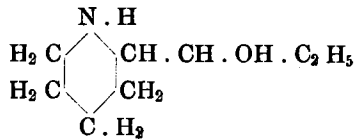


sprechen. Nach der Bildung dieser beiden Verbindungen aus ein und demselben Keton, sowie auf Grund der fast völligen Identität in den Eigenschaften dürften hier zwei physikalische Isomere der Formel



vorliegen, deren zwei asymmetrische Kohlenstoffatome bei im Uebrigen unsymmetrischer Anlagerung 4 Isomere und dabei zwei racemische Formen voraussehen lassen. Bei der Umwandlung in Coniin schwindet ein asymmetrischer Kohlenstoff und die Fälle reduciren sich auf die beiden *r*- und *l*-Isomeren und ein Racemat.

Von beiden Aethyl-Piperylalkinen werden ungefähr gleiche Mengen erhalten.

Die Chlorhydrate und Bromhydrate beider Verbindungen, desgleichen die Platinsalze unterscheiden sich nicht von einander. Das Golddoppelsalz des leichter schmelzenden Alkins bildet ebenfalls gut krystallisirende Prismen, die unter heissem Wasser schmelzen, dann sich auflösen, in kaltem Wasser nur schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde wiederholt zu 135—136° gefunden, also 3° niedriger als bei dem Goldsalz der anderen Base. Desgleichen ergab sich bisher ein kleiner Unterschied bei dem Cadmiumjodid-Doppelsalz, welches bei der leicht schmelzbaren Verbindung als braungelbes Oel resultirte, das erst nach mehreren Tagen geringe krystallinische Ausscheidungen zeigte, während das des höher schmelzenden Alkins ziemlich rasch zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt, die leicht umkrystallisirt werden kann.

Karlsruhe, Chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

337. C. Engler und A. Kronstein: Ueber Conhydrin und Pseudoconhydrin.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die nach der vorstehenden Mittheilung gemachte Beobachtung, dass das Pseudoconhydrin bei der Umwandlung in das Goldsalz des Conhydrins übergeht, veranlasste uns, die Eigenschaften des Pseudoconhydrins in Rücksicht auf diesen Umwandlungsprocess etwas genauer zu studiren; insbesondere zu untersuchen, ob die Umwandlung auch auf anderem Wege möglich sei.

Schon bei früheren Versuchen der Reindarstellung des Pseudoconhydrins hatten wir in der Mutterlauge wiederholt einen niedriger

schmelzenden Körper wahrgenommen, dessen Darstellung mit constantem Schmelzpunkt uns jedoch nicht gelingen wollte. In besonders reichlicher Menge schien uns diese niedrig schmelzende Substanz in einem Präparat, welches von der chemischen Fabrik E. Merck ausdrücklich als nicht völlig gereinigtes Pseudoconhydrin geliefert wurde, enthalten zu sein. Das Präparat schmolz zwischen 80—98° C., bei 8tägigem Stehen im Exsiccator ging jedoch der Schmelzpunkt auf 100—102° C., desgleichen durch Umlösen und Krystallisiren aus Toluol und nachfolgender Sublimation auf 100—102° C. Dagegen blieb der Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren aus wenig kochendem Ligroin unverändert bei 80—98° C.

Wir machten nun aber die weitere nicht uninteressante Wahrnehmung, dass man reines bei 101—102° C. schmelzendes Pseudoconhydrin in einem Ueberschusse von kochendem Ligroin löst und zum Filtrat Aether zufügt, aus dieser Lösung langsam grosse durchsichtige Blätter auskrystallisiren, die sich schon durch ihren äusseren Habitus von dem Pseudoconhydrin erhetlich unterscheiden. Wir wollen diese Blättchen der Einfachheit halber *b*-Pseudoconhydrin nennen im Gegensatz zu dem *a*-Pseudoconhydrin, womit wir die von Ladenburg entdeckte Base bezeichnen.

b-Pseudoconhydrin.

Dasselbe bildet dünne, farblose, durchsichtige Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 52 und 69° C., er ist für alle Blättchen gleich, gleichgültig aus welchen Lösungsmitteln sie auskrystallisirt sind. Bei 52° beginnen die Blättchen zu erweichen, fliessen allmählich an die Glaswand und sind erst bei 69° C. vollkommen geschmolzen. Verschiedene Versuche, Blättchen von glattem Schmelzpunkte zu erzielen, schlugen fehl. Sämmtliche Blättchen schliessen, mikroskopisch betrachtet, kleine Tröpfchen des Lösungsmittels ein, aus dem sie auskrystallisirt sind. Die Versuche der Befreiung von diesen mechanischen Einschlüssen schlugen fehl, da mit der Entfernung derselben auch die Substanz theilweise in die höher schmelzende Modification übergegangen war.

Dass hierbei jedoch nicht eine blosse Krystallanlagerung des Lösungsmittels an Pseudoconhydrin vorliegt, geht aus unserer wiederholt gemachten Beobachtung hervor, dass genau dieselben Blättchen vom Schmelzpunkt 52—69° C. sich auch beim Umkrystallisiren des *a*-Pseudoconhydrins in Essigäther, in Benzol, Toluol und Chloroform bilden. Hierdurch ist auch ausgeschlossen, dass der niedrige Schmelzpunkt und das nur allmähliche Schmelzen nur durch mikroskopische Einschlüsse des Lösungsmittels bedingt sein könnte.

Bringt man die Blättchen in einen Exsiccator mit Chlorcalcium, so bemerkt man schon nach Verlauf einer Stunde, dass die Blättchen

von kleinen, schneeweissen Pünktchen bedeckt sind, die sich unter dem Mikroskop als Häufchen feiner Krystallnadeln zu erkennen geben. Bei weiterem Stehen im Exsiccator vergrössern sich diese Pünktchen allmählich, bis nach Verlauf von 2 Tagen die einzelnen Blättchen vollständig umlagert sind. Der Schmelzpunkt ist dann $101\text{--}102^{\circ}\text{C}$. Auch durch Erhitzen im Schmelzröhrchen gehen die Blättchen allmählich in die höher schmelzende Modification über. Erhitzt man auf 100° , so erstarrt die Substanz beim Erkalten bei 75°C . und schmilzt darauf zwischen 80 und 90°C .; auf 200° erhitzt, erstarrt sie bei 75° und schmilzt darauf wieder bei $100\text{--}102^{\circ}\text{C}$. Unterwirft man die Blättchen, die aus Ligroïn auskrystallisirt sind, der Sublimation, so verdampft zuerst die Spur eingeschlossenes Ligroïns, dann sublimiren feine Nadeln an, die bei $101\text{--}102^{\circ}\text{C}$. schmelzen. Der geschmolzene Rückstand der Sublimation schmilzt ebenfalls zwischen $101\text{--}102^{\circ}\text{C}$.

Auch durch Lösungsmittel kann das *b*-Pseudoconhydrin in die höher schmelzende Modification übergeführt werden: Blättchen, die in wenig heissem Ligroïn gelöst sind, fallen beim Erkalten als voluminöser Krystallbrei (Nadeln) aus; Schmelzpunkt $80\text{--}98^{\circ}$. Löst man Blättchen in Aether und verdampft den Aether bei gelinder Wärme rasch, so hinterbleiben nadelförmige Krystalle, die zwischen $101\text{--}102^{\circ}\text{C}$. schmelzen. Blättchen in Chloroform gelöst, das Chloroform verdampft und der Rückstand auf dem Thonteller bei gelinder Wärme 2 Tage getrocknet, schmilzt zwischen $101\text{--}102^{\circ}\text{C}$.

Der um die Entwicklung der Krystalloptik hochverdiente Hr. Prof. Dr. O. Lehmann hatte die grosse Freundlichkeit, den Uebergang des *b*-Pseudoconhydrins in das *a*-Pseudoconhydrin mikrokrystallographisch zu prüfen und kam dabei zu den folgenden in Bezug auf die Isomeriemöglichkeiten der Conhydrinkörper sehr interessanten Ergebnissen.

Erwärmt man die durchsichtigen Blättchen des *b*-Pseudoconhydrins auf dem Objectträger vorsichtig, so wandeln sie sich, bevor sie schmelzen, in eine enantiotrope Modification (*c*-Pseudoconhydrin) um, die — sofern sie nicht überhitzt wurde — beim Erkalten in die ursprüngliche Modification zurückgeht. Bei raschem Erhitzen verdunsten die Blättchen und condensiren sich als Tröpfchen. Erwärmt man dagegen längere Zeit nur mässig, so gehen die Blättchen in eine Modification über, welche nach dem Erkalten sich nicht mehr zurückverwandelt und welche mit dem *a*-Pseudoconhydrin ($100\text{--}102^{\circ}\text{C}$.) identisch ist. Hierdurch erklärt sich auch das unconstante Schmelzen des *b*-Pseudoconhydrins. Auf dem gleichen Wege wurde auch mikrokrystallographisch der Uebergang der *a*-Modification in das *b*-Pseudoconhydrin durch Lösen in Essigäther bestätigt. Wir hatten die weitere Beobachtung gemacht, dass bei längerem Stehen der Blättchen aus diesen langhaarige Krystalle herauswachsen, deren Bildung man

übrigens auch bei gewöhnlichem Pseudoconhydrin, sofern dieses nicht besonders gereinigt ist, beobachten kann. Diese haarförmigen Kryställchen sublimiren ohne zu schmelzen und das Sublimationsproduct schmilzt bei $101-102^{\circ}$ C. und ist identisch mit dem α -Pseudoconhydrin. Wahrscheinlich liegt in jenen haarförmigen Kryställchen eine vierte Modification vor, wenigstens stimmen die Eigenschaften derselben mit keinem der drei anderen Pseudoconhydrine überein.

Eine andere Umwandlung geht vor sich, wenn α -Pseudoconhydrin (Siedepunkt $101-102^{\circ}$ C.) in viel Ligoïn mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht wird, wobei nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zwei verschiedene Substanzen sich ausscheiden: die eine in Form von Blättern, die identisch sind mit b -Pseudoconhydrin, während die andere in Warzen krystallisirend, sich nach Abtrennung von ersteren als Conhydrin vom Schmelzpunkt 118° erwies. Diese Scheidung von α -Pseudoconhydrin in b -Pseudoconhydrin und in Conhydrin bewirkt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man die gekochte Ligoïnlösung filtrirt, mit Aether versetzt und stehen lässt, wobei sich sehr bald krystallinische Körner von Conhydrin ausscheiden, während man das b -Pseudoconhydrin beim Verdunsten der Mutterlauge sofort rein erhält. Da das b -Pseudoconhydrin, wie oben bemerkt, unter gewissen Umständen in seinen Lösungen sich auch in die α -Modification umwandelt, so war vorauszusehen, dass auch die directe theilweise Ueberführung jener ersten Modification (Blättchen) in Conhydrin gelingen müsse. In der That, wenn man eine Lösung des b -Pseudoconhydrins in viel Ligoïn mehrere Stunden kocht und mit Aether versetzt, so erhält man beim Erkalten zuerst Nadeln des α -Pseudoconhydrins ($101-102^{\circ}$ C.), darauf aus der Mutterlauge Conhydrin (118° C) und zuletzt als Rest b -Pseudoconhydrin (Blättchen). Man kann auf diese Weise die labilen Modificationen vollständig in die stabile Modification des Conhydrins überführen.

Das aus dem Pseudoconhydrin erhaltene Conhydrin wurde von Hrn. Prof. O. Lehmann auch mikrokrytallographisch durch Ineinanderkrystallisiren als identisch mit dem gewöhnlichem Conhydrin (118° C.), welches aus der Chem. Fabrik Merck bezogen war, nachgewiesen.

Alle Versuche, Conhydrin durch Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln in eine der isomeren Modificationen zurückzuverwandeln, hatten ein negatives Ergebniss. Wir bemerken hierbei vorläufig, dass bei zweistündigem Erhitzen des Conhydrins mit Essigäther im zugeschmolzenen Rohr auf 200° ein hellgelbes, klares, nicht erstarrendes Oel erhalten wird, dessen Untersuchung wir uns vorbehalten.

Die oben beschriebenen Versuche zur Umwandlung des natürlichen Conhydrins wurden auch auf die synthetischen Alkinbasen

(α -Aethylpiperylalkine)¹⁾ ausgedehnt. Dabei verhalten sie sich jedoch als vollkommen stabil, womit ihre Verschiedenheit von Pseudoconhydrin eine weitere Bestätigung erhalten hat.

Aus den vorstehenden Untersuchungen glauben wir folgende Schlüsse ziehen zu können:

Da von den drei möglichen structurisomeren Alkinen des normalen Propylpiperidins, von denen zwei von Ladenburg²⁾ ($C_5H_{10}NCH_2CH[OH]CH_3$ und $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$), das dritte im hiesigen Laboratorium³⁾ ($C_5H_{10}N \cdot CH[OH] \cdot CH_2 \cdot CH_3$), dargestellt wurden, keines mit Conhydrin oder Pseudoconhydrin identisch ist, so ist auch unwahrscheinlich, dass die Hydroxylgruppe, wie zur Zeit noch meistens angenommen wird, bei diesen Basen in der Seitenkette steht. Das Lupedidylalkin ist nach Ladenburg, die beiden α -Aethyl-Piperylalkine sind nach unseren Untersuchungen weder mit Conhydrin noch mit Pseudoconhydrin identisch, und da auch das eine von Ladenburg dargestellte α -Methyl-Pipecolylalkin weder mit Conhydrin noch mit Pseudoconhydrin identisch ist, so bleibt für diese beiden Basen nur noch die andere (racemische) Form des α -Methyl-Pipecolylalkins⁴⁾. Diese eine Formel für die Conhydrine erscheint uns jedoch unverträglich mit der grossen Zahl von isomeren Formen, welche wir für Conhydrin und Pseudoconhydrin nachgewiesen haben. Ausserdem glauben wir daraus, dass nach unseren Versuchen bei Behandlung mit Natrium und kochendem Alkohol weder das Conhydrin noch nach den Angaben Ladenburg's das Pseudoconhydrin Coniin geben, während es uns leicht gelang, unsere beiden α -Aethyl-piperylalkine, in welchen die Hydroxylgruppe zweifellos in der Seitenkette sich befindet, vermittelst desselben Reductionsmittels in Coniin überzuführen, den Schluss ziehen zu sollen, dass die Hydroxylgruppe in den Conhydrinen eine andere Stellung haben muss, als in den synthetisch dargestellten Alkinbasen.

Obgleich wir die Versuche nicht ausgeführt haben, glauben wir doch nicht daran zweifeln zu dürfen, dass auch α -Methylpipecolylalkin und Lupedidylalkin durch Reduction Coniin liefern.

Dass eine so gewaltsame Reaction nothwendig ist, wie die Behandlung des Conhydrins mit Jodwasserstoff bei 150° C., um diese Base zu Coniin zu reduciren, beweist, im Gegensatz zu der verhältnissmässig leicht auszuführenden Reduction unserer beiden Alkine zu Coniin, dass im Conhydrin die Hydroxylgruppe erheblich schwerer

1) Diese Berichte 24, 2531 und in vorstehender Abhandlung.

2) Diese Berichte 22, 2588.

3) Diese Berichte 24, 2533.

4) Wir nehmen dabei für α -Aethyl-Piperylalkin und für α -Methyl-Pipecolylalkin je 2 r und 2 l optischisomere, und für jedes Alkin also 2 r acemische Formen als möglich an; für das α -Lupedidylalkin nur eine r und eine l isomere Form und ein Racemat wie beim Coniin.

angreifbar ist, als wenn sie sich in der Seitenkette befinden würde, was mit der Annahme A. W. Hofmann's, wonach die Hydroxylgruppe im Kern steht, übereinstimmt.

Der Möglichkeit, die Conhydrine als Oxyisopropylpiperidin anzusehen, steht die nahe Beziehung derselben zu dem Coniin entgegen, welches notorisch ein Normalpropylpiperidin ist, so dass bei Ueberführung des Conhydrins in Coniin eine Atomwanderung stattfinden müsste. Erscheint eine solche unter dem Einfluss der energischen Reaction auch nicht als völlig ausgeschlossen, so macht doch das Verhalten der Hydroxylgruppe des Conhydrins bei der Reduction eine solche Annahme sehr unwahrscheinlich. Wir setzen unsere Versuche in dieser Richtung über das Conhydrin fort.

Karlsruhe. Chem. Laboratorium der technischen Hochschule.

338. C. Engler: Zur Kenntniss der Ester und Amide der Pyridincarbonensäuren.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die Mittheilung von Hans Meyer¹⁾ über die Darstellung des Esters und Amides der Picolinsäure veranlasst mich, die Resultate einiger Arbeiten zu veröffentlichen, welche im hiesigen Laboratorium auf meine Veranlassung ausgeführt worden sind. Diese Versuche waren in der Absicht unternommen, einen Vergleich des Verhaltens der Chinolinsäure mit der Phtalsäure durchzuführen und dabei zunächst zu constatiren, ob und inwieweit der Stickstoff des Pyridinringes auf den Charakter der Imidgruppe im Chinolinsäureimid von Einfluss sei. Bei der stark basischen Natur des Pyridins erschien es nicht ausgeschlossen, dass der negative Charakter des Imidwasserstoffes eine Einbusse erleide. Indem unsere ersten Versuche ergaben, dass bei den Reactionen zur Bildung des Imides aus der Dicarbonsäure sich immer α -Kohlendioxyd abspaltete und Nicotinsäurederivate gebildet wurden, gingen wir bei den weiteren Versuchen von dem Diamid der Chinolinsäure aus, bei welchem diese Abspaltung ausgeschlossen ist. Die Darstellung des Chinolinsäurediamides gelang leicht durch Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Ester. Bei Gelegenheit dieser Untersuchung lernten wir auch eine Reihe von Estern und Amiden der Chinolinsäure, sowie der Picolinsäure und Nicotinsäure kennen, die zwar an sich wenig Bedeutung besitzen, deren Kenntniss für bestimmte Zwecke aber doch erwünscht sein kann.

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 15. 164.