

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_2O$ .

Procente: C 77.92, H 7.79, N 9.09.

Gef. » » 77.73, » 8.02, » 9.05.

Die Ausbeute an krystallisirtem Desoxyconchinin betrug etwa 55 pCt. vom Conchinchlorid.

Von den Salzen krystallisiren aus verdünnter heisser Salzsäure namentlich gut das Hydrochloraurat in gelben Blättern und die Chlorzinkdoppelverbindung in federfahnartig gestreiften Aggregaten.

Stark verdünnte Lösungen von Desoxyconchinin in Alkohol oder in Weinsäure zeigen eine intensive, schön violettblaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung ist stark rechtsdrehend, ebenso wie die des Conchinens.

Hrn. Karl Bernhart sage ich besten Dank für seine energische und erfolgreiche Unterstützung.

### 613. Wilhelm Koenigs: Ueber einige Dicarbonsäuren von Piperidinbasen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. December.)

Der Chinaalkaloide zerfallen bei Oxydation mit schwefelsaurer Chromsäure in  $\gamma$ -Carbonsäuren des Chinolins resp. *p*-Methoxychinolins (Cinchonin- und Chininsäure) einerseits und in Merochinen,  $C_9H_{15}NO_2$  ( $C_8H_{14}N \cdot CO_2H$ ), andererseits, welches zum Theil weiter oxydirt wird zur Cincholoiponsäure,  $C_8H_{13}NO_4[C_6H_{11}N(CO_2H)_2]$ , von Skraup. Für die Beurtheilung der Structur der Chinabasen ist die Aufklärung der Constitution der Cincholoiponsäure von ähnlicher Wichtigkeit wie die der Tropinsäure für die Erkenntniss des Atropins und Cocains.

Die Tropinsäure,  $C_8H_9N(CH_3)(CO_2H)_2$ , sowohl wie die mit ihr isomere Cincholoiponsäure sind von ihren Entdeckern Merling und Skraup als Dicarbonsäuren von Piperidinbasen angesprochen worden, die erstere als eine  $\alpha\beta'$ -Säure des *n*-Methylpiperidins, die Cincholoiponsäure als eine Dicarbonsäure eines Pipecolins. Für die Tropinsäure haben neuere Versuche von Hrn. Dr. Willstätter über das Verhalten derselben bei erschöpfender Methylierung die von Merling geltend gemachte Auffassung sehr wahrscheinlich gemacht. Die von Skraup<sup>1)</sup> geäußerte Ansicht über die Constitution der Cincholoiponsäure bedarf dagegen noch dringend weiterer experimenteller Stützen.

<sup>1)</sup> Skraup, Wiener Monatshefte 9, 825 und 16, 173; vergleiche auch v. Miller und Rohde, diese Berichte 28, 1060.

Es schien mir wünschenswerth, Dicarbonsäuren von Piperidinbasen synthetisch darzustellen und dieselben zu vergleichen mit der Cincholoiponsäure von Skraup in Bezug auf Esterbildung, Basicität der Säuren selbst wie auch ihrer Nitroso- und Acetylderivate, Beständigkeit der Goldsalze, Abspaltung von Kohlensäure und Anhydridbildung. Sollte die Abspaltung der Kohlensäure bei den hydrirten Dicarbonsäuren des Pyridins in ähnlicher Weise Gesetzmässigkeiten erkennen lassen, wie solche bei den nicht hydrirten Polycarbonsäuren nachgewiesen sind, so würden sich hieraus vielleicht Schlüsse ziehen lassen auf die bisher noch wenig bekannte Stellung der beiden Carboxyle in der Cincholoiponsäure.

Hr. Dr. E. Besthorn<sup>1)</sup> hatte die Liebeshwürdigkeit, die  $\alpha\beta$ -Piperidindicarbonsäuren (Hexahydrochinolinsäuren) darzustellen und eingehend zu untersuchen. Da die Cincholoiponsäure optisch activ ist, so ist es für eine eventuelle Synthese derselben von Wichtigkeit, das zunächst entstehende optisch inactive Gemenge stereoisomerer Säuren in die verschiedenen Componenten zu spalten. Bei den Reductionsproducten der Chinolinsäure ist das Hr. Besthorn zum Theil schon gelungen und können diese Beobachtungen wichtige Fingerzeige für spätere Versuche der Synthese der Cincholoiponsäure geben.

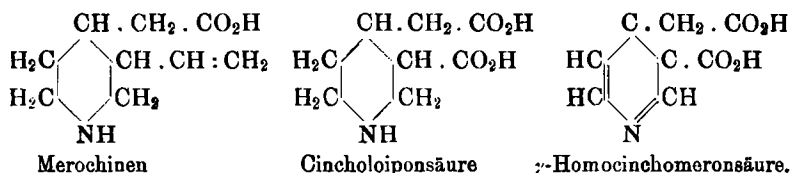
Bisher sind ferner dargestellt, aber noch nicht genügend untersucht worden die Hexahydrolepidinsäure ( $\gamma$ -Pipicolin- $\alpha\beta$ -dicarbonsäure) durch Hr. Karl Bernhart und die Hexahydrocinchomeronsäure (Piperidin- $\beta\gamma$ -dicarbonsäure) durch Hr. cand. chem. Fritz Wolff. Als Repräsentant einer  $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure soll die leicht zugängliche symmetrische Collidindicarbonsäure von Hantzsch reducirt werden.

Die Darstellung der Hexahydrodicarbonsäuren erfolgte nach demselben Verfahren, welches Ladenburg bei der Synthese der Piperidinmonocarbonsäuren eingeschlagen hat. Die Reduction wurde durch Kochen der Pyridindicarbonsäuren mit 10 Tb. metallischem Natrium und 100 Th. absolutem Alkohol ausgeführt, das Reactionsproduct mit concentrirter Salzsäure angesäuert, von Chlornatrium filtrirt, das Filtrat durch Destillation im luftverdünnten Raum von Alkohol befreit und durch Erwärmen mit Natriumnitrit in das Nitrosamin übergeführt. Dieses wurde ausgeäthert, der Aetherrückstand in Salzsäure gelöst und die Nitrosogruppe durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff unter Erwärmen abgespalten. Beim Einengen krystallisiren die salzsauren Salze der Hexahydrodicarbonsäuren aus.

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung E. Besthorn: Ueber Reductionsproducte der Chinolinsäure.

Die salzsaure Hexahydrocinchomeronsäure schmolz unter Zersetzung bei 237° und gab bei der Analyse befriedigende Zahlen ebenso wie die salzsaure Hexahydrolepidinsäure, deren Zersetzungs- und Schmelzpunkt bei 222° — also 30° höher als der der isomeren salzsauren Cincholoiponsäure — liegt. Die freie Hexahydrocinchomeronsäure krystallisiert aus Wasser und schmilzt unter Gasentwicklung bei 256°. Zu Spaltungsversuchen reichte das Material noch nicht aus. Die Verschiedenheit der Cincholoiponsäure von einer der durch Spaltung vielleicht darstellbaren rechtsdrehenden synthetischen Hexahydrolepidinsäuren ist daher einstweilen nicht festgestellt.

Der Uebergang des Cinchens in Apocinchens sowie der hydrolytische Zerfall der ersteren Base in Lepidin und Merochinen lässt sich am einfachsten erklären, wenn man die folgenden Formeln für Merochinen und Cincholoiponsäure annimmt:



Beiläufig sei bemerkt, dass die Oxydation des Merochins, welches ich durch Hydrolyse des Cinchens dargestellt hatte, zu Cincholoiponsäure nicht nur durch Chromsäure <sup>1)</sup>, sondern auch — und zwar weit glatter — durch 2-procentige Chamäleonlösung bewirkt wird in eiskalt gehaltener schwefelsaurer Lösung. Dabei entsteht gleichzeitig Ameisensäure. Die Cincholoiponsäure sowie das Cincholoipon entfärben in kalter schwefelsaurer Lösung Permanganat erst nach längerem Stehen, während das Merochinen unter denselben Bedingungen momentan entfärbt.

Falls die oben formulierte Auffassung zutrifft, musste der Cincholoiponsäure die γ-Homocinchomeronsäure zu Grunde liegen. Versuche zur Synthese dieser letzteren Säure sind in Angriff genommen.

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte 28, 1886.