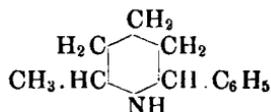


461. M. Scholtz und Helmuth Müller: Ueber stereoisomere  
 $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von  
Hrn. R. Wolfenstein.)

Vor einiger Zeit zeigte M. Scholtz, dass das Oxim des Cinnamylidenacetons durch trockne Destillation in  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin übergeht, aus welchem durch Reduction mit Natrium und Alkohol die entsprechende Piperidinbase



erhalten wurde<sup>1)</sup>

Diese Base enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung und sollte nach den heutigen stereochemischen Anschauungen in zwei optisch inactiven Stereoisomeren (sog. *cis*- und *trans*-Form) auftreten, deren jede wiederum in zwei optisch active Verbindungen zerlegbar ist. Aehnliche Verhältnisse sind in der Piperidinreihe bisher von Levy und Wolfenstein<sup>2)</sup> am Copellidin und von Besthorn<sup>3)</sup> an der Hexahydrochinolinsäure beobachtet worden.

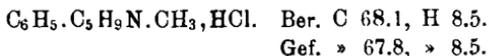
Zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen dienten etwa 500 g reiner, nach dem soeben angegebenen Verfahren dargestellter Base vom Sdp. 254—258°. Die Spaltung in die beiden inactiven Isomeren gelang auf demselben Wege, welchen Levy und Wolfenstein zur Spaltung des Copellidins eingeschlagen hatten, nämlich durch Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der salzsauren Salze in Aceton. Da das salzsaure Salz des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpiperidins beim Eindampfen der wässrigen Lösung stets syrupartig hinterbleibt, so wurde die Base in absol. Aether gelöst und ein trockner Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Die anfangs weiss ausgefallenen Massen wurden bald rosenroth, klebrig und zäh. Nach dem Waschen mit Aether wurde die Masse wiederholt längere Zeit mit Aceton am Rückflusskühler gekocht, bis das abfiltrirte Aceton keinen Rückstand mehr ergab. Die hierbei ungelöst gebliebene, nunmehr schneeweisse, krystallinische Masse wurde in Alkohol gelöst und durch Fällen mit Aether in seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 215—216° schmolzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1723.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2270.

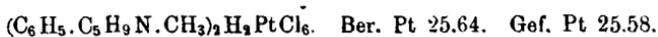
<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2662.

Die Verbindung lässt sich im Gegensatz zu dem aus  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin direct hergestellten salzsauren Salz auch aus Wasser gut umkrystallisiren.



Die aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzte Base siedet constant bei 248—249°. Sie ist völlig farblos und riecht piperidinartig; im Abbé'schen Refractometer wurde ihr Lichtbrechungsvermögen zu 1.526 bestimmt. Von ihr wurde das Platin- und ein Gold-Salz, sowie das brom- und das jodwasserstoffsäure Salz dargestellt.

Das Platinsalz bildet schöne, prismatische Krystalle, die bei 208—209° schmelzen.



Das Goldsalz fiel sofort in pfeilförmigen Nadeln aus, die bei 167—168° schmolzen.



Das jodwasserstoffsäure Salz fiel als Oel aus, das aber bald erstarrte und beim Umkrystallisiren schöne Tafeln vom Schmp. 229—230° lieferte.

Mit Bromwasserstoffsäure wurde ein Bromhydrat in glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 180—181° schmolzen.

Zur Isolirung der in Aceton löslichen Modification des salzsauren Salzes wurde das Aceton abdestillirt, wobei ein rother Syrup zurückblieb, aus dem sich nach einiger Zeit weisse Krystalldrusen abschieden, die nach wiederholter Reinigung den constanten Schmp. 170—171° zeigten. Doch die Ausbeute war so gering, dass wir schliesslich davon absehen mussten, zur Darstellung der freien Base von dem auf diese Weise gewonnenen salzsauren Salz auszugehen. Wir schieden daher aus dem beim Verdunsten des Acetons gewonnenen Syrup die Base durch Alkali ab, destillirten sie und leiteten in ihre ätherische Lösung abermals Chlorwasserstoff ein. Das wiedergewonnene salzsaure Salz kochten wir nochmals mit viel Aceton, trennten von dem ungelösten Rückstande, destillirten wiederum das Aceton ab, rectificirten die Base und wiederholten die ganze Operation, bis schliesslich beim Kochen mit Aceton die gesammte Krystallmasse in Lösung ging. Die schliesslich gewonnene Base siedet bei 254—258°, riecht coniinartig und ist schwach gelblich gefärbt. Das Lichtbrechungsvermögen wurde im Abbé'schen Refractometer zu 1.534 gefunden.

Das bromwasserstoffsäure Salz krystallisirt nur schwierig aus dem gelblich gefärbten Syrup in weissen Blättchen. Schmp 182—183°.

Das jodwasserstoffsäure Salz fiel zuerst ölig aus, erstarrte aber bald und konnte in weissen, zarten Nadeln erhalten werden. Schmp. 172—173°.

Das Platinsalz krystallisirt in Nadeln, die bei 195—196° schmelzen.

$(C_6H_5 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 25.64. Gef. Pt 25.48.

Das Goldsalz fiel zuerst in Oeltröpfchen aus, welche bald krystallinisch erstarrten. Umkrystallisirt bildet es schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 120—121°.

$C_6H_5 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3 \cdot HAuCl_4$ . Ber. Au 38.28. Gef. Au 38.16.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nach wiederholtem Umkrystallisiren bestimmt und erleiden durch weiteres Umkrystallisiren keine Veränderung.

Die beiden beschriebenen Basen, von denen wir die zuletzt behandelte Iso- $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin nennen, unterscheiden sich demnach in der Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Aceton, in den durchaus verschiedenen Schmelzpunkten ihrer Salze und in ihrem Lichtbrechungsvermögen. Sie sind optisch inactiv und in active Modificationen spaltbar.

Da die Modification, deren Salze den höheren Schmelzpunkt zeigen, stets in reichlicherer Menge erhalten wurde, als die Iso-Verbindung, so lag die Vermuthung nahe, dass durch die Darstellungsmethode die Entstehung der einen Modification begünstigt wird. Nun sind in der That schon Beispiele der Umwandlung von Basen in ihre stereoisomeren Formen durch Kochen mit Natriumalkoholat bekannt<sup>1)</sup>. Indessen misslang der Versuch, das Iso- $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin auf diese Weise in die isomere Verbindung umzuwandeln. Als die Base nach mehrstündigem Kochen mit Natriumalkoholat isolirt wurde, gab sie lediglich das salzsaure Salz vom Schmp. 170—171°.

#### Spaltung des $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidins.

$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin (9 g) wurde mit der berechneten Menge Rechts-Weinsäure (7.7 g) in concentrirter wässriger Lösung tropfenweise versetzt. Es schied sich alsbald eine weisse Krystallmasse ab, die durch Umkrystallisiren in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, welche Hr. Oberlehrer Geipel im mineralogischen Institut der Universität Breslau zu messen die grosse Liebenswürdigkeit hatte. Derselbe theilt uns hierüber Folgendes mit:

Rechtsweinsäures  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methyl-Piperidin.

Krystallsystem: Rhombisch-hemiëdrisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0.87352 : 1 : 1.0886.

Beobachtete Formen: c = (001) o P

m = (110)  $\infty$  P

o = ( $\bar{1}\bar{1}$ ) P (links).

<sup>1)</sup> Willstätter, diese Berichte 29, 936.

Die durchsichtigen, beinahe wasserhellen, höchstens ganz schwach gelblich gefärbten Krystalle sind typisch spheoïdisch ausgebildet, am Ende stets mit der Basis  $c(001)$ .

Das Prisma  $m$  und die stets nur als linkes Spheoïd auftretende Pyramide  $0(1\bar{1}1)$  kommen in verschiedener Ausdehnung gegen einander vor, immer mehr oder weniger stark parallel ihrer horizontalen Combinationskante gestreift.

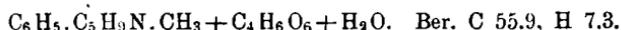
Spaltbarkeit vollkommen nach  $c(001)$ .

Ebene der optischen Axen das Brachipinakoid  $(010)$ .

Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elastizität, die Verticale.

Doppelbrechung ziemlich stark.

Die Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser.



Gef. » 55.9, • 7.6.

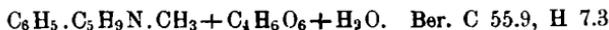
Bei  $100^\circ$  schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser. Die wasserfreie Substanz ist ausserordentlich hygroscopisch, sodass von einer genauen Schmelzpunktbestimmung Abstand genommen werden musste.

Die aus dem Salz regenerirte Base siedet bei  $247-248^\circ$ , ist wasserhell und linksdrehend. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei  $20^\circ = 0.9486$ . Ihr specifisches Drehungsvermögen wurde zu

$$[\alpha]_D = -44.44^\circ$$

gefunden.

Aus dem beim Versetzen der inactiven Base mit Weinsäure nicht erstarrten Antheil wurde die Base wieder abgeschieden, destillirt und mit der berechneten Menge Linksweinsäure versetzt. Es erfolgt sofort Abscheidung von Krystallen, welche bei  $100^\circ$  ebenfalls in ihrem Krystallwasser schmelzen und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser gemessen werden konnten.



Gef. » 55.4, » 7.6.

Die Krystallmessung ergab:

Linksweinsaures  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methyl-Piperidin.

Krystallform und übrige Eigenschaften vollkommen übereinstimmend mit denen des rechtsweinsauren Salzes, nur mit dem Unterschiede, dass bei der zweiten Substanz die Pyramide stets als rechtes Spheoïd auftritt.

Näheres über diese Messungen, sowie über die Krystallformen anderer, in dieser Abhandlung beschriebener Substanzen soll später in einer Fachzeitschrift mitgetheilt werden.

Die aus dem linksweinsauren Salz abgeschiedene Base siedet bei  $247-248^\circ$ . Ihr spec. Gewicht bei  $20^\circ$  beträgt 0.9497. Sie ist rechtsdrehend. Wir fanden

$$[\alpha]_D = +44.81^\circ.$$

Spaltung des Iso- $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidins.

Verschiedene Versuche, das Iso- $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin durch Weinsäure in seine optisch activen Componenten zu spalten, blieben erfolglos. Mit Rechtsweinsäure lieferte die Base einen Syrup, aus welchem sich auch nach mehrwöchentlichem Aufbewahren im Exsiccator Krystalle nicht abschieden. Mit Linksweinsäure erstarrte hingegen die ganze Masse sofort zu einem Krystallkuchen, doch die aus demselben abgeschiedene Base war inactiv. Darauf versuchten wir die Spaltung durch die von Pope und seinen Mitarbeitern mit gutem Erfolge angewandte *d*-Camphersulfosäure herbeizuführen. Der Versuch gelang. Beim Versetzen der Base mit der berechneten Menge Camphersulfosäure in concentrirter, wässriger Lösung schieden sich alsbald seidenglänzende, in zarten Büscheln angeordnete Krystalle ab, die nach achtmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 187–188° zeigten. Die hieraus abgeschiedene Base sott bei 254–256° und erwies sich bei der Prüfung im 0.5-dm-Rohr als rechtsdrehend.

$$[\alpha]_D = + 0.92^\circ.$$

Die aus der Mutterlauge regenerirte Base wurde, um sie möglichst von der rechtsdrehenden Modification zu befreien, wiederum mit der berechneten Menge Camphersulfosäure versetzt, die entstandenen Krystalle abfiltrirt und der beschriebene Vorgang noch zweimal wiederholt. Die schliesslich isolirte Base wurde im 0.5-dm-Rohr polarisirt und ergab

$$[\alpha]_D = - 0.72^\circ.$$

Die folgende Tabelle giebt eine Gegenüberstellung der Eigenschaften der sechs isolirten Verbindungen:

	Siedepunkt	Lichtbrechungsvermögen	Schmelzpunkte der Salze					Drehungsvermögen der Componenten
			HCl	HBr	HJ	Au	Pt	
$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin	248–249°	1.526	215	180	229	165	208	$[\alpha]_D = +44.81^\circ$
			-216°	-181°	-230°	-168°	-209°	$[\alpha]_D = -44.44^\circ$
Iso- $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin	255–258°	1.534	170	182	172	120	195	$[\alpha]_D = +0.92^\circ$
			-171°	183°	-173°	-121°	-196°	$[\alpha]_D = -0.72^\circ$

Wie erwähnt, konnte das Iso- $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidin nicht durch Weinsäure, wohl aber durch Sulfocamphersäure in die optisch activen Componenten gespalten werden. Wir untersuchten auch das Verhalten der anderen, durch Weinsäure spaltbaren Modification gegen Sulfocamphersäure. Es konnte hierbei auf keine Weise eine Abschei-

dung von Krystallen erzielt werden, die Spaltung war also nicht durchführbar. Wenn mithin nur die Isoverbindung durch Sulfocamphersäure gespalten wird, so muss sich durch Versetzen der ursprünglichen, durch Reduction des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidins entstandenen Base, welche beide Stereoisomere enthält, mit Sulfocamphersäure das sulfocamphersaure Salz der rechtsdrehenden Modification der Isoverbindung abscheiden, da nicht nur die linksdrehende Isoverbindung, sondern auch beide active Componenten des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpiperidins als sulfocamphersaure Salze in der Mutterlauge bleiben. Der Versuch hat in diesem Sinne entschieden. Die hierbei isolirte Base besass das Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D = + 0.8601^{\circ}.$$

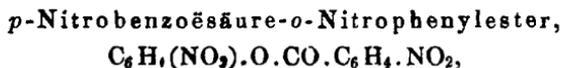
Die aus der Mutterlauge abgeschiedene Base war schwach linksdrehend.

#### 462. O. Kym: Zur Kenntniss einiger Benzazole und deren Farbstoffderivate.

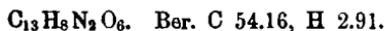
(Eingeg. am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Um in Erfahrung zu bringen, welchen Einfluss die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen auf die Farbe und die Affinität ihrer Kuppelungsproducte zur Baumwollfaser ausübe, habe ich verschiedene Isomere dieser Körperklassen dargestellt und vor einiger Zeit in diesen Berichten beschrieben<sup>1)</sup>. Einige Glieder dieser Reihen, deren Darstellung sich noch als nothwendig erwies, um ein lückenloses Vergleichsmaterial zu gewinnen, mögen hier kurz erwähnt werden. Eine eingehendere Beschreibung ihrer Darstellung ist überflüssig, da diese sich in keiner Weise von der seinerzeit ausführlich beschriebenen unterscheidet.

Es wurden noch dargestellt:



Schmp. 139—140°, silberweisse, glänzende Blättchen aus Aceton.



Gef. » 54.10, » 2.91.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3532.