

verlust die Messung der vorherbeschriebenen Verbindungen in hohem Maasse. Sicher werden sich aber auch solche Verbindungen finden lassen, bei denen der Thiophenverlust weniger rapide verläuft, und die Messung sich daher leichter bewerkstelligen lässt.

Ob auch Pyrrol und Furfuran in analoger Weise Krystallverbindungen bilden, habe ich nicht untersucht.

167. A. Ladenburg: Ueber das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. März.)

Den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchung bildet eine Beobachtung, die ich vor etwa 8 Jahren machte. Destillirt man Coniinchlorhydrat mit verhältnissmässig kleinen Mengen Zinkstaub, so erhält man neben Conyryn und regenerirtem Coniin eine Base, deren Platinsalz in Aether-Alkohol unlöslich ist und deren Zusammensetzung auf die Formel $C_8H_{17}N$ führt, so dass sie als ein Isomeres des Coniins erscheint.

Ich hatte damals, mit andern Arbeiten beschäftigt, diese Beobachtung nicht weiter verfolgt. Erst neuerdings habe ich sie wieder aufgenommen, und möchte hier über die Untersuchung zur Aufklärung der chemischen Natur dieser Base, die ich Isoconiin nennen will, berichten.

Zur Darstellung des Isoconiins destillirt man trocknes, salzsaures Coniin mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an Zinkstaub und wenigen Tropfen Wasser. Das Destillat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether zur Entfernung kleiner Mengen eines entstandenen Kohlenwasserstoffs ausgeschüttelt. Das zurückbleibende Chlorhydrat wird in Nitrosamin verwandelt und dieses aus stark saurer Lösung durch Aether entzogen. Dann wird das Lösungsmittel abdestillirt, das zurückbleibende Nitrosamin in rauchender Salzsäure möglichst gelöst und durch gasförmige Salzsäure bei wenig erhöhter Temperatur vollständig zerlegt. Das Chlorhydrat wird zur staubigen Trockne gedampft, gewogen, mit einem kleinen Ueberschuss von Platinchlorid versetzt und das Platinsalz, nachdem es von Wasser ziemlich befreit ist, in der Kälte so lange gerührt, bis es erstarrt ist. Dann wird es mit Aether-Alkohol (1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether) geschüttelt und gewaschen, bis das Destillat absolut farblos ist. Auf diese Weise wird eine vollständige Trennung von dem Platinsalz des Coniins erzielt, welches in Aether-Alkohol ausserordentlich leicht und rasch löslich ist.

Die Verwandlung des Isoconiinplatins in freie Base geschieht in gewöhnlicher Weise.

Das Isoconiin ist eine farblose, flüssige Base, die mit dem Coniin die grösste Aehnlichkeit zeigt. Der Siedepunkt derselben liegt unter 750.5 mm Druck bei 164.5°, während unter genau denselben Bedingungen Coniin bei 165° siedet. (Die corrigirten Siedepunkte sind: 167.2° und 167.7°.) Die Zusammensetzung der neuen Base $C_8H_{17}N$ wurde durch die folgenden Analysen sichergestellt. Base: $C_8H_{17}N$:

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 13.38.
Gef. » » 75.54, » 13.53.

Chlorhydrat: $C_8H_{17}NHCl$.

Analyse: Ber. Procente: C 58.75, H 11.01, Cl 21.66,
Gef. » » 58.75, » 11.37, » 21.67.

Platindoppelsalz $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 28.96, H 5.43, Pt 29.33.
Gef. » » 29.03, » 5.55, » 29.29.

Das spezifische Gewicht des Isoconiins wurde bei 0° zu 0.8595 bei 20° zu 0.8425 gefunden, während ich früher für Coniin 0.8626 und 0.845 angegeben habe. Der Geruch ist dem des Coniins sehr ähnlich, vielleicht etwas ammoniakalischer. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 216—217°, der des Rechts-Coniins ist früher zu 217—218° bestimmt worden. Der Hauptunterschied im Verhalten beider Basen liegt in den Platindoppelsalzen, von denen, wie erwähnt, das des Isoconiins in Aetheralkohol unlöslich ist. In Wasser ist dasselbe mässig leicht löslich. Es ist dimorph und krystallisirt sowohl in rhombischen Formen, die den Schmelzpunkt 172—175° besitzen, als auch in monoklinen Krystallen, die bei 160° schmelzen. Die erstern, die übrigens seltener vorkommen, hat Hr. D. Milch krystallographisch bestimmt, wofür ich ihm noch besonders danke. Er theilt mir das Folgende darüber mit.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.6955 : 1 : 0.3818$.

Beobachtete Formen; $a(100) \propto \bar{P}\infty$, $b(010) \propto \check{P}\infty$, $c(001) 0 P$,
 $m(110) \propto P$, $v(101) \bar{P} \infty$, $u(021) 2 P \infty$, $o(131) 3 \bar{P} 3$.

Winkeltabelle.

		berechnet	gemessen
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	*) 69° 38'
$m : v$	$= (110) : (101) =$	66° 44'	66° 48'
$v : v$	$= (101) : (\bar{1}01) =$	—	*) 57° 32'
$m : u$	$= (110) : (021) =$	69° 43½'	69° 41'
$v : u$	$= (101) : (021) =$	45° 51'	45° 48'
$u : b$	$= (021) : (010) =$	37° 22'	37° 40'
$o : b$	$= (131) : (010) =$	45° 52½'	45° 17' appr.

Die Krystalle sind lang säulenförmig nach der Verticale, von den übrigen Formen ist $v(101)$ am grössten ausgebildet: $a(100)$ $b(010)$ $c(001)$ treten nur als schmale Abstumpfungen auf.

In dem Verhalten gegen Goldchlorid, Jodkadmiumkalium, Pikrinsäure und Sublimatlösungen zeigt das Isoconiin keinerlei Unterschiede von Coniin.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der neuen Base liegt in ihrem Verhalten gegen polarisirtes Licht. Sie besitzt nämlich ein bedeutendes Drehungsvermögen nach Rechts, das aber doch wesentlich geringer ist als das des Coniins. Es beträgt 8.19° , während das des letzteren früher zu 13.79° bestimmt wurde. Der Versuch wurde mit der Base selbst im Decimeterrohr angestellt, wobei der Drehungswinkel als Mittel aus 3 Beobachtungen zu 6.9° bestimmt wurde.

Diese Thatsache ist sehr überraschend, und es erschien möglich, das Isoconiin als ein Gemenge von r -Coniin und inactivem Coniin aufzufassen. Dieser Einwand ist kaum als stichhaltig zu betrachten, da sowohl das Platinsalz des r -Coniins wie des in -Coniins in Aether Alkohol löslich sind, doch habe ich geglaubt, noch besondere Versuche darüber anstellen zu sollen, ob überhaupt in -Coniin bei der Destillation mit Zinkstaub gebildet wird.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich das in Aether-Alkohol lösliche Platinsalz wieder in Coniin verwandelt und das Drehungsvermögen dieser regenerirten Base mit dem der ursprünglichen verglichen. Dabei ergaben sich Differenzen von 0.1° — 0.3° die höchst wahrscheinlich durch Ablesungsfehler veranlasst wurden, vielleicht auch durch das Auftreten von höchstens 3 pCt. in -Coniin erklärt werden mögen, was aber für die Natur des Isoconiins von keiner Bedeutung ist.

Es ist ferner zu beachten, dass, wenn auch das mit Aetheralkohol gereinigte Platinsalz als von r - und in -Coniin frei angesehen werden kann, doch bei der Abscheidung der Base solche wieder entstehen könnten. Um mir darüber Klarheit zu verschaffen, wurde zunächst r -Coniin in Chlorhydrat und Platindoppelsalz verwandelt, und dieses nach dem Eindampfen wieder aufgelöst und die Base regenerirt, wobei keine Veränderung des Drehungsvermögens zu beobachten war. Es wurde ferner, was viel wichtiger ist, eine abgewogene Menge gut mit Aetheralkohol gewaschenes Isoconiinplatin in Base verwandelt, und diese abermals in Platinsalz übergeführt, worauf dasselbe wieder mit Aetheralkohol gewaschen wurde, bis dieser farblos ablief. Durch Wägung des aus dem gelösten Platinsalz gewonnenen Chlorhydrats zeigte es sich, dass etwa 15 pCt. r -Coniin entstanden waren. Dass diesem kein in -Coniin beigemischt ist, kann man aus dem vorigen Versuch schliessen, doch geht aus dem letzten

Versuch hervor, dass das Isoconiin wohl immer einige Procente τ -Coniin (im Durchschnitt etwa 7 pCt.) enthält.

Ganz entscheidend für die Natur der Base als chemisches Individuum spricht der Umstand, dass ich wiederholt Isoconiin aus verschiedenem Material und selbst nach veränderten Methoden dargestellt habe und es immer mit fast demselben Drehungswinkel erhielt. Diese wurden nämlich gefunden zu 6.9° , 6.85° und 6.98° .

Danach scheint mir nicht der mindeste Zweifel bleiben zu können, dass hier wirklich ein der Hauptsache nach einheitliches Individuum vorliegt.

Was nun die Art der Isomerie der beiden vielgenannten Körper betrifft, so schien schon die Verschiedenheit des Drehungsvermögens auf eine Raumisomerie hinzudeuten, doch war es nothwendig, dies wirklich zu beweisen, namentlich aber die naheliegende Vermuthung zu widerlegen, dass in dem Isoconiin nicht das bisher unbekannte τ -Isopropylpiperidin erhalten worden sei.

Zu diesem Zweck wurde das Isoconiinchlorhydrat durch Destillation mit überschüssigem Zinkstaub in Pyridinbase verwandelt und diese mit der aus τ -Coniin in gleicher Weise entstehenden Base genau verglichen. Dabei hat sich die vollständige Identität beider Basen erwiesen, was namentlich gezeigt wurde durch die Vergleichung der Schmelzpunkte der Platindoppelsalze, die übereinstimmend bei 167 bis 168° gefunden wurden, durch die krystallographische Bestimmung des aus Isoconiin' gewonnenen Platindoppelsalzes, die, von H. D. Milch ausgeführt, genau zu den früher von Wleugel und Liweh gefundenen Zahlen führte, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

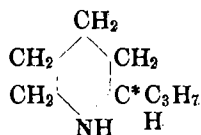
	gemessen Milch	gemessen Wleugel	ber. Wleugel
$c : a = (001) : (100)$	$87^{\circ} 30'$	—	*) $87^{\circ} 13'$
			Fundamentalwinkel W.'s
$c : w = (001) : (11\bar{1})$	$66^{\circ} 7'$	$66^{\circ} 8'$	$66^{\circ} 11'$
$a : w = (100) : (11\bar{1})$	$52^{\circ} 50'$	$52^{\circ} 44'$	$52^{\circ} 39'$

Die Ausbildung ist wie bei den von Wleugel gemessenen Krystallen tafelförmig nach der Basis c (001) (vergl. l. c. Fig. 2), doch herrscht unter den die Tafel begrenzenden Flächen a (100) und w ($11\bar{1}$) vor; eine andere pyramidale Form, vielleicht c (111) ist zu schmal, als dass sie durch Messung bestimmt werden kann.

Schliesslich wurden auch noch die Goldsalze verglichen, deren Schmelzpunkte übereinstimmend bei 85 — 86° gefunden wurden.

Dadurch ist der oben gemachte Einwand, Isoconiin könne mit Isopropylpiperidin identisch sein, widerlegt, wie überhaupt die Möglichkeit, die Isomerie beider Basen durch Structurverschiedenheit zu erklären, sehr unwahrscheinlich erscheint. Dass Structurverschiedenheit ausgeschlossen ist, glaube ich aus der im Folgenden zu berichtenden

Thatsache entnehmen zu sollen, wonach Isoconiin aus *in*-Coniin überhaupt nicht entsteht. Wird nämlich synthetisches inactives Coniinchlorhydrat, welches aus α -Picolin nach der von mir früher angegebenen Methode hergestellt worden war, mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes an Zinkstaub destillirt und das Product, genau wie oben beim Coniin beschrieben, behandelt, so erhält man nur eine minimale Menge eines in Aether-Alkohol unlöslichen Platindoppelsalzes, und dieses erwies sich bei näherer Untersuchung als Platinsalmiak, so dass also keine Spur Isoconiin entstanden war. Die Bildung dieses Körpers ist also nur möglich, wenn man von der activen Form des Coniins ausgeht. Ich glaube daher das Isoconiin als mit dem Coniin stereoisomer aufzufassen zu müssen. Betrachtet man aber die Formel des Coniins,



so findet man darin nur einen, den mit * bezeichneten asymmetrischen Kohlenstoff. Nach der herrschenden Theorie sind aber ausser der racemischen Verbindung nur die zwei bekannten Isomeren *r*-Coniin und *l*-Coniin möglich. Es muss daher die Theorie erweitert werden.

Ehe ich darauf näher eingehe, habe ich über eine Reihe von Thatsachen zu berichten, die diese Nothwendigkeit noch deutlicher hervortreten lassen.

Zunächst muss ich mittheilen, dass wenn auch wie oben schon erwähnt, aus dem *in*-Coniin durch Destillation mit Zinkstaub kein Isoconiin entsteht, jenes dabei doch verändert wird; denn wenn man, aus dem in Aether-Alkohol löslichen Platindoppelsalz, die Base regenerirt und diese in ihr Bitartrat überführt, wie ich es s. Z. bei der Darstellung des synthetischen Coniins beschrieb, so krystallisirt selbst aus concentrirter Lösung nach dem Einlagern eines Splitters von *r*-Coniintartrat Nichts aus. Und erst, wenn man bis zum Syrup verdampft, wieder mit etwas Coniintartrat versetzt und etwa 8 Tage im Exsiccator stehen lässt, erhält man etwa 15% Krystalle, während die Hauptmenge ein Syrup ist und selbst jetzt nach 3 Monaten noch nicht krystallisirt. Ich glaube den Versuch dahin deuten zu sollen, dass nur das unverändert gebliebene *in*-Coniin sich durch die Weinsäure spaltete, während die Hauptmenge in *in*-Isoconiin übergegangen ist, das durch Weinsäure, wenigstens unter den gewählten Bedingungen, nicht spaltbar ist.

Ferner möchte ich berichten, dass ich neuerdings das Isoconiin im natürlichen, im Handel vorkommenden Coniin aufgefunden habe. Das von mir verarbeitete Coniin war stets von Merck in Darmstadt bezogen. Das vor etwa 6 Jahren erhaltene Präparat zeigte den

Drehungswinkel 11.66° ¹⁾. Seit jener Zeit sind mir auch Präparate vorgekommen, die einen etwas geringeren Drehungswinkel, doch meist über 11° zeigten. Erst ganz neuerdings erhielt ich Coniin, welches, obwohl es genau den richtigen Siedepunkt und die richtige Zusammensetzung zeigte, doch nur einen Drehungswinkel von 8.60° ergab. Ich verwandelte eine abgewogene Menge davon in Platinsalz, dessen concentrirte Lösung beim Erkalten schöne Krystalle liefert, die abgesaugt und mit Aether-Alkohol geschüttelt und gewaschen wurden. Erst nach tagelanger Behandlung konnte ein nahezu farbloses Filtrat erhalten werden. Die daraus dargestellte Base gab den Drehungswinkel des Isoconiins von 6.98° . Von dieser Base wurden 45 pCt. erhalten. Das aus dem in Aetheralkohol gelösten Platinsalz regenerirte Coniin zeigte einen Drehungswinkel von 10.4° . Es ist mir nicht klar, ob es jetzt noch durch *in*-Coniin oder durch Isoconiin, welches sich nicht weiter abscheiden lässt, verunreinigt ist. Doch wird sich dies wohl entscheiden lassen. — Auch das Platinsalz dieses Isoconiins wurde mit dem oben erwähnten verglichen. Dabei ergab sich, dass es auch in rhombischen und monoklinen Formen erhalten wird von den Schmelzpunkten 175° und 160° .

Für die Frage nach der Constitution des Isoconiins war es natürlich von Bedeutung, darüber ins Klare zu kommen, ob die Isomerie der beiden Basen auch in ihren Derivaten erhalten bliebe. Ich habe daher das Acetyl- und das Benzoyl-Coniin dargestellt, von denen das letztere schon bekannt, doch beide in Bezug auf ihr Drehungsvermögen noch nicht untersucht worden sind. Es stand mir leider zu diesen Versuchen kein ganz reines *r*-Coniin zur Verfügung. Sein Drehungsvermögen war nämlich um 1° geringer, als ich dasselbe früher an natürlichem und synthetischem *r*-Coniin beobachtet hatte. Trotzdem scheinen mir die Resultate der Versuche für den vorliegenden Zweck genügend.

Das Acetyl-Coniin wurde durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf 150 — 160° erhalten und nach Trennung von überschüssiger Base und Säure im luftverdünnten Raum destillirt. Es siedet bei 125° unter 14 mm Druck und gab bei der Analyse richtige Zahlen:

Ber. Procente:	C	71.00,	H	11.24.	
Gef.	»	»	71.03,	»	11.57.

Das specifische Gewicht wurde bei 16° zu 0,9616 gefunden und daraus und aus dem beobachteten Drehungswinkel das Drehungsvermögen zu 34.2° berechnet.

Das Benzoylconiin wurde nach Schotten-Baum dargestellt ²⁾. Es gab aber bei der Analyse keine genauen Zahlen, weshalb es zur

¹⁾ Ann. d. Chem. 247. 1. ²⁾ Diese Berichte 17, 2549.

Reinigung noch im luftverdünnten Raum destillirt wurde, doch wurden auch so keine ganz stimmenden Zahlen erhalten. Das Drehungsvermögen ergab die Zahl: $\alpha_D = 37.7^\circ$.

Aus dem Isoconiin wurde nun die Benzoylverbindung genau wie das Benzoylconiin dargestellt. Und zwar erschien diese Verbindung zur Entscheidung der angeregten Frage geeigneter als das Acetylderivat, weil es ohne Erwärmung erhalten werden kann. Es sieht genau aus wie Benzoylconiin, hat fast dasselbe specifische Gewicht bei 16° , nämlich 1,0623 statt 1,0534. Dagegen ergibt sich das Drehungsvermögen zu 29.1° , also sehr wesentlich geringer als das des Benzoylconiins.

Ein Vergleich der Drehungsvermögen von Benzoylconiin und Benzoylisoconiin gestattet den Nachweis, dass das Isoconiin nicht als Gemenge von *r*-Coniin und *in*-Coniin betrachtet werden kann, der allerdings auch schon in anderer Art erbracht worden ist.

Wäre das Isoconiin ein Gemenge von *in*- und *r*-Coniin, so müsste es vom letzteren $\frac{8.2}{13.8} = 59.4$ pCt. enthalten. Das Drehungsvermögen der benzoylirten Base, welche doch voraussichtlich ein gleiches Verhältniss von activer und inactiver Verbindung enthielte, würde dann nur 22.4 betragen können, also viel geringer sein, als es wirklich beobachtet wurde.

Von wesentlicher Bedeutung für die chemische Natur des Isoconiins war die Erledigung der Frage, ob andere mit dem Coniin ähnliche Basen einer gleichen Umwandlung fähig waren wie jenes. Hier sollen von solchen Versuchen nur diejenigen mitgetheilt werden, welche ein positives Resultat ergaben. Dies war bei dem α -Pipicolin der Fall, dessen Spaltung in optisch active Modificationen mir schon früher gelungen war¹⁾.

Ich habe diesen Versuch jetzt in grossem Maassstab wiederholt und dabei das zur Verwendung gekommene Picolin durch das Quecksilbersalz gereinigt. Da hat es sich denn sehr bald herausgestellt, dass ich früher nur eine sehr unvollständige Spaltung ausgeführt hatte, und dass die Darstellung von reinem *r*-Pipicolin einen grossen Aufwand an Zeit und Material verursacht. Es gelingt nämlich nur, wenn man das zunächst erhaltene Tartrat so oft umkrystallisirt, bis es selbst bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt von 65° zeigt. Bei weiterem Umkrystallisiren ändert sich dann weder der Schmelzpunkt noch das Drehungsvermögen. Die Base zeigt einen Drehungswinkel von 31.2° und daraus berechnet sich das Drehungsvermögen zu

$$\alpha_D = 36.9^\circ.$$

Wird das Chlorhydrat dieser Base mit Zinkstaub destillirt und das Product durch Verwandlung in Chlorhydrat und Ausschütteln mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 1.

Aether von gebildetem Kohlenwasserstoff, dann aber durch Ueberführung in Nitrosamin von etwa entstandenem α -Picolin getrennt, so lässt sich aus dem Nitrosamin eine Base gewinnen, welche genau die Zusammensetzung des Pipecolins zeigt, wie durch folgende Analyse bewiesen wird:

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N$.

Procente: C 72.72, H 13.13;

Gef. » » 72.63, » 13.20.

Diese Base enthält aber neben regenerirtem α - r -Pipecolin eine schwächer drehende Base, da ihr Drehungsvermögen zu 33.29° bestimmt wurde. Ich glaube diese Verminderung des Drehungsvermögens durch die Bildung einer dem Isoconiin entsprechenden Isoverbindung erklären zu sollen.

Die Versuche, letztere zu isoliren, sind vorläufig noch nicht gelungen, doch habe ich durch Darstellung der Platindoppelsalze zeigen können, dass bei der Destillation mit Zinkstaub das α - r -Pipecolin zum Theil in eine isomere Base übergeht. Während nämlich das α - r -Pipecolinplatin bei 193° schmilzt und 14.6 Th. desselben von 100 Th. Wasser bei 19° gelöst werden, liegt der Schmelzpunkt des veränderten Platindoppelsalzes bei 203° , und es lösen sich davon in 100 Th. Wasser bei 19° 17.2 Th. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse controllirt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 32.03.

Gef. » » 31.81.

Auch in diesem Fall wurde versucht, durch Bestimmung des Drehungsvermögens der Benzoylverbindungen des r -Pipecolins und der durch Destillation mit Zinkstaub veränderten Base und Vergleichung derselben mit dem Drehungsvermögen der angewandten Basen eine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob die Verringerung des Drehungsvermögens etwa durch gebildete inactive Base veranlasst sei. Allein dieser Nachweis kann nicht als gelungen angesehen werden. Denn wenn auch die erhaltenen Zahlen:

$\alpha_D = 35,30$ für Benzoyl- r -pipecolin,

$\alpha_D = 33,35$ » Benzoyl- r -isopipecolin,

gegen jenen Einwand sprechen, so sind erstens die Differenzen zu klein und zweitens die erhaltenen Zahlen zu sehr mit Fehlern behaftet, um als beweisend gelten zu können. Es sind nämlich diese Benzoylverbindungen schön krystallisirende, bei 70 — 71° schmelzende Körper, deren Drehungsvermögen nur aus Beobachtungen an Lösungen berechnet werden kann. Und trotz der grossen Sorgfalt, die auf diese verwendet wurden, haben dieselben nicht zu einwurfsfreien Resultaten geführt.

Immerhin darf hier daran erinnert werden, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich bei der Destillation des r -Pipecolinchlorhydrats

mit Zinkstaub in-Pipecolin gebildet habe, nach den bei dem Coniin ausgeführten Versuchen nur sehr gering erscheint.

Was nun schliesslich die Erklärung der hier mitgetheilten That- sachen betrifft, so glaube ich im Vorhergehenden schon genügend dar- auf hingewiesen zu haben, dass es sich nicht um Structurverschieden- heit handeln kann, und dass räumliche Vorstellungen zu Hülfe genom- men werden müssen.

Den folgenden Erklärungsversuch gebe ich in Form einer Hypo- these, die mir aber wahrscheinlich erscheint, weil sie den beobachteten That- sachen genügend Rechnung trägt. Doch bedarf sie noch weiterer Bestätigung. Es soll nämlich angenommen werden, dass in dem Piperidin und ähnlichen ringförmigen Gebilden die Valenzen des Stickstoffs nicht in einer Ebene liegen, so dass schon bei den Mono- substitutionsproducten des Piperidins durch die Lage der dritten, nicht dem Ring angehörenden Valenz des Stickstoffs, die ich der Kürze wegen die räumliche Valenz desselben nennen will, Asymmetrie und optische Activität hervorgerufen bezw. verändert werden kann.

Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse, wenn man an- nimmt, dass die den Ring bildenden Atome und die dazu nöthigen Valenzen in einer Ebene liegen, welche man die Ebene des Ringes nennen kann. Es werden dann die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppen auf zwei verschiedenen Seiten der Ringebene zu liegen kommen, welche eben dadurch verschieden sind, dass einer der 2 α -Kohlenstoff- atome ein Alkyl enthält. Es wird nun die räumliche Valenz des Stickstoffs entweder auf derselben Seite mit dem Alkyl oder auf der entgegengesetzten Seite zu liegen kommen, d. h. man wird auch hier, wenn man sich der von Baeyer eingeführten Nomenclatur bedient, von Cis- und von Trans-Verbindungen sprechen können. Diese Ge- danken lassen sich an Modellen sehr leicht veranschaulichen. Man kann sie aber auch durch schematische Zeichnungen verständlich machen. Bei den folgenden Zeichnungen ist angenommen, der Ring sei an einer Stelle aufgeschnitten und auf die Ebene des Papiers projicirt. Es ist ferner die durchaus willkürliche Annahme gemacht, dass die schon länger bekannten Rechts- und Linksverbindungen der

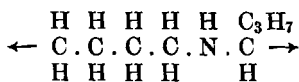


Fig. 1.

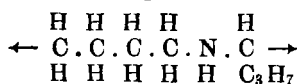


Fig. 2.

Cisreihe angehören. Dann stellt Fig. 1 das Rechts-Coniin und Fig. 2 das Links-Coniin dar. Die optische Activität der beiden Verbin-

dungen werde durch die Summe der Wirkungen erklärt, welche der asymmetrische Kohlenstoff C* und der asymmetrische Stickstoff hervorrufen.

Die von mir entdeckten und hier beschriebenen Iso-Verbindungen entstehen nun meiner Ansicht nach dadurch, dass die Cis-Stellung in eine Trans-Stellung übergeht, so dass Fig. 3 und Fig. 4 die Anschauung für *r*- und *l*-Isoconiin verdeutlichen. Das geringere Drehungsvermögen dieser Verbindungen erklärt sich dadurch, dass jetzt die Wirkungen der asymmetrischen Atome entgegengesetzt sind, und daher das beobachtete Drehungsvermögen als Differenz derselben erscheint.

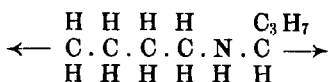


Fig. 3.

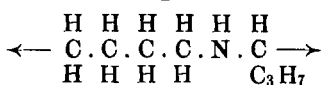


Fig. 4.

Soweit besteht also vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Dasselbe gilt auch, wenn ich jetzt auf die Versuche mit den racemischen Verbindungen eingehe. Das inactive Coniin muss als eine Verbindung von *r*- und *l*-Coniin angesehen werden. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird daraus die racemische Isoverbindung entstehen, die als eine Aneinanderlagerung der Spiegelbilder Fig. 3 und 4 aufgefasst werden muss. Und dafür sprechen auch die oben mitgetheilten Versuche. Wenigstens habe ich zeigen können, dass das inactive Coniin bei der Reaction verändert wird, da es nach derselben nicht mehr wie vorher durch Weinsäure spaltbar ist, andererseits aber habe ich nachgewiesen, dass kein Isoconiin gebildet wird. Es bleiben übrigens dem Experimentator eine ganze Reihe von Aufgaben zu lösen, welche sich aus den vorgetragenen Anschauungen als näher oder entfernter liegende Folgerungen ergeben und von denen ich einige hier anführen will.

Die Ausdehnung der Versuche auf die β -Reihe des Piperidins und die Homologen des Hydrochinolins erscheint sehr nahe liegend, doch haben sich bei dem β -Pipecolin unerwartete Schwierigkeiten ergeben. Die Versuche, welche von stud. Glatzel ausgeführt wurden, haben gezeigt, dass dasselbe sich durch Weinsäure, wenigstens in der früher vielfach angewendeten Weise nicht spalten lässt. Dagegen ist es mir sehr leicht gelungen, aus dem α -Tetrahydrochinaldin eine stark rechtsdrehende Base abzuschneiden, so dass hier der Umwandlung in eine Isoverbindung nichts im Wege steht. Die γ -Derivate des Piperidins, welche nach der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie keine Raumisomerie gestatten sollten, müssen nach der hier vor-

getragenen Anschauung in zwei Formen existiren, die sich vielleicht zu einer dritten vereinigen können, und welche alle drei optisch inactiv sein müssen. Die betreffenden Versuche sind eben erst begonnen. Die ringförmigen Gebilde mit 2 Stickstoffatomen, wie das von Abel und mir entdeckte Piperazin, ferner die Dipiperidyle und viele ähnliche Körper müssen in zwei isomeren Formen auftreten können u. s. w.

Die wichtigste Folgerung aber, welche leider mir zu bestätigen noch nicht gelungen ist, würde in der Auffindung spaltbarer activer Stickstoffverbindungen bestehen, welche keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten.

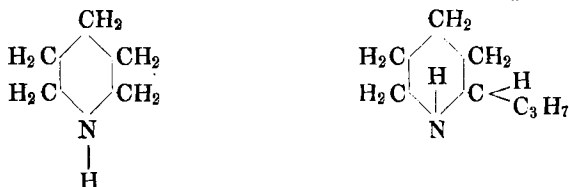
Nach dieser Richtung sind schon Versuche mit negativem Erfolge von anderen Forschern ausgeführt worden. Von diesen seien hier namentlich die von Krafft¹⁾ und die von Le Bel²⁾ angeführt.

Ich selbst habe bei drei solchen Körpern eine Spaltung durch Weinsäure versucht, nämlich bei dem Methylanilin, bei dem Tetrahydrochinolin und bei dem von Dr. Wolfenstein in meinem Institut kürzlich entdeckten und mir freundlichst zu diesem Zweck überlassenen Tetrahydropyridin. Bei allen diesen Verbindungen erhielt ich krystallisirte Bitartrate. Als ich dieselben aber von der Mutterlauge absaugte und zerlegte, erwiesen sich die darin enthaltenen Basen als vollständig optisch inactiv.

Man könnte versucht sein, nach diesen rein negativen Versuchen der oben aufgestellten Hypothese eines asymmetrischen Stickstoffs mit optisch activen Eigenschaften nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit zuzusprechen, und nach einer anderen Erklärung für die Existenz des Isoconiins zu suchen.

Eine solche lässt sich auch finden, wie ich hier zeigen will.

Selbst wenn die drei Valenzen des Stickstoffs mit dem Atom in einer Ebene liegen, der Ringebene, so bleiben für die dritte nicht dem Ring angehörende Valenz des Stickstoffs zwei Lagen übrig. Bei der einen steht sie ausserhalb des Ringes, bei der andern innerhalb, so dass dem Coniin und dem Isoconiin die beiden folgenden Formeln



entsprechen würden. Das verschiedene Drehungsvermögen der beiden Verbindungen findet auch hier eine Erklärung, da der optische Schwerpunkt der beiden Moleküle offenbar nicht die gleiche Lage hat.

¹⁾ Comptes rendus 112, 11.

²⁾ Diese Berichte 23, 2780.

Die Entscheidung zwischen beiden Hypothesen wird durch die Thatsachen erfolgen, da die Consequenzen aus den beiden Vorstellungen sehr verschieden sind. So fordert die letztere die Auffindung einer Isomeren des Piperidins und von zwei Isomeren des Piperazins, während die erstere nur ein einziges Piperidin und nur zwei Piperazine voraussieht. Ganz neuerdings hat nun Wolff (diese Berichte 26, 721) die Existenz von drei stereoisomeren Tetramethylpiperazinen wahrscheinlich gemacht, wodurch die zweite Hypothese, die mir aus mehreren Gründen zunächst weniger plausibel erschien, eine unerwartete Bestätigung erhält.

Andererseits darf hervorgehoben werden, dass die negativen Resultate bei den Versuchen zur Spaltung der oben erwähnten Stickstoffverbindungen ohne asymmetrischen Kohlenstoff nicht so sehr ins Gewicht fallen, da dasselbe doch auch bei sehr vielen Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff der Fall ist. —

Schliesslich gestatte ich mir, meinen Assistenten cand. Matzdorff und Dr. Karau, die mich bei den oben beschriebenen Versuchen aufs Beste unterstützten, meinen Dank auszusprechen.

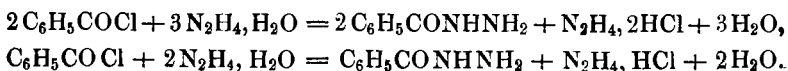
168. R. v. Rothenburg: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf organische Halogenverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 30. März.)

Durch eine frühere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Chloressigester¹⁾ auf Hydrazinhydrat hatte sich ergeben, dass in besagtem Falle Hydrazinhydrat nicht, wie zu erwarten, analog dem Ammoniak reagirt, indem nur Diammoniummonochlorid isolirt werden konnte, und im Laufe der Reaction sich deutliche Stickstoffentwicklung zeigte.

Dagegen erhielt ich beim Behandeln von Benzoylchlorid mit Hydrazinhydrat²⁾ Resultate, die vollkommene Analogie mit dem Ammoniak zeigen. Die Reaction ist eine sehr energische und verläuft je nach den verwandten Mengenverhältnissen im Sinne folgender Gleichungen:



¹⁾ G. Schöfer, Dissertation. Kiel 1892.

²⁾ Vergl. auch Th. Curtius, diese Berichte 26, 403.