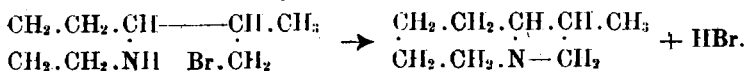


## 182. Karl Löffler und Alfred Grosse: Über das 3-Methylconidin und einige Pyridinbasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

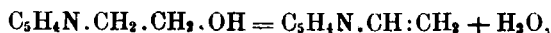
(Eingegangen am 11. März 1907.)

In der vorangehenden Arbeit war nachgewiesen worden, daß neben dem  $\alpha$ -Pipicolylmethylalkin auch das nächst höhere homologe  $\alpha$ -Äthyl-pipicolylalkin nach Ersatz des Hydroxyls durch Halogen beim Erwärmen mit Alkali in eine tertiäre bicyclische Base übergeht. Die vorliegende Arbeit führte zu dem Ergebnis, daß auch die Isopropylgruppe des  $\alpha$ -Lupetidylalkins leicht zur Ringschließung neigt. Dabei entsteht das 3-Methylconidin nach folgendem Schema:



Um zu dem 3-Methylconidin zu gelangen, war die Herstellung von  $\alpha$ -Lupetidylalkin oder vielmehr zunächst die des  $\alpha$ -Lutidylalkins, durch dessen Reduktion nach der Ladenburgschen Methode ja das erstere entsteht, nötig. Die Bildung von  $\alpha$ -Lutidylalkin geht durch Kondensation von  $\alpha$ -Äthylpyridin und Formaldehyd<sup>1)</sup> vor sich und es handelte sich in erster Linie darum, größere Mengen von  $\alpha$ -Äthylpyridin darzustellen. Es existieren zwei Methoden für die Gewinnung des  $\alpha$ -Äthylpyridins. Ladenburg<sup>2)</sup> erhitzt Pyridin mit Jodäthyl während 3 Stunden auf 310—320° und erhält bei verhältnismäßig geringer Ausbeute neben der  $\alpha$ -Verbindung gleichzeitig auch die  $\gamma$ -Verbindung. Königs und Happe<sup>3)</sup> gehen vom Ladenburgschen  $\alpha$ -Picolylalkin,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , aus, kochen dieses mit Jodwasserstoffsäure am Rückflußkühler und reduzieren dann nach der Willstätterschen Methode.

Wir hofften, auf folgende Weise eine ausgiebigere Darstellung vornehmen zu können: Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Picolylalkin mit konzentrierter Salzsäure und Eisessig sollte Wasser abgespalten und dadurch  $\alpha$ -Vinylpyridin erhalten werden:



das, in salz- und essigsaurer Lösung vorhanden, der Reduktion mit Zinn bei Erwärmen auf dem Wasserbade zu  $\alpha$ -Äthylpyridin unterworfen werden sollte.

Das  $\alpha$ -Picolylalkin wurde nach den Angaben von A. Ladenburg<sup>4)</sup> dargestellt. Bemerken möchten wir, daß man ein sehr reines, inner-

<sup>1)</sup> Ladenburg und Adam, diese Berichte 24, 1671 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1587 [1885]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1343 [1902].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 301, 124.

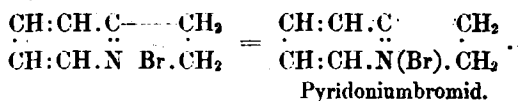
halb eines Grades siedendes Produkt erhält, wenn man einen Überschuß von Formaldehyd. (auf 70 g  $\alpha$ -Picolin 100 g 40-prozentige Formaldehydlösung) vermeidet und die Erhitzung bei 118—120° vornimmt. Alsdann erübrigt sich die Reinigung über das Pikrat, da unter diesen Bedingungen die Dimethylolverbindung nur in äußerst geringer Menge entsteht.

$\alpha$ -Picolylalkin wurde mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure und 1 Teil Eisessig in Bombenröhren eingeschlossen und auf 180° 8 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade unter Zugabe von Zinnfolie während 24 Stunden erwärmt. Beim Destillieren der resultierenden Base konnte kein konstanter Siedepunkt beobachtet werden. Auch blieb im Kolben stets ein Rückstand, der zu der Vermutung Anlaß gab, daß eine Reduktion des Vinyl-pyridins nicht eingetreten sei; da Ladenburg angibt, daß beim Destillieren dieser Base unter gewöhnlichem Druck immer ein Rückstand bleibe, dessen Bildung höchst wahrscheinlich auf Polymerisation derselben beruht<sup>1)</sup>.

Weiter wurde diese Methode in der Weise modifiziert, daß in die stark gekühlte salzsaure Lösung des Vinylpyridins Zinkstaub eingetragen wurde. Aber auch hier war die Erfahrung zu machen, daß der Siedepunkt der Base nicht konstant war. Beim Destillieren färbte sie sich rot und schoß unter explosionsartigen Erscheinungen durch den Kühler.

Bei einer Destillation im Vakuum wurde der nicht unbeträchtliche Rückstand im Kolben nach einiger Zeit fest; es schieden sich kleine Krystalle aus, die aus heißem, absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden und in wäßriger Lösung mit Silbernitrat eine direkte Fällung von Chlorsilber gaben. Schmp. 176°.

Löffler<sup>2)</sup> hat festgestellt, daß beim Erhitzen von  $\alpha$ -Picolylalkin und  $\alpha$ -Picolylmethylalkin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure die entstehenden Halogenbasen, in Freiheit gesetzt, eine Umwandlung in dem Sinne erfahren, daß der Stickstoff fünfwertig wird und das Halogen unter Schließung des Ringes an den Stickstoff tritt, z. B.



Auch hier hat in diesem Falle die konzentrierte Salzsäure, was man bis jetzt nicht annahm, auf die Hydroxylgruppe des Alkins substituierend eingewirkt. Die entstandene Chlorbase hat sich beim

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2585 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 161 [1904].

Destillieren in das Pyridoniumchlorid umgelagert, eine Annahme, die sich durch eine Analyse des Chlorids, sowie des Platinsalzes und die vollkommen übereinstimmenden Eigenschaften mit dem von Löffler auf andere Weise dargestellten Pyridoniumchlorid als gerechtfertigt erwies:

0.1560 g Sbst.: 0.1411 g AgCl. Gef. Cl 22.26%.

Löfflers Pyridoniumchlorid (Schmp. 175°),  $C_7H_5NCl + H_2O$ , verlangt 22.24 % Cl.

Das Platindoppelsalz wurde, wie Löffler ebenfalls angibt, als feines, amorphes Pulver erhalten.

0.1654 g Sbst.: 0.0521 g Pt. Gef. Pt 31.48%.

Das Platindoppelsalz vom Löfflerschen Pyridoniumchlorid,  $(C_7H_5NCl)_2PtCl_4$ , verlangt 31.32 % Pt.

Mithin dürfte wohl bei dem  $\alpha$ -Vinylpyridin eine Polymerisation, die ja auch bei den anderen Pyridinbasen nie beobachtet worden ist, nicht anzunehmen sein. Der Rückstand, der beim Destillieren entstand, ist auf die Umwandlung der beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure entstandenen Chlorbase in das Pyridoniumchlorid zurückzuführen.

Da, wie Königs und Happe gezeigt haben, das Jodatoni in dem Jodid des  $\alpha$ -Picolyalkins sehr leicht durch Wasserstoff ersetzt werden kann, andererseits die Reduktion des Chlorides nicht eintritt, so wurde nunmehr versucht, durch Reduktion des Bromides zum  $\alpha$ -Äthylpyridin zu gelangen und dadurch die teure Jodwasserstoffsäure durch Bromwasserstoffsäure zu ersetzen. Um 200 g  $\alpha$ -Äthylpyridin darzustellen, hätte man nach Königs und Happe  $4\frac{1}{2}$  kg Jodwasserstoffsäure benötigt. Wir erhitzen nur mit der zur Bildung des Bromids nötigen Menge Bromwasserstoffsäure und ersetzen die für die Reduktion nötige Säure durch Salzsäure.

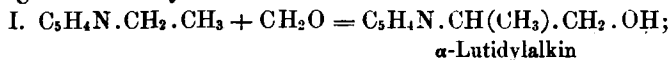
$\alpha$ -Picolyalkin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 135° etwa 10—12 Stunden erwärmt. Der schwach gefärbte Röhreninhalt wurde über Asbest filtriert, um ihn von dem unangegriffenen Phosphor zu trennen. Darauf wurde die sechsfache Menge konzentrierte Salzsäure hinzugegeben, mit einer Kältemischung stark gekühlt, bis die Temperatur auf 0° gesunken war, und nunmehr unter stetem Umrühren mit der Turbine Zinkstaub, und zwar die doppelte Menge des angewandten Alkalis, eingetragen. Zu beachten ist, daß die Temperatur nie über 0° steigt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden in der noch einige Stunden wirksamen Kältemischung an einem kühlen Ort sich selbst überlassen. Vom Zinkstaub abfiltriert, wurde das Filtrat, das jetzt keine bromhaltige Base

mehr enthielt, mit Ätznatron übersättigt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das gebildete  $\alpha$ -Äthyl-pyridin überging. Dasselbe wurde dem ebenfalls mit Ätznatron versetzten Destillat durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen. Nach dem Trocknen über Ätzkali und Verdunsten des Äthers ging die Base bei 148—150° über.

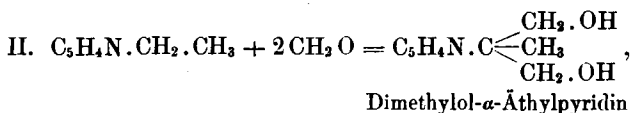
Der Siedepunkt stimmt mit dem von Ladenburg angegebenen überein. Königs und Happe beobachteten ihn bei 142—148°. Die Ausbeute betrug ca. 75 % der Theorie.

#### Einwirkung von Formaldehyd auf $\alpha$ -Äthyl-pyridin.

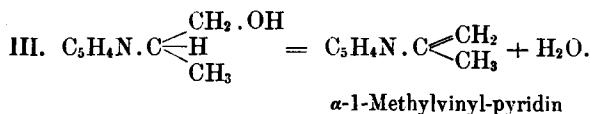
Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf  $\alpha$ -Äthylpyridin verlaufen drei Reaktionen neben- bzw. hintereinander. Einmal wirken ein Molekül Base und ein Molekül Formaldehyd aufeinander ein, unter Bildung des  $\alpha$ -Lutidylalkins:



ferner verbindet sich ein Molekül Base mit zwei Molekülen Formaldehyd:



und endlich geht die Reaktion I weiter: es spaltet sich infolge der längeren Erhitzung Wasser ab unter Bildung des  $\alpha$ -1-Methylvinyl-pyridins:



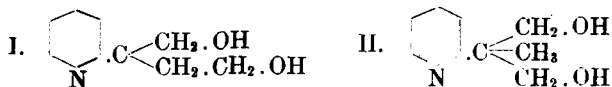
#### Darstellung des $\alpha$ -Lutidylalkins.

$\alpha$ -Äthylpyridin wurde gemäß den Vorschriften von Ladenburg und Adam mit der gleichen Menge von 40-prozentiger Formaldehyd-lösung in Bombenröhren eingeschlossen und während 11 Stunden auf 160° erhitzt. Die Ausbeuten waren gut und betrug stets 50 % des  $\alpha$ -Äthylpyridins.

#### Dimethylol- $\alpha$ -Äthylpyridin.

Bei jeder ersten Destillation des  $\alpha$ -Lutidylalkins war stets ein nicht unbeträchtlicher Rückstand im Kolben zu beobachten. Steigerte man die Temperatur des Metallbades, so gingen bei 16 mm Druck bis gegen 170° nur wenige Tropfen über. Bei 173—178° destillierte ein sehr zäher, grünlich-gelber Sirup über. Einer nochmaligen De-

stillation unterworfen, sott dieser unter 13 mm Druck bei 168—171°. Die Base ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften konnte sie selbst nicht analysiert werden. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu  $C_9H_{13}NO_2$  aus den Analysen ihrer Salze, woraus zu folgern war, daß zwei Moleküle Formaldehyd sich mit einem Molekül  $\alpha$ -Äthylpyridin kondensiert hatten. Bezüglich ihrer Konstitution ist zu sagen, daß ihr wahrscheinlich nicht die Formel I, sondern die Formel II zukommen wird. Denn aus den



Arbeiten von Königs<sup>1)</sup> geht hervor, daß, wenn Pyridin- oder Chinolinderivate sich gegen Formaldehyd als reaktionsfähig erweisen, diese Fähigkeit nur den an den Ringkohlenstoff gebundenen Methyl-, Methylen- oder Methingruppen, nicht aber weiter entfernt stehenden Gruppen zukommt.

Das Pikrat wurde erhalten durch Zusatz von konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base. In der Kälte bildeten sich kleine, warzenförmige Kryställchen. Schmp. 116—117°.

0.1617 g Sbst.: 0.2710 g  $CO_2$ , 0.0585 g  $H_2O$ .

$C_9H_{13}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ . Ber. C 45.42, H 4.07.  
Gef. » 45.70, » 4.02.

Das Goldsalz fiel zunächst ölig aus, erstarrte jedoch nach einiger Zeit krystallinisch. Schmp. 125—126°.

0.1275 g Sbst.: 0.0491 g Au.

$C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Ber. Au 38.88. Gef. Au 38.74.

Das Platinsalz bildet kleine, rotbraune, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Schmp. 153—155°.

0.1793 g Sbst.: 0.0436 g Pt.

$(C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 3H_2O$ . Ber. Pt 24.41. Gef. Pt 24.32.

#### $\alpha$ -1-Methylvinyl-pyridin.

Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Äthylpyridin und Formaldehyd hatten Königs und Happe, wie Ladenburg und Adam stets reines Äthylpyridin wiedergewonnen. Wir erhielten jedoch anstatt eines konstant siedenden Produktes eine Flüssigkeit, die von 148°, dem Siedepunkt des Äthylpyridins, bis gegen 220° überging und nur in verhältnismäßig geringer Menge bei 148° destillierte. Dieses Gemenge wurde zweimal der fraktionierten Destillation unterworfen und schließlich die Fraktion von 165—180° näher untersucht, aus welcher ein schön

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 4325 [1901].

krystallisierendes Pikrat in blättriger Form erhalten werden konnte, das nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmp. 148—149° aufwies. Das Pikrat wurde mit konzentrierter Salzsäure fein zerrieben, gegen 48 Stunden stehen gelassen, dann die abgeschiedene Pikrinsäure abgesaugt, die Base mit konzentrierter Kalilauge in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat, auf dem die Base schwamm, wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet. Bei 169—175° ging die Flüssigkeit über. Bei nochmaliger Destillation wurde der zwischen 170—173° siedende Teil gesondert aufgefangen und analysiert.

0.1559 g Sbst.: 0.4590 g CO<sub>2</sub>, 0.1095 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 80.57, H 7.54.

Gef. » 80.29, » 7.80.

Die Base hat einen Geruch, der an den des  $\alpha$ -Vinylpyridins erinnert. Die schwefelsaure Lösung entfärbt  $\frac{2}{10}$ -KMnO<sub>4</sub>-Lösung momentan; die Base muß also Doppelbindungen enthalten. Das spez. Gewicht, bei 15° bestimmt, ist 0.9706.

Das Golddoppelsalz fiel als kleistriger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen klar löste. Beim Erkalten schieden sich kleine, seidglänzende, haarfeine Nadeln aus. Schmp. 135°.

0.1226 g Sbst.: 0.0528 g Au.

(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N.HCl)AuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 42.95. Gef. Au 43.06.

Das Platindoppelsalz bildete sich erst nach längerem Stehen. Kleine Krystalle. Schmp. 163—164°.

0.0632 g Sbst.: 0.0188 g Pt.

(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 30.07. Gef. Pt 29.76.

Das Pikrat bildet blättrige Krystalle. Schmp. 148—149°.

0.1582 g Sbst.: 23.3 ccm N (26°, 750 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH). Ber. N 16.12. Gef. N 16.13.

Um den Nachweis zu erbringen, daß die entstandene Base tatsächlich  $\alpha$ -1-Methylvinyl-pyridin war, haben wir sie der Ladenburgschen Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol unterworfen und so in das bereits von Ladenburg dargestellte »Isopropyl-piperidin«<sup>1)</sup> übergeführt. Das durch die Destillation mit Wasserdampf resultierende Destillat wurde mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Das durch Schmieren stark verunreinigte salzsaure Salz wurde auf dem Tonteller abgestrichen und schließlich aus Aceton mehrmals umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des salzsauren Isopropylpiperidins liegt bei 210°, beobachtet wurde 209°.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 74.

Das Platinsalz schmolz bei 193—194°. (Schmelzpunkt des Platinsalzes des Isopropylpiperidins nach Ladenburg 193.4°.)

0.1032 g Sbst.: 0.0302 g Pt.

Gef. Pt 29.26.

Die Formel des Platinsalzes des Isopropylpiperidins verlangt 29.31%.



8 g  $\alpha$ -Lutidylalkin wurden im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 130—135° mit 35 g rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor erhitzt. Die Verarbeitung des Röhreninhalts wurde in der früher angegebenen Weise vorgenommen. Das Jodid ist ein Öl, das schwerer als Wasser, in diesem unlöslich, hingegen in Alkohol und Äther leicht löslich ist. Es besitzt einen eigentümlichen, intensiven Geruch.

Das Platindoppelsalz entstand sofort, löste sich beim Erwärmen und kristallisierte beim Erkalten in langen, braunroten Nadeln aus. Schmp. bei 142—145° unter Zersetzung.

0.1218 g Sbst.: 0.0263 g Pt.

(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NJ.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 21.58. Gef. Pt 21.59.

Das Pikrat entstand durch Zugabe von alkoholischer Pikrinsäurelösung zu der ätherischen Jodidlösung. Es wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 87—89°.

0.1496 g Sbst.: 16 ccm N. (17°, 750 mm)

Ber. N 11.76. Gef. N 12.24.

#### Umlagerung des Jodisopropylpyridins.

Die Umlagerung des Jodisopropylpyridins in das entsprechende Pyridoniumjodid tritt viel schwerer ein, als es bei den Jodiden des  $\alpha$ -Picolylalkins,  $\alpha$ -Picolylmethylalkins<sup>1)</sup> und  $\alpha$ -Picolyläthylalkins der Fall ist. Das Jodisopropylpyridin wurde, nachdem es auch bei längerem Stehen nicht fest geworden war, mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Abscheidung von festen Teilchen war nicht wahrzunehmen, auch nach wochenlangem Stehen war eine solche nicht eingetreten. Deshalb wurde die Base in ein kleines Röhrchen eingeschmolzen und im Metallbade 7—8 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich kleine Krystalle, die in einem Sirup suspendiert waren. Dieselben wurden auf dem Tonteller abgestrichen. Ein geeignetes Lösungsmittel zu ihrer Reinigung konnte

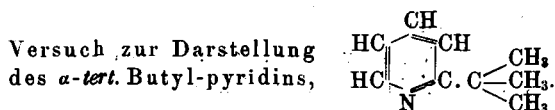
<sup>1)</sup> Löffler, diese Berichte 37, 161 [1904].

nicht gefunden werden. Die auf dem Tonteller abgestrichenen Kristalle des Pyridoniumjodids wurden mit frisch gefälltem Chlorsilber mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert, um die Bildung des Chlorids herbeizuführen. Nach dem Absaugen des Halogensilbers wurde die Lösung durch Eindampfen konzentriert.

Das Platindoppelsalz des Chlorids fiel als feines, amorphes, fleischfarbenes, in Wasser unlösliches Pulver aus, das leicht durchs Filter ging. Bei 260° war es noch nicht geschmolzen.

0.0549 g Sbst.: 0.0164 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NCI)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 30.07. Gef. Pt 29.87.



Königs und Happe<sup>1)</sup> hatten durch Kondensation von  $\gamma$ -Picolin mit Formaldehyd das Trimethylol- $\gamma$ -picolin erhalten, das sie durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Trijodhydrin überführten. Das Trijodhydrin reduzierten sie nach der Methode von Willstätter mit Zinkstaub und Jodwasserstoff und gelangten auf diese Weise zu dem tertiären  $\gamma$ -Butylpyridin. In analoger Weise versuchten wir bei dem Dimethylol- $\alpha$ -Äthylpyridin die beiden Hydroxylgruppen durch Jod zu ersetzen und das entstandene Dijodhydrin, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.C  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{J} \\ \text{C} \\ \text{CH}_2\text{J} \end{array}$ , durch Reduktion in das tertiäre  $\alpha$ -Butylpyridin zu verwandeln. Indessen wurde beim Erhitzen mit Jodwasserstoff die Erfahrung gemacht, daß nur eine Hydroxylgruppe durch Jod ersetzbar war, während die andere trotz eines sehr großen Überschusses von Jodwasserstoff unangegriffen blieb, so daß die Darstellung des tertiären Butylpyridins unausführbar war.

7.5 g Dimethylol- $\alpha$ -Äthylpyridin wurden mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure in 4 Bombenröhren auf 150° 10 Stunden lang erhitzt. Die freie Jodbase (die Verarbeitung war in derselben Weise wie beim Jodid des  $\alpha$ -Lutidylalkins vorgenommen worden) ist ein wasserhelles Öl von sehr intensivem, eigenartigem Geruch.

Das Platindoppelsalz fiel als Öl aus, das nach einiger Zeit zu kleinen dunkelroten Klümpchen erstarrte. Bei 140° fing es an, sich zu zersetzen und schmolz unscharf bei 153–155°.

0.1670 g Sbst.: 0.0336 g Pt.

Gef. Pt 20.12.

Die Formel  $\left[ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{J} \end{array} \right]_2 \text{H}_2\text{PtCl}_6$  verlangt 20.21% Pt.

<sup>1)</sup> Dissert. München 1903, S. 26.



Das Golddoppelsalz wurde als ein Öl erhalten, das nach längerem Stehen zu kleinen, dunkelroten, krystallinischen Gebilden erstarrte. In konzentrierter Salzsäure war es leicht löslich. Schmp. 89—90°.

0.1908 g Sbst.: 0.0610 g Au.

Gef. Au 31.97.

Die Formel  $\left[ \text{C}_8\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{HAuCl}_4$  verlangt 31.96% Au.

Aus den Analysen ergibt sich also, daß nur eine Hydroxylgruppe durch Jod vertretbar ist.

### Darstellung des $\alpha$ -Lupetidylalkins<sup>1)</sup>.

Das  $\alpha$ -Lupetidylalkin wurde nach den Vorschriften von Ladenburg und Adam dargestellt. Zur Reduktion gelangten 107 g  $\alpha$ -Lupetidylalkin, die in elf Portionen reduziert wurden. Ladenburg und Adam erhielten keine krystallisierenden Salze. Es gelang uns jedoch, das Goldsalz, das zuerst in öliger Form ausfiel, zum Erstarren zu bringen. Schmp. 105—106°.

0.1245 g Sbst.: 0.0512 g Au.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Ber. Au 40.81. Gef. Au 41.12.

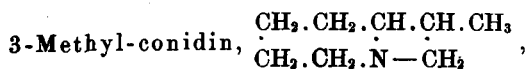
Das  $\alpha$ -Lupetidylalkin besitzt zwei asymmetrische C-Atome. Ein Versuch, dasselbe mittelst Camphersulfosäure in seine optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen, mißglückte.

### 3-Methyl-conidin.

In der Hoffnung, beim Erhitzen von  $\alpha$ -Lupetidylalkin zu einem krystallisierten jodwasserstoffsäuren Jodid zu gelangen, wurde zunächst ein kleiner Teil mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130—135° erhitzt. Indessen hatte sich, wie schon Ladenburg und Adam bemerkten, auch diesmal ein leicht lösliches Jodid gebildet, von dem keine Salze erhalten werden konnten. Nunmehr wurden die zur Verfügung stehenden 58 g  $\alpha$ -Lupetidylalkin mit der 6-fachen Menge konzentrierter Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von rotem Phosphor eingeschlossen und 10 Stunden lang auf 130—135° erhitzt. Das freie Bromid ist ein Öl und gibt nur ölige Salze. Der Röhreninhalt wurde durch einen Tropftrichter in einen mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben von etwa 3 l Inhalt, der zu  $\frac{1}{3}$  mit konzentrierter Kalilauge gefüllt und bereits schon vorher auf dem Wasserbade erwärmt worden war, in dünnem Strahle unter stetem Umschütteln zufließen gelassen. Darauf wurde ungefähr eine Viertelstunde erwärmt. Dabei

<sup>1)</sup> Ladenburg und Adam, diese Berichte **24**, 1673 [1891].

entstand durch Bromwasserstoffabspaltung das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige



welches aus dem Kolbeninhalt durch Wasserdampf abdestilliert werden konnte. Das Destillat wurde stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt.

Wie beim 2-Äthylconidin<sup>1)</sup>, wurde auch hier die Reindarstellung der Base über das Pikrat vorgenommen. Zu der ätherischen Lösung der Base wurde bis zur Neutralisation heiße alkoholische Pikrinsäurelösung zugegeben, wodurch das Pikrat sofort ausfiel. Aus Alkohol wurde es mehrmals umkrystallisiert und in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Schmp. 194—195°. In der Mutterlauge blieb ein öliges Pikrat zurück, dessen Base keinen konstanten Siedepunkt aufwies. Bei der weiteren Verarbeitung wurde wie beim 1-Äthylconidin verfahren. Die freie Base ging bei 155—160° über, die Hauptmenge bei 158°. Ausbeute 12.5 g.

0.2186 g Sbst.: 0.6165 g CO<sub>2</sub>, 0.2350 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 76.80, H 12.00.

Gef. » 76.91, » 11.95.

Die Base erschien als eine farblose Flüssigkeit, die sich nach längerem Stehen gelblich färbte. Sie besaß unangenehmen, widerlichen, charakteristischen Coniceingeruch. Sie ist sehr giftig. Längeres Arbeiten mit derselben führte Übelkeit herbei. In Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Gegen Kaliumpermanganatlösung zeigte sie sich beständig, mußte also gesättigt sein. Da sie nur 1 Molekül Äthyljodid addierte (s. unten), mußte sie auch tertiär sein. Auf Grund dieses Verhaltens und ihrer Bildungsweise konnte ihr nur obige Konstitutionsformel zukommen.

Spez. Gew. d<sub>4</sub><sup>15</sup> = 0.8946.

Das Jodäthylat. Zum Nachweis der tertiären Natur der Base wurde die absolutalkoholische Lösung der Base mit Jodäthyl versetzt und mit Äther das Jodäthylat als weißes, voluminöses, krystallinisches Pulver gefällt. Nach mehrtägigem Stehen wurde abgesaugt. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Allmählich tritt Gelbfärbung ein. Schmp. 169°.

0.1356 g Sbst.: 0.1185 g AgJ (nach Carius).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Ber. J 45.12. Gef. J 45.22.

Die Formel C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>J verlangt 40.94 % J.

<sup>1)</sup> Löffler und Plöcker, siehe vorangehende Abhandlung.

Ein Teil des Jodäthylates wurde durch Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber auf dem Wasserbade in das Chloräthylat übergeführt, von dem das Platinsalz (kleine orangefarbene Krystalle) hergestellt wurde. Schmp. 185—187°.

0.1160 g Sbst.: 0.0315 g Pt.

$(C_8H_{15}N.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 27.21. Gef. Pt 27.15.

Das Platindoppelsalz entstand durch Zugabe von Platinchlorid zur mäßig konzentrierten Lösung des Chlorhydrats. Es schossen allmählich Krystalle an, die sich zu federartigen Büscheln anordneten. Schmp. 197—199°.

0.1284 g Sbst.: 0.0379 g Pt.

Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.51.

Das Golddoppelsalz fiel als kleistriger Niederschlag aus, der sich in heißem Wasser löste. Kleine, goldgelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 150—151°.

0.1321 g Sbst.: 0.0561 g Au.

Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.47.

Das Quecksilbersalz entstand auf Zusatz von viel konzentrierter Sublimatlösung zur salzsauren Lösung der Base als weißer, körniger, sehr schwerer Niederschlag. Schmp. 205—206°.

Das Pikrat bildet perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 194—195°.

0.1100 g Sbst.: 15.3 ccm N (23°, 756.7 mm).

Ber. N 15.82. Gef. N 15.61.

### Spaltung des 3-Methyl-conidins.

Das 3-Methylconidin besitzt 2 asymmetrische Kohlenstoffatome und kann daher in 2 Racemformen auftreten. Der verhältnismäßig konstante Siedepunkt der Base wie der glatte Schmelzpunkt ihrer Salze wiesen von vornherein darauf hin, daß hauptsächlich nur eine Form entstanden sei, und die andere sich nur in geringer Menge gebildet haben konnte.

Die zur Bildung des Bitartrats nötige Menge von  $\alpha$ -Weinsäure wurde in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung allmählich mit der Base versetzt. Es fiel sofort das weinsäure Salz aus, das durch scharfes Absaugen von dem Sirup getrennt wurde. Die Base wurde mit reiner Natronlauge in Freiheit gesetzt, von der Lauge abgehoben und über Kali getrocknet. Im Lippichschen Halbschattenpolarimeter wurde im 0.5-dm-Rohr der Winkel  $\frac{\alpha}{2} = -1.47^\circ$  abgelesen. Nach nochmaligem Ansetzen mit  $\alpha$ -Weinsäure konnte der Winkel  $\frac{\alpha}{2} = -3.36^\circ$ , beim dritten Male der Winkel  $\frac{\alpha}{2} = -5.75^\circ$  beobachtet werden. Nachdem der Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Bitartrats von anfangs  $91^\circ$  bis auf  $93-94^\circ$  schließlich heraufgegangen war und sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte, wurde die Base abgeschieden und zeigte einen Winkel  $\frac{\alpha}{2} = -7.66^\circ$ , woraus sich

$$[\alpha]_D^{17} = -17.13$$

ergab.

Analyse des lufttrocknen *d*-weinsauren Salzes:

0.1160 g Sbst.: 0.1964 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N.C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. C 46.30, H 8.12.

Gef. » 46.17, » 8.20.

Das Platinsalz zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie das racemische Salz, 197—198°.

0.1191 g Sbst.: 0.0350 g Pt.

Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.38.

Das Goldsalz glich dem der racemischen Base, Schmp. 150—151°.

0.1554 g Sbst.: 0.0657 g Au.

Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.27.

### *d*-3-Methylconidin.

Die aus dem Sirup des Bitartrats abgeschiedene Base zeigte den Winkel  $\frac{\alpha}{2} = +4.81^\circ$ . Sie wurde mit *l*-Weinsäure angesetzt; es kristallisierte sofort das *l*-weinsaure Salz aus, das nach dem Umkristallisieren denselben Schmelzpunkt, 93—94°, wie das *d*-weinsaure Salz der *l*-Base zeigte. Im Polarimeter wurde bei 8° im 0.3-dm-Röhrchen der Winkel 4.283° bestimmt, aus dem sich

$$[\alpha]_D^{20} = +16.0^\circ$$

ergab. Platin- wie Goldsalz glichen den entsprechenden Salzen der *l*- und der *i*-Base und zeigten dieselben Schmelzpunkte.

## 183. Karl Löffler und Alfred Große: Versuch zur Synthese des Conidins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Da drei Derivate des Conidins, das 2-Methylconidin, das 3-Methylconidin und das 2-Äthylconidin bekannt waren, so schien es interessant, die Darstellung des Conidins selbst zu versuchen. Auf Grund der Analogie im Verhalten des halogenierten  $\alpha$ -Pipicolylmethylalkins,  $\alpha$ -Lupetidylalkins und  $\alpha$ -Pipicolyläthylalkins, welche Alkine durch Halogenwasserstoffabspaltung in die entsprechenden tertiären bicyclischen Basen übergehen, hatten wir schon früher<sup>1)</sup> den Versuch unternommen, über das  $\alpha$ -Pipicolylalkin zum Conidin zu gelangen, ein Versuch, der indessen nicht zu der gewünschten Base geführt hatte.

<sup>1)</sup> Löffler, diese Berichte **37**, 1870 [1904].