

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<sub>2</sub>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.

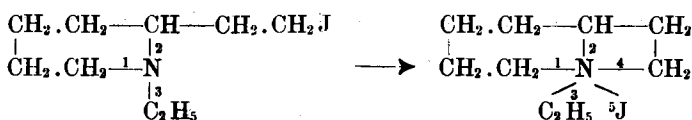
<sup>1)</sup> Löffler, diese Berichte **37**, 1870 [1904].

Wir hofften nun, auf andere Weise die Darstellung des Conidins durchführen zu können, indem wir von folgender Ueberlegung ausgingen: Das Ladenburgsche *N*-Äthylpiperocolylalkin, mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt, müßte eine Jodbase liefern, die in freiem Zustande dieselbe Umlagerung erleiden würde, die der eine von uns an dem Jodid des  $\alpha$ -Picolyl- und  $\alpha$ -Picolymethylalkins festgestellt hatte. Dieses Umlagerungsprodukt würde aber nichts anderes sein, als das Jodäthylat des Conidins.

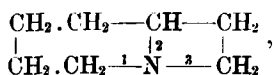


Glückte es nun weiter, in geeigneter Weise Halogenalkyl abzuspalten, so würde schließlich das freie Conidin resultieren müssen.

Neben der Synthese dieser Base schienen noch folgende Überlegungen stereochemischer Natur von Interesse zu sein: Das *N*-Äthylpiperocolylalkin enthält in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Durch die Umlagerung geht das ursprünglich dreiwertige Stickstoffatom in ein asymmetrisches fünfwertiges Stickstoffatom über. Es mußten somit mindestens zwei inaktive racemische Formen existenzfähig sein. Bezeichnen wir in der Formel der dem *N*-Äthyl- $\alpha$ -piperocolylalkin entsprechenden Jodverbindung



die beiden dem Piperidinringe angehörigen Valenzen des Stickstoffs als 1. und 2., die mit der Äthylgruppe gesättigte freie Valenz als 3., so muß nach Schließung des Ringes die dem Vierring angehörige Valenz als die 4. bezeichnet werden, falls man die elektronegative Valenz des Stickstoffs immer als die 5. betrachten will. Gelänge nun durch Abspaltung von Halogenalkyl die Darstellung des bicyclischen tertiären Conidins,



so gehört neben der unverändert gebliebenen 1. und 2. Valenz die 3. Valenz nunmehr dem 2. Ringsystem an, wodurch alle drei Valenzen in vollkommen stabiler Lage festgelegt sind, so daß ein Austausch derselben, wie er vielleicht bei den von Wedekind benutzten tertiären Aminen möglich ist, hier ohne tiefgehende Zerstörung des Systems ausgeschlossen erscheint. Durch Anlagerung desselben Halogenalkyls

mußte man nunmehr zu einer chemisch gleichen Ammoniumverbindung gelangen, in welcher jedoch die Äthylgruppe die 4. Valenz absättigt. Und so war es immerhin möglich, inaktive stereomere Verbindungen zu erhalten.

Tatsächlich glückte es nun sehr leicht, die halogenhaltige Base durch Ringschluß in die Ammoniumverbindung überzuführen; bei dem Versuche dagegen, bei höherer Temperatur Chloräthyl abzuspalten, zeigte es sich, daß durch Aufspaltung des Vierringes wiederum Halogenbase entstand. Durch diesen Verlauf der Reaktion war natürlich eine Entscheidung der zuletzt aufgeworfenen Frage illusorisch.

Indessen wurden folgende auffallende Tatsachen beobachtet: Die Halogenbase ließ sich wiederum durch Kochen in alkoholischer Lösung in eine Halogenammoniumverbindung überführen, deren Platinsalz einen um ca. 15° höheren Schmelzpunkt als das Platinsalz des durch erstmalige Umlagerung erhaltenen Halogenäthylats aufwies. Ferner zeigten auch die Chloroplatinate der freien Halogenbasen eine Differenz in ihren Schmelzpunkten, obwohl die Analysen stimmende Resultate gaben.

Ob diese auffällige Erscheinung nur auf Dimorphismus zurückzuführen ist oder aber im Sinne der Ladenburg'schen Theorie vom asymmetrischen dreiwertigen Stickstoff zu erklären wäre, wird einer genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse vorbehalten. Im Sinne der letzten Erklärung wäre anzunehmen, daß im Momente der Aufspaltung des Ringes durch die Steigerung der intramolekularen Bewegung leicht eine Verschiebung der mit der Äthylgruppe gesättigten Valenz in die stabilere Form eintrete, ein Vorgang ganz ähnlicher Art, wie er ja in jüngster Zeit von Ladenburg bei der Umwandlung des Isoconiins in Coniin angenommen wird.

#### Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf *N*-Äthyl- $\alpha$ -pipercolylalkin.

Das *N*-Äthyl- $\alpha$ -pipercolylalkin wurde nach der von Ladenburg<sup>1)</sup> angegebenen Methode dargestellt. Die Ausbeute aus 87 g angewandtem  $\alpha$ -Pipercolylalkin betrug 54 g. Davon wurden 4 g mit der sechsfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas rotem Phosphor im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 130° erhitzt. Nach dem Verjagen der Bromwasserstoffsäure wurde das Bromhydrat mit absolutem Alkohol ausgefällt. Aus Aceton krystallisiert es in kleinen warzenförmigen Gebilden. Schmp. 172°.

<sup>1)</sup> Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 137.

0.1836 g Sbst.: 0.2390 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. C 35.85, H 6.37.

Gef. » 35.50, » 6.65.

Platinsalz des *N*-Äthyl- $\alpha$ -2-bromäthyl-piperidins.

In einem kleinen Schütteltrichter wurde ein Teil des Bromhydrats mit Äther und konzentrierter Sodalösung übergossen. Das freigewordene Bromid wurde sofort von dem Äther aufgenommen. Zu der ätherischen Lösung wurde verdünnte Salzsäure gegeben und der Äther verdunstet. Nach dem Zusatz von Platinchlorid schieden sich im Vakuum kleine Krystalle aus. Schmp. 165—166°, nachdem die Substanz bereits vorher zusammengesintert ist.

0.1441 g Sbst.: 0.0833 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NBr.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 22.92. Gef. Pt 23.10.

Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure  
auf *N*-Äthyl- $\alpha$ -pipecolylalkin.

50 g des Alkins wurden mit 300 g rauch. Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor 10 Stunden lang im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Der Phosphor war fast völlig verschwunden, die Röhren zeigten starken Druck. Aus dem mit Wasser versetzten Inhalt fiel das Jodhydrat als wasserhelles Öl aus, das nach einiger Zeit erstarrte. Auch aus der eingedampften Mutterlauge wurden weitere Mengen gewonnen. Aus Alkohol krystallisiert es in kleinen, verfilzten Nadeln. Schmp. 165—166°.

0.1332 g Sbst.: 0.1350 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O. — 0.1193 g Sbst.: 0.1430 g AgJ (nach Carius).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NJ<sub>2</sub>. Ber. C 27.34, H 4.86, J 64.81.

Gef. » 27.57, » 4.92, » 64.77.

Platinchlorid wurde sofort reduziert.

Um zum Jodäthylat des Conidins zu gelangen, mußten wir die freie Base umlagern. Das Jodhydrat wurde bei Anwesenheit von alkoholfreiem Äther mit konzentrierter Sodalösung zerlegt und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, dann der Äther größtenteils abdestilliert und der Rückstand mit absolutem Alkohol mehrere Stunden gekocht. Auf Zusatz von trockenem Äther fiel das Jodäthylat sofort als weißes Krystallpulver aus. Es war äußerst hygroskopisch und konnte deshalb nicht näher untersucht werden. Durch Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde es in das Chloräthylat verwandelt.

Das Platinsalz des Conidinchloräthylats fiel aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zusatz von Platinchlorid aus, ging jedoch beim Er-

wärmen nach Zusatz von Wasser in Lösung und krystallisierte beim Erkalten in dunkelroten Krystallen aus. Schmp. 178° (Zers.).

0.1828 g Sbst.: 0.0519 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NCl)<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 28.32. Gef. Pt 28.38.

Engte man die konzentrierte wässrige Lösung des Chloräthylats weiter ein, so reagierte sie, die anfangs vollkommen neutral war, basisch, ein Umstand, der darauf hindeuten schien, daß bereits die Abspaltung von Chloräthyl und die Bildung von Conidin vor sich ging. Mit wenig Alkohol wurde sie in einen kleinen Destillierkolben gespült, dessen in der Mitte rechtwinklig umgebogenes Kondensationsrohr in einen kleinen Schütteltrichter mündete. Dieser Trichter tauchte in eine mit mäßig konzentrierter Salzsäure beschickte Saugflasche, die mit der Saugpumpe verbunden war. Zunächst wurde auf dem Wasserbade im Vakuum erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde allmählich zäher, bis sich zwei Schichten bildeten, deren obere eine leicht bewegliche Flüssigkeit war. Von der durchgesaugten Luft mitgerissene Teilchen lösten sich in der Salzsäure sofort unter Nebelbildung auf. Als in einem Paraffinbade von 165—170° erwärmt wurde, destillierte bei 65 mm Druck eine Base über, die sich in Salzsäure sofort löste. Die salzsaure Lösung wurde mit Nodalösung zerlegt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei eine Base überging, die sich am Boden absetzte. Sie wurde in Äther aufgenommen und mit Pottasche getrocknet. Der Rückstand des Ätherextrakts wurde destilliert. War tatsächlich Conidin entstanden, so mußte sein Siedepunkt nach Analogie des bis jetzt bekannten Homologen bei etwa 150—160° liegen. Doch selbst bei 180° Badtemperatur war noch nichts übergegangen, so daß schließlich im Vakuum destilliert werden mußte. Bei 26 mm Druck und 119—120° und bei nochmaliger Destillation bei 10 mm Druck und 109—110° ging die Base konstant über. Sie erwies sich wider Erwarten als stark halogenhaltig. Conidin konnte also auf keinen Fall vorliegen, die Reaktion war also nicht in der gewünschten Weise verlaufen. Eine Deutung, in welchem Sinne sie eingetreten sein konnte, sei im Folgenden gegeben:

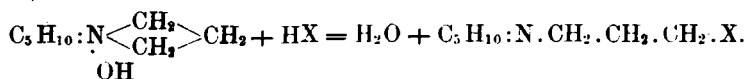
Vor einigen Jahren hatten Gabriel und Stelzner<sup>1)</sup> gezeigt, daß das aus Piperidin und  $\gamma$ -Chlorpropylphenoläther, Cl.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, erhältliche Phenoxypropylpiperidin, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>:N.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch Bromwasserstoffsäure bei 100° unter Abspaltung von Phenol in das Bromhydrat des *N*- $\gamma$ -Brompropylpiperidins, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>:N.[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Br, übergeht. Das freie, ölige, ätherlösliche Brompropylpiperidin lagerte sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in ein festes, ätherunlösliches Produkt um, das nach seinen Eigenschaften Trimethylenpiperidiniumbromid, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>:N  $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ , war.

Br

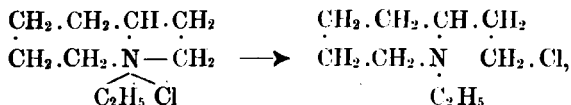
Die freie Ammoniumbase besaß die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Eindampfen mit überschüssiger Brom- bzw. Chlorwasserstoff-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2388 [1896]. S. auch Gabriel und Colman, diese Berichte 39, 2875 [1906].

säure unter Einlagerung von Halogenwasserstoff den Trimethyleniminring wieder aufzuspalten und sich in das ursprüngliche Halogenpropylpiperidin zurückzubilden.



In ganz übereinstimmender Weise hat nun im vorliegenden Falle durch das Erwärmen auf 170° nicht Abspaltung des Chloräthyls, sondern vielmehr Sprengung des Vierringes unter Regenerierung des *N*-Äthyl- $\alpha$ -2-chloräthylpiperidins,



stattgefunden.

0.1903 g Sbst.: 0.4334 g CO<sub>2</sub>, 0.1887 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 0.1326 g AgCl (nach Carius).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl. Ber. N 61.54, H 10.35, Cl 20.23.  
Gef. » 62.11, » 11.01, » 20.49.

Spez. Gewicht D<sub>15</sub> = 0.9964.

Das Platinsalz fiel auf Zusatz von Platinchlorid zu der stark konzentrierten Lösung des Chlorhydrats aus und lieferte beim Umkrystallisieren schöne, taflige Krystalle. Schmp. 168—170°.

0.1356 g Sbst.: 0.0342 g Pt.

[(C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 25.61. Gef. Pt 25.74.

Das Golddoppelsalz fiel zunächst ölig aus und erstarrte allmählich. Aus warmem Wasser krystallisiert es in Nadeln. Schmp. 109—110°:

0.1494 g Sbst.: 0.0568 g Au.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 38.25, Gef. Au 38.02.

Bei längerem Stehen färbte sich das *N*-Äthyl- $\alpha$ -chloräthylpiperidin gelblich, es trat Trübung ein, und schließlich setzte sich am Boden ein dunkel gefärbtes Öl ab. Kochte man in alkoholischer Lösung mehrere Stunden, so trat von neuem Ringschluß ein, das Chlor wanderte wieder zum Stickstoff, und es entstand ein Chloräthylat, wie die mit Äther herbeigeführte Fällung bewies. Wegen der Zerfließlichkeit derselben konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden. Das Platinsalz zeigte einen Schmelzpunkt, der viel höher als der des Platinsalzes des zuerst gewonnenen Chloräthylats lag. Es schmolz bei 192—193°, während jenes bereits bei 178° geschmolzen war.

0.0716 g Sbst.: 0.0201 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 28.32. Gef. Pt 28.07.

Das bromwasserstoffsäure Salz des *N*-Äthyl- $\alpha$ -2-bromäthylpiperidins wurde mit Sodalösung zerlegt, das freie Bromid mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Salzsäure versetzt. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde auf dem kochenden Wasserbade zweimal mit Chlorsilber digeriert und dann vom Halogensilber abgesaugt. Zu der eingeeengten Lösung des so erhaltenen *N*-Äthyl- $\alpha$ -2-chloräthylpiperidins wurde Platinchlorid gegeben, worauf sich im Vakuum-exsiccator kleine, dunkelrote, etwas weiche Krystalle abschieden, deren Schmelzpunkt bei 161—163° lag, während das Platinsalz des durch Aufspaltung des ersten Chloräthylats erhaltenen *N*-Äthyl- $\alpha$ -2-chloräthylpiperidins bei 168—170° geschmolzen war.

0.1529 g Sbst.: 0.0396 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>NCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 25.60. Gef. Pt 25.70.

Da nicht mehr genügend Material vorhanden war, um diese auffälligen Erscheinungen näher zu untersuchen, so mußten wir unsere Untersuchungen vorläufig abbrechen. In Anbetracht der Wichtigkeit der aufgeworfenen Fragen behalten wir uns jedoch eingehendere Prüfungen vor.

#### 184. Karl Löffler und Herbert Grunert: Spaltung des Phenyl- $\alpha$ -picolylalkins in seine optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Das Phenyl- $\alpha$ -picolylalkin wurde zuerst von Roth<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Benzaldehyd und  $\alpha$ -Picolin bei Gegenwart von Wasser im geschlossenen Rohr bei 135° erhalten.

Später modifizierte Bach<sup>2)</sup> die Methode, indem er zur Erlangung größerer Ausbeuten die Temperatur auf 160° erhöhte. Bei wiederholter Darstellung des Alkins folgten wir genau seinen Angaben, erhielten aber, als wir Benzaldehyd,  $\alpha$ -Picolin und Wasser in dem von ihm angegebenen Verhältnis 6:4:3 im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzten, einen Körper, der bezüglich seines Schmelzpunktes, Siedepunktes, sowie der Eigenschaften seiner Salze durchaus nicht den Angaben Roths über das Phenyl- $\alpha$ -picolylalkin entsprach, sondern sich als Stilbazol erwies. Die Temperatur 160°, die Bach für die Erreichung besserer Ausbeuten für vorteilhaft hält, ist offenbar schon zu

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss., Breslau 1900.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss., Breslau 1901.