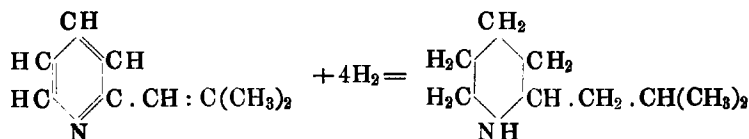


184. Fr. Jacobi und C. Stoehr: Ueber ein Homoconiin
(α -Isobutylpiperidin).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. April.)

Das Coniin vermag neun isomere Methylderivate, $C_9H_{19}N$, zu bilden, je nachdem die Methylgruppe eintritt an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Pyridinkern oder in die Seitenkette. Acht dieser Isomeren müssen gleich dem Coniin secundäre Basen sein, das neunte, das am Stickstoff methylirte Coniin dagegen stellt eine tertiäre Base vor und unterscheidet sich dadurch wesentlich von allen übrigen Isomeren. Bis jetzt war nur dieses letztere, das ν -Methylconiin, bekannt; es kann seiner Natur nach nicht zu den eigentlichen Homologen der Schierlingsbase gerechnet werden. Ein solches aber wurde erhalten aus dem α -Isobutylenpyridin, $C_9H_{11}N$, dem Condensationsproduct von α -Methylpyridin und Aceton, über welches der eine von uns¹⁾ bereits früher Mittheilung gemacht hat. Behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium, so entsteht ziemlich quantitativ die secundäre Piperidinbase:



Zur Reinigung lässt man das Reductionsproduct durch die Nitrosoverbindung hindurchgehen, indem man dasselbe in Form seines Chlorhydrates mit Natriumnitrit behandelt. Es bildet sich so das Nitrosamin als gelbrothes, in Wasser schwer lösliches Oel, welches in einem Strome trockner, gasförmiger Salzsäure zerlegt, in die Piperidinbase zurückverwandelt wird. Zweckmässiger, weil mit weniger Verlust verknüpft ist die Reinigung mittels des jodwasserstoffsäuren Salzes; das Jodhydrat des Homoconiins ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Die reine Base stellt eine farblose, wasserklare, dem natürlichen Coniin zum Verwechseln ähnlich riechende Flüssigkeit dar, die auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser genau das gleiche Verhalten zeigt wie das Coniin selbst. Ihr Siedepunkt dagegen liegt wesentlich höher, bei 181—182° (Quecksilbersäule ganz im Dampf). Das spec. Gewicht wurde gefunden = 0.8583 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Vergleicht man damit die betr. Constanten des isomeren ν -Methylconiin, so findet man, dass dem α -Isobutylpiperidin der höhere Siedepunkt, sowie auch ein höheres spec.

¹⁾ C. Stoehr, Journ. für prakt. Chem. 42, 424.

Gewicht zukommt. Der Siedepunkt des ν -Methylconiins liegt nämlich bei 177° (corr.), sein spec. Gewicht = 0.8509 bei 0° , bezogen auf Wasser von 4° .¹⁾

Analyse: Ber. für $C_9H_{19}N$.

Procente: C 76.59, H 13.47.

Gef. » » 76.21, » 13.86.

Das Homoconiin löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist mit Wasserdämpfen ebenso leicht flüchtig wie das Coniin.

Es ist eine kräftige, einsäurige Base, die meist schön krystallisirende Salze und Doppelsalze liefert.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{19}N \cdot HCl$, ist in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in Alkohol, dagegen wenig löslich in Aether. In Benzol löst es sich beim Kochen und krystallisirt beim Abkühlen in zarten, farblosen Nadeln aus, welche bei $194-95^{\circ}$ ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.95.

Gef. » » 19.77.

Das Platinsalz, $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus concentrirteren Lösungen in feinen Nadelchen, aus verdünnteren in tafelförmigen, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche von der Luft verwittern, demnach Krystallwasser enthalten. Wasserfrei schmilzt das Salz bei $186-87^{\circ}$ unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: Pt 28.13.

Gef. » » 27.89.

Das Jodhydrat, $C_9H_{19}N \cdot HJ$, des Homoconiins zeichnet sich aus durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es in langen, farblosen, glänzenden Nadeln oder Prismen, die auch in absol. Alkohol leicht sich lösen und bei $208-209^{\circ}$ schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 47.21.

Gef. » » 46.93.

Das Jodcadmiumsalz, $(C_9H_{19}N \cdot HJ)_2CdJ_2$, zeigt analoge Zusammensetzung wie das betr. Coniinsalz und scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt indess rasch krystallinisch, ein Verhalten, welches vielen dieser Jodcadmiumsalze eigenthümlich ist. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man je nach Concentration der Lösung mehrere Centimeter lange, prismatische Nadeln oder schön ausgebildete, lebhaft glänzende Prismen, welche dem monosymmetrischen Systeme angehören. Sie schmelzen bei $131-32^{\circ}$ ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit. Auch in Alkohol löst sich das Salz leicht.

Analyse Ber. Procente: J 56.19.

Gef. » » 56.39.

¹⁾ A. Falck, Privatmittheilung.

Das Homoconiin besitzt gleich dem Coniin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, kann also in zwei optisch active Isomere gespalten werden; in obiger Base liegt demnach die racemische Form vor.

Wendet man andere Reductionsmittel an als Natrium und Alkohol, so werden nur geringe Mengen dieses Hexahydroproductes gebildet. Zinn und Salzsäure lassen den grössten Theil der Pyridinbase unverändert, ein beträchtlicher Theil wird zerstört, reducirt bis zum Ammoniak. Merkwürdig ist das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. Mit Hülfe der reducirenden Eigenschaften dieser Säure sollte das Isobutylpyridin, $C_9H_{11}N$, übergeführt werden in das Isobutylpyridin, $C_9H_{13}N$, die Reduction also auf die Seitenkette beschränkt bleiben. Doch auch hier liessen sich keine günstigen Resultate erzielen. Es entstand wohl etwas der gewünschten Base, das meiste aber blieb unverändert oder wurde anderweitig zersetzt. So trat Jodmethyl auf, wodurch jedenfalls ein Theil der tertiären Base in ein Ammoniumjodid übergeführt wurde.

Hierüber, über die physiologischen Wirkungen dieses Methylconiins, sowie ferner über das Codensationsproduct von α -Methylpyridin und Acetophenon soll demnächst ausführlichere Mittheilung an anderer Stelle erfolgen.

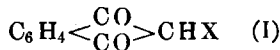
Kiel, im April 1893.

185. S. Gabriel und Albert Neumann: Umlagerung von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens.

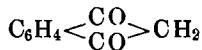
[Aus dem I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium]

(Vorgetragen von Herrn S. Gabriel).

Die Verbindungen, welche aus Phtalsäureanhydrid durch Condensation mit Essigsäureanhydrid und anderen Säureanhydriden resp. Säurehydraten hervorgehen¹⁾, sind ursprünglich



(X = CO_2H , C_6H_5 etc.) formulirt, mithin als Abkömmlinge des später von W. Wislicenus²⁾ entdeckten $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens



betrachtet worden.

¹⁾ S. Gabriel und A. Michael, Diese Berichte 10, 391, 1551, 2199; 11, 1007.

²⁾ Diese Berichte 20, 593; Ann. d. Chem. 246, 347, (Diese Berichte 21, Ref. 642).