schliesslich α -Pipecolylmethylalkin erhalten wurde.

Da die Darstellung grösserer Mengen Aethylenoxyd mit Schwierigkeiten verbunden ist, versuchte ich die Einwirkung von Glycolmonacetat auf α -Picolin, ohne jedoch so die gewünschte Reaction zu erzielen. Diese trat erst ein, als ich α -Picolin mit Glycolchlorhydrin in Röhren 8 Stunden lang etwa auf 140° erhitzte. Der Röhreninhalt wurde nach Entfernung unveränderten Picolins mit viel Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterblieben nur geringe Mengen eines rothbraunen, zähflüssigen Oeles, das alkalisch reagirte und sich leicht in Wasser, Alkohol und Säuren löste. Es lieferte ein in heissem Wasser leicht lösliches Platindoppelsalz, das sich beim Erkalten des Lösungsmittels in kleinen, schön ausgebildeten, gelbrothen Krystallen ausschied. Dieselben schmolzen bei 200° unter stürmischer Gasentwicklung und gaben bei der Analyse auf die erwartete Formel stimmende Werthe.

| | Gefunden | Ber. für $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|-------------------------------------|
| C | 28.35 | 28.12 pCt. |
| H | 3.47 | 3.50 » |
| Pt | 28.31 | 28.47 » |

Das Platinsalz des isomeren α -Picolylmethylalkins schmilzt bei 189° . Bei der Destillation zersetzte sich das Oel, selbst bei dem geringen Luftdruck von 9 mm, unter Wasserabspaltung.

Da die mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit noch das Platindoppelsalz der Base gab, versuchte ich andere Extractionsmittel.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2588.

Doch wurde die Base von keinem der üblichen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie: Benzol, Ligroin, Aether, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol u. a. aufgenommen. Wollte man sie direct mit kohlsaurem Kali oder Kalihydrat abscheiden, so trat Verharzung ein. Es erschien daher am zweckmässigsten aus dem Röhreninhalt, nach Entfernung des nicht in Reaction getretenen Picolins, das Platindoppelsalz darzustellen und aus diesem die Base zu gewinnen. Durch wiederholtes Unkrystallisiren des Platindoppelsalzes gelang es mir schliesslich aus 20 g Glycolchlorhydrin und 25 g α -Picolin, 40 g reines Salz vom Schmelzpunkt 200° zu erhalten, dessen Platingehalt sich zu 28.62 pCt. ergab, während $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$ 28.47 pCt. Platin erfordert. Das Salz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelplatin wurde, da Alkalien die Verharzung zu bewirken schienen, mit der berechneten Menge frisch gefällten, gut ausgewaschenen Silberoxyds, in der Kälte so lange geschüttelt, bis die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit keine Reaction auf Chlor mehr zeigte. Die wässrige Lösung der Base wurde auf dem Wasserbade abgedunstet. Jedoch trat sowohl hierbei, als auch beim Verdunsten des Wassers über Schwefelsäure im Vacuum, Verharzung ein und es hinterblieb nur das rothbraune, zähflüssige, nicht destillirbare Oel, welches auch nicht zum Erstarren zu bringen war. Dass die wässrige Lösung in der That die reine Base enthielt, erwies die Darstellung des Platindoppelsalzes, welches, ohne nochmalige Umkrystallisirung, sofort bei 200° schmolz und seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren auch nicht erhöhte. Das Quecksilberdoppelsalz ist in Wasser leicht löslich, Jodcadmiumsalz und Jodwismuthdoppelsalz bilden amorphe Niederschläge. Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten einer heissen, wässrigen Lösung in glänzenden, gelben Kryställchen aus, die bei $99-100^{\circ}$ unzersetzt schmelzen. Die Analyse ergab folgenden Werth für Gold.

| | Gefunden | Ber. für $(C_8H_{11}NOHCl)AuCl_2$ |
|----|----------|-----------------------------------|
| Au | 41.11 | 41.26 pCt. |

Da es mir auf diesem Wege nicht gelang, die Base, welche bei der Reduction das α -Lupetidylalkin, $C_8H_9(CH_2CH_2CH_2OH)NH$ liefern musste, selbst zu fassen, reducirte ich zuerst das α -Picolin und liess auf das so erhaltene α -Pipecolin, Glycolchlorhydrin einwirken. Es fand jedoch hierbei die gewünschte Reaction nicht statt.

Gegenwärtig bin ich noch mit Versuchen beschäftigt, auf einem anderen Wege zu dem α -Lupetidylalkin zu gelangen.