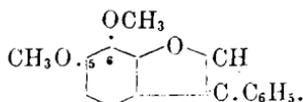


0.2000 g Subst.: 0.5094 g CO<sub>2</sub>, 0.0964 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.76, H 5.42.

Gef. » 69.46, » 5.35.

5.6-Dimethoxy-2-phenyl-  
cumaron,



Die Einwirkung des Brom-essigsäureäthylesters auf den eben beschriebenen Benzopyrogallol-dimethyläther verläuft etwas anders als auf andere bisher studierte *o*-Oxyketone, indem hier statt der erwarteten 5.6-Dimethoxy-2-benzoylphenoxyessigsäure das 5.6-Dimethoxy-2-phenylcumaron entsteht. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 83—84°, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und wird von reiner Schwefelsäure zunächst mit gelber Farbe gelöst; setzt man aber zu dieser Lösung eine Spur Eisenchlorid hinzu, so erhält man eine grüne Färbung, welche nach längerem Stehen violett wird.

0.2034 g Subst.: 0.5630 g CO<sub>2</sub>, 0.1052 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.48, » 5.74.

Bern, Universitätslaboratorium.

#### 463. A. Ladenburg und W. Sobecki:

##### Ein neuer Fall von Stickstoffisomerie in der Piperidinreihe.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1909.)

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> hat der eine von uns gezeigt, daß das synthetische *d*-Propyl-piperidin eine kleine Verschiedenheit von dem sorgfältigst gereinigten natürlichen Coniin aufweist, eine Verschiedenheit, die sich nur in dem optischen Drehungsvermögen zu erkennen gibt, während alle anderen Eigenschaften, wie Dichte und Siedepunkt etc., sich als identisch erweisen. Ferner ließ sich zeigen, daß das höher drehende synthetische Coniin durch Erhitzen auf 300° in das niedriger drehende, dem natürlichen entsprechende Coniin übergeht.

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte **27**, 3062 [1894]; **29**, 2706 [1896]; **39**, 2486 [1906]; **40**, 3734.

Ein zweiter Fall einer Stickstoffisomerie fand sich beim Stilbazolin<sup>1)</sup>. Durch Spaltung des *r*-Stilbazolins mittels *d*-Weinsäure erhält man eine Base vom Drehungswinkel  $-9.09^\circ$ . Wird diese eine zeitlang auf  $300^\circ$  erhitzt, so fällt der Drehungswinkel auf  $-6.4^\circ$ . Mit Hilfe des neutralen *l*-Tartrats läßt sich aus dieser Base ein Stilbazolin vom Drehungswinkel  $-5.69^\circ$  erhalten.

Ein ähnliches Verhalten wie beim Coniin und Stilbazolin konnten wir bei dem *r*-Benzyl- $\alpha$ -Pipicolin konstatieren. Es zeigte sich nämlich, daß die aktiven *d*-Benzyl-pipicoline verschiedene Drehungsvermögen aufweisen, je nach ihrer Darstellung. Es wurde das eine Mal ausgegangen von reinem, optisch-inaktivem  $\alpha$ -Pipicolin; dieses wurde mit Benzylchlorid behandelt und das daraus erhaltene *r*-Benzylpipicolin mit Hilfe des Bitartrats in die optischen Antipoden zerlegt. Es zeigte so schließlich ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = +102.53^\circ$  bei  $21^\circ$ .

Der andere Weg bestand darin, daß reines  $\alpha$ -Pipicolin in die optischen Antipoden zerlegt und das reine *d*-Pipicolin mittels Benzylchlorid in das *d*-Benzylpipicolin übergeführt wurde. Es zeigte schon einen höheren Drehungswinkel, als die zuerst dargestellte Base. Nach dem Überführen in das Bitartrat und Umkrystallisieren desselben betrug das optische Drehungsvermögen des daraus regenerierten Benzylpipicolins  $[\alpha]_D = +105.94^\circ$  bei  $21^\circ$ .

#### Darstellung des Pipicolins.

Das hierzu nötige Picolin wurde aus dem rohen Erknerschen  $\alpha$ -Picolin (Sdp.  $127-131^\circ$ ) erhalten, indem letzteres nach der Vorschrift von Ladenburg<sup>2)</sup> in das Quecksilbersalz verwandelt und dieses noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die daraus regenerierte Base sott bei  $128-128.5^\circ$  (Quecksilberfaden im Dampf). Oberhalb dieser Temperatur ging kein Tropfen über. — Die Reduktion des Picolins wurde in der üblichen Weise mit Natrium und Alkohol ausgeführt. Das rohe salzsaure Salz zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Alkohol den Schmp.  $205^\circ$ . Nach weiterem dreimaligen Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt bei  $208-209^\circ$ , ohne sich nunmehr weiter zu ändern. — Die Spaltung des *r*-Pipicolins geschah in der gewöhnlichen Weise durch Umkrystallisieren des *d*-Bitartrats. So wurde ein *d*-Pipicolin erhalten, das einen Drehungswinkel von  $30.4^\circ$  zeigte, der sich bei weiterem, fortgesetztem Reinigen über das Pipicolinbitartrat nicht mehr änderte. Dieser

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte **36**, 3694 [1903]; **37**, 3688 [1904].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **247**, 5.

Drehungswinkel wurde bei drei von einander unabhängigen Versuchen immer wieder erhalten. Ladenburg<sup>1)</sup> gibt ihn zu 31.2° an und Marckwald<sup>2)</sup> bis zu 32°. Dieser Winkel wurde auch bei einem anderen Versuche erreicht, als auf die Reinigung des Pipecolinhydrochlorids nicht so viel Sorgfalt, wie bei den letzten Versuchen verwendet wurde. Durch weiteres Umkrystallisieren des Bitartrats jedoch sank auch dann der Drehungswinkel auf 30.4°. Ob hierbei eine zweite Form des *d*-Pipecolins den Drehungswinkel erhöht, konnte bis jetzt noch nicht entschieden werden.

### Benzylierung des Pipecolins.

Äquimolekulare Mengen von reinem *r*-Pipecolin und Benzylchlorid wurden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr vermischt. Bald beginnt die Mischung, sich zu trüben und von selbst langsam zu erwärmen. Sie wird dann breiig, schmilzt jedoch wieder, da sich nunmehr die Masse ziemlich stark erhitzt, ohne jedoch Dampfblasen aufzuwerfen. Es wurde nur bei der Benzylierung des aktiven Pipecolins für Kühlung gesorgt. — Wenn die Masse zu erstarren beginnt, wird das Produkt ins siedende Wasserbad gestellt und darin 3—4 Stunden lang erhitzt zwecks vollständiger Beendigung der Reaktion. Die nunmehr vollkommen erstarrte Masse wird in wenig Wasser, dem man etwas Salzsäure zugibt, gelöst und Wasserdampf durch die Lösung durchgetrieben, der das unverbrauchte Benzylchlorid fortführt. Nunmehr wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Natronlauge übersättigt und die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat — die Base scheidet sich zum großen Teil ab — wird mit etwas festem Kali versetzt und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kali wurde die Base im Vakuum destilliert. Es gehen zunächst einige Tropfen unangegriffenes Pipecolin über. Darauf wurde die Vorlage gewechselt. Das *r*-Benzylpipecolin destillierte bei 160—162° (unkorr.) unter 47 mm Druck. Unter Atmosphärendruck siedet es bei 267° (korr.), wobei es sich, scheinbar aber erst in Berührung mit Luft, ein wenig gelb färbt. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der Theorie. Frisch im Vakuum destilliert, zeigt die Base nur einen Stich ins Gelbe. Bei längerem Stehen an der Luft bräunt sie sich und scheidet mit der Zeit Harzflocken ab.

### Spaltung des racemischen Benzylpipecolins.

In einem Vorversuch wurde gefunden, daß die Spaltung der racemischen Base leicht mit Hilfe des Bitartrats bewerkstelligt werden kann. Nach dem Impfen mit einem Splitter *d*-Coniinbitartrat krystallisierte die Masse ziemlich schnell. Die aus den Krystallen abgeschiedene Base drehte + 18.7° im 5-cm-Rohr. — Nunmehr wurde die Spaltung einer größeren Menge (152.6 g) vorgenommen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren des Bitartrats zeigte die Base im 5-cm-Rohr eine Drehung von 47.9°, nach viermaligem Umkrystallisieren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 860 [1893]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 46 [1896].

49.1° usw. — Die Drehungswinkel der Base aus den einzelnen Krystallfraktionen des Bitartrats werden weiter unten zusammengestellt.

Die Benzylisierung des optisch-aktiven *d*-Pipicolins geschah genau so, wie die des racemischen. Es wurde, wie schon erwähnt, darauf geachtet, daß die Reaktionstemperatur nicht zu sehr steige, um Racemisation möglichst zu vermeiden. Das hierbei gewonnene und im Vakuum fraktionierte Benzylpipicolin drehte im 5-cm-Rohr 50.1° nach rechts. Es wurde mit *d*-Weinsäure angesetzt und aus dem krystallisierten Bitartrat die Base in Freiheit gesetzt. Sie drehte 50.4°; diese wurde von neuem mit Weinsäure angesetzt usw.

Die folgende Tabelle gibt an, wie sich die Drehungswinkel der beiden *d*-Benzylpipicoline bei fortgesetztem Umkrystallisieren ihrer Bitartrate ändern. Die in einer Horizontalzeile stehenden Werte entsprechen den Drehungswinkeln der beiden Benzylpipicoline, wie sie kurz hintereinander beobachtet wurden, um den Einwand, es seien Temperaturschwankungen, die die Differenzen hervorbringen, zu beseitigen. Der Einfluß der Temperatur ist, wie es sich zeigte, nicht gering. Alle Beobachtungen, mit Ausnahme des letzten Paares, wurden bei 18—19° vorgenommen; das letzte Paar bei 21°. Man sieht einen deutlichen Unterschied. Die Base wurde stets vor dem Einfüllen in das Polarisationsröhrchen sorgfältig mit Kali getrocknet und dann im Vakuum rektifiziert, wobei die ersten Tropfen nicht mit benutzt wurden. Alle Messungen wurden in einem und demselben Polarisationsröhrchen von 5 cm Länge<sup>1)</sup> ausgeführt; die direkt abgelesenen Werte seien hier zusammengestellt.

Der Drehungswinkel betrug:

A. Des Benzylpipicolins, das durch Spaltung des racemischen Benzylpipicolins gewonnen wurde:

Nach 3-maligem Umkrystallisieren des Bitartrats	47.9°
» 4- » » » »	49.1°
» 5- » » » »	49.3°
» 6- » » » »	49.6°
» 7- <sup>2)</sup> » » » »	49.1°
» 8- » » » »	49.2°
» 9- » » » »	48.5°

B. Des aus aktivem Pipicolin gewonnenen Benzylpipicolins:

Nach 1-maligem Umkrystallisieren des Bitartrats	50.4°
» 2- » » » »	50.7°
» 3- » » » »	50.6°
» 4- » » » »	50.1°

<sup>1)</sup> Die genaue Länge des Polarisationsröhrchens betrug 49.65 mm.

<sup>2)</sup> Die Base, die aus der Mutterlauge frei gemacht wurde, drehte 49.9°.

Man erkennt den deutlichen Unterschied von etwa 1.5° per 5-cm-Rohr. Man sieht auch, daß die Base A ein wenig von der Base B enthält, da zunächst die Unterschiede kleiner sind.

Um zu sehen, ob sich die Basen auch in anderer Beziehung unterscheiden, haben wir die Dichten und die Brechungsindices bestimmt. Sie erwiesen sich als identisch. Auch die Salze zeigen kaum Unterschiede. Die beiden Bitartrate schmelzen gleich bei 67—69°.

Die durch Spaltung des racemischen Benzylpipecolins gewonnene Base (A) von niederem Drehungsvermögen besitzt die Dichte  $d_{21} = 0.9527$  und einen Brechungsindex  $n_D = 1.5187$ .

0.1951 g Sbst.: 0.5894 g CO<sub>2</sub>, 0.1764 g H<sub>2</sub>O. — 0.2216 g Sbst.: 0.6682 g CO<sub>2</sub>. Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 82.46, H 10.12.  
Gef. » 82.39, 82.24, » 10.12.

Das Goldsalz wurde krystallisiert erhalten durch Zusammenbringen der äquivalenten Mengen von Goldchlorid und Base in viel rauchender Salzsäurelösung und Eindunsten des Gemisches im Vakuum über Kali. Der Schmelzpunkt des Salzes lag bei 110—112°.

0.3828 g Sbst.: 0.1427 g Au.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 37.26. Gef. Au 37.28.

Die zweite Base (B), erhalten durch Benzylierung des optisch-aktiven Pipecolins, von höherem Drehungsvermögen, besitzt die Dichte  $d_{21} = 0.9525$  und einen Brechungsindex  $n_D = 1.5182$ .

0.1909 g Sbst.: 0.5768 g CO<sub>2</sub>, 0.1752 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 82.46, H 10.12.  
Gef. » 82.40, » 10.27.

Das Goldsalz wurde wie dasjenige der ersten Base erhalten. Schmp. 112—114°.

0.3218 g Sbst.: 0.1199 g Au.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N.HCl.AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 37.26. Gef. Au 37.26.

Die Platinsalze der beiden Benzylpipecoline ließen sich nicht krystallisiert erhalten.