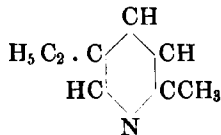


458. L. Levy und Richard Wolfenstein: Ueber stereoisomere Copellidine.

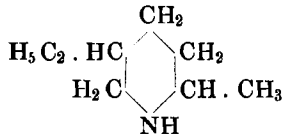
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August).

Das Aldehydcollidin:



verwandelt sich nach den Angaben von Dürkopf¹⁾ bei der Behandlung mittels der Ladenburg'schen Reductionsmethode in das Copellidin:



Zur vorliegenden Untersuchung waren ca. 200 g eines Collidins verwandt, das zu seiner völligen Reinheit²⁾ durch das Pikrinsalz geführt worden war. Siedepunkt des Collidins 176—178° Cels. bei 755 mm. Dieses Collidin wurde in das Copellidin übergeführt, die reducirte Base in das salzsaure Salz verwandelt und dieses so lange mit Aceton gewaschen, bis eine weisse glänzende Krystallmasse vom Schmelzpunkt 173° (Dürkopf 171°) zurückblieb. Die daraus erhaltene freie Base sott von 162—164° Cels. bei 757 mm; Dürkopf fand denselben Siedepunkt. Das bromwasserstoffsäure Salz schmolz bei 169° Cels. (Dürkopf 165°), das Goldsalz bei 105° Cels. (Dürkopf 104°). Dieses Copellidin war daher mit dem schon bekannten identisch.

Die Ausbeute betrug aber noch nicht 40 pCt. der theoretischen.

Es wurden deshalb die Reductionsbedingungen in verschiedenster Weise variirt — doch stets hinterblieb beim Reinigen des reducirten salzsauren Salzes mit Aceton die grössere Hälfte als eine syrupöse Masse. Auch als das zerfliessliche salzsaure Salz wieder in die freie Base zerlegt wurde und diese nochmals mit feinkörnigem Natrium und Amylalkohol behandelt wurde, erhielt man daraus nur wieder dasselbe syrupöse salzsaure Salz. Im Exsiccator erstarrt es zwar krystallinisch; an die Luft gebracht zerfliesst es aber sofort und ist in Aceton äusserst leicht löslich, im Gegensatz zu dem durchaus luft-

¹⁾ Dürkopf, Ann. d. Chem. 247, 90.

²⁾ Auerbach, diese Berichte 25, 3485; Hundsen, diese Berichte 28, 1759.

beständigen und in Aceton sehr schwierig löslichen salzsauren Salz des Copellidins.

Die aus dem syrupösen salzsauren Salz erhaltene freie Base sott von $160-165^{\circ}$ Cels.

☞ Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N$.

Procente: C 75.59, H 13.38.

Gef. » » 75.64, 75.33, 75.60, 76.13, • 13.3, 13.22, 13.14, 13.46.

Das bromwasserstoffsaurer Salz ist in Aceton bedeutend leichter löslich als das bromwasserstoffsaurer Copellidin.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N \cdot HBr$.

Procente: C 46.1, H 8.6.

Gef. » » 45.6, » 8.7.

Das Golddoppelsalz fällt im ersten Augenblick ölig aus, erstarrt aber sehr bald.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Procente: C 20.55, H 3.85.

Gef. » » 21.01, 20.80, » 4.01, 4.10.

Die Base erwies sich demnach in ihrer Zusammensetzung mit dem Copellidin identisch und nennen wir diese dem Copellidin stereoisomere Verbindung *Isocopellidin*.

Zur scharfen Charakterisirung, dass hier in der That stereoisomere Copellidine vorliegen, führten wir sowohl das Copellidin als auch das Isocopellidin in die optisch activen Modificationen über.

Copellidin (16 g) wurde mit der berechneten Menge Weinsäure (18.9 g) in concentrirt wässriger Lösung versetzt. Nach ca. 12stündigem Stehen hatten sich glänzende Krystalle (7 g) des Bitartrats vom Schmelzpunkt 58.5° Cels. abgeschieden, aus welchen die freie Base regenerirt von $162.2-162.5^{\circ}$ Cels. bei 759 mm sott. Der Geruch der Base war coniingleich. Spec. Gew. 0.8381.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N \cdot HCl$.

Procente: C 58.71, H 11.0.

Gef. » » 58.76, » 11.0.

Das specifische Drehungsvermögen der Base betrug:

$$[\alpha]_D = + 36.50^{\circ}.$$

Aus dem von den Krystallen abfiltrirten syrupösen weinsaurer Salz erhielt man die freie Base vom Siedepunkt $162-164^{\circ}$ Cels. Spec. Gew. 0.8386.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N \cdot HCl$.

Procente: C 58.71, H 11.0.

Gef. » » 58.9, » 11.3.

Das specifische Drehungsvermögen der Base betrug:

$$[\alpha]_D = - 7.91^{\circ}.$$

Das Isocopellidin (23.8 g) ergab mit Weinsäure (28 g) versetzt ebenfalls aus concentrirter wässriger Lösung ein schön krystallisirtes Bitartrat (1 g), vom Schmelzpunkt 61° Cels.

Die daraus erhaltene freie Base sott von 161.8—162° Cels. bei 758 mm. Ihr Geruch war coniingleich. Spec. Gew. 0.8445.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N$.

Procente: C 75.59, H 13.38, N 11.0.

Gef. » » 75.7, » 13.38, » 11.4.

Das spezifische Drehungsvermögen der Base betrug:

$$[\alpha]_D = -25.93^{\circ}.$$

Aus dem krystallisirten Bitartrat des Isocopellidins ergab sich also eine linksdrehende Base.

Die von dem auskrystallisirten Isocopellidinbitartrat abfiltrirte syrupöse Mutterlauge krystallisirte bei längerem Stehen auch fast völlig aus, sodass die Isolirung des entgegengesetzt optischen Isocopellidins Schwierigkeiten machte. Man erhielt schliesslich eine Fraction des Bitartrats, aus der die Base regenerirt von 162—164° Cels. sott. Spec. Gew. 0.8464.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N$.

Procente: C 75.59, H 13.38.

Gef. » » 75.9, » 13.32.

Specificsches Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = -4.20^{\circ}.$$

Es bleibt fernerem Spaltungsversuchen vorbehalten, diese letzte Base in optisch reinerem rechtsdrehenden Zustande abzuschneiden¹⁾.

Zum Vergleich stellen wir die bisher gefundenen Schmelzpunkte der sechs verschiedenen stereoisomeren Copellidine im Folgenden zusammen:

	Copellidin Inactiv c.	Isocopellidin Inactiv c.	Rechts-Copellidin c.	Links-Copellidin c.	Links-Isocopellidin c.	Rechts-? Iso-copellidin c.
Salzsaures Salz	173°	Zerfliesslich	215°	170—171°	Zerfliesslich	Zerfliesslich
Bromwasserstoffsaures Salz	169°	108—114°	211°	170°	113—115°	95—105°
Golddoppelsalz	105°	75—85°	89°	104°	115°	72—85°
Bitartrat			59—59.5°	Syrup	61—62°	Syrup

Die Discussion über die Ursache der Stereoisomerie in diesen beiden Copellidinen wird an anderer Stelle ausführlich erfolgen.

¹⁾ Es liegt in der Art der Trennung des Isocopellidins vom Copellidin, dass das Isocopellidin noch geringe Mengen Copellidin enthalten kann. Bei der optischen Spaltung des Isocopellidins sammelt sich nun die ganze Menge des linksdrehenden syrupösen Copellidinbitartrats in der syrupösen Fraction des Isocopellidinbitartrats an und giebt somit ebenfalls zu einer Linksdrehung Veranlassung, während eigentlich aus dem syrupösen Isocopellidinbitartrat eine rechtsdrehende Base zu erwarten wäre.

Hier sei nur bemerkt, dass wir vorläufig die Bildung der stereochemisch verschiedenen Copellidine auf die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome im Copellidin zurückführen.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule. Berlin.

454. L. Levy: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Copellidin.

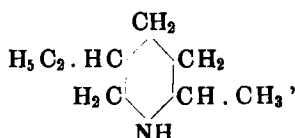
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen wirkt Wasserstoff-superoxyd auf hexahydrirte Pyridinbasen so ein, dass unter Sprengung des Piperidinringes sich Amidoaldehyde bilden ¹⁾. Diese Versuche erstreckten sich aber ausser auf das Piperidin selber nur auf monosubstituirte Piperidine. Sollte die Reaction indess allgemeine Gültigkeit haben, so mussten auch polysubstituirte Piperidinderivate in derselben Richtung aufgespalten werden.

Das Experiment bestätigte diese Vermuthung.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Wolfenstein wählte ich zu diesem Versuche das Copellidin:



welches nach der in vorbergehender Abhandlung angegebenen Weise dargestellt worden war.

Es wurden 11 g Copellidin mit 120 g dreiprocentigen Wasserstoff-superoxyds, derselben Menge Wasser und der zur Lösung des Copellidins nöthigen Quantität Aceton versetzt. Nach 10 tägigem ruhigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Aus dem Reaktionsgemisch liess sich dann der gebildete Amidoaldehyd durch Wasserdampf abtreiben. Derselbe ging bei 10 mm Druck von 111—113° C. als ein syrupöses Oel über. Ausbeute 3 g Analysensubstanz.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$.

Procente: C 67.1, H 11.8, N 9.79.

Gef. • » 67.5, » 11.7, » 9.55.

¹⁾ Wolfenstein, diese Berichte 25, 2777; 26, 2991; 28, 1459.