

Das *Dibromid* krystallisirt aus Alkohol in bei 192° schmelzenden Nadeln.

0,1596 g gaben 0,1408 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{20}O_2Br_2$	
Br	37,35	37,54

---

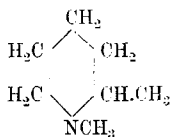
## Ueber die Constitution des Dimethylpiperidins und seiner Homologen;

von *A. Ladenburg*, *M. Mugdan* und *O. Brzostowicz*;

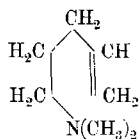
mitgetheilt von *A. Ladenburg*.

(Eingelaufen am 22. Mai 1894.)

Bekanntlich hat A. W. v. Hofmann gezeigt, dass die Methylierung des Piperidins den von ihm vordem aufgestellten Regeln zuwiderläuft, indem das Piperidin, welches zweifellos eine secundäre Base ist, zwei Atome Wasserstoff gegen Methyl austauscht und so das unzersetzt flüchtige Dimethylpiperidin  $C_8H_{14}N(CH_3)_2$  liefert. Die Erklärung dieser bemerkenswerthen Thatsache glaubte Hofmann dadurch geben zu können, dass er annahm, das zweite Methyl sei in den Kern getreten, d. h. an Kohlenstoff gebunden und er gab daher dem Dimethylpiperidin etwa folgende Formel:



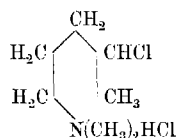
Ich habe dagegen ausgeführt, dass diese Formel unmöglich richtig sein könne, weil sonst das Dimethylpiperidin mit einem methyilirten Pipecolin identisch sein müsse, was thatsächlich nicht der Fall ist, und weil auch das ganze Verhalten des Dimethylpiperidins gegen die Hofmann'sche Auffassung spricht. Ich schlug die folgende Formel vor:



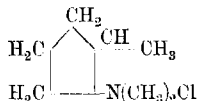
welche namentlich auch für die, bei der weiteren Einführung von Methyl, erfolgende Spaltung in Trimethylamin und Piperilen  $\text{C}_5\text{H}_8$  ein Verständniss bot.

Merling, der anfangs gegen diese letztere Auffassung aufgetreten ist<sup>1)</sup>, hat später neue Argumente für sie beigebracht.

Hofmann hatte nämlich weiter angegeben, dass das Dimethylpiperidin durch Erwärmen im Salzsäurestrom unter Abspaltung von Chlormethyl Methylpiperidin regenerire. Merling zeigt nun<sup>2)</sup>, dass diese Angabe unrichtig ist, indem nicht Methylpiperidin, sondern eine davon verschiedene Base, die Merling als Dimethylpyrrolidin auffasst, entsteht. Er zeigt ferner, dass diese Zersetzung in der Art vor sich geht, dass zunächst zwei Moleküle Salzsäure addirt werden, wodurch salzsaures Hydrochloridimethylpiperidin entsteht.



Die daraus durch Natronlauge abgeschiedene Base, das Hydrochloridimethylpiperidin, verwandelt sich beim Erhitzen auf  $150^\circ$  in das isomere Dimethylpyrrolidinmethylammoniumchlorid



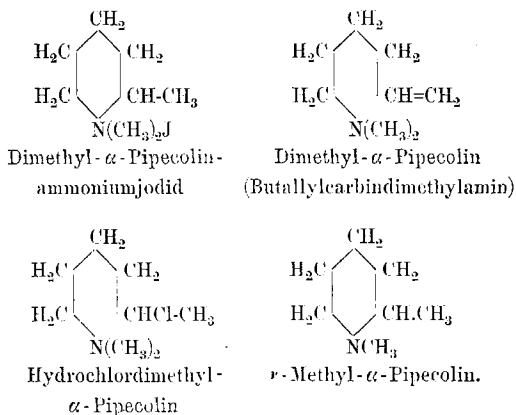
welches bei weiterem Erhitzen Chlormethyl abspaltet und  $\alpha$ -Dimethylpyrrolidin erzeugt.

Ausserdem wird in der angezogenen Untersuchung nachgewiesen, dass Dimethyl- $\alpha$ -Pipicolin sich gegen Salzsäure

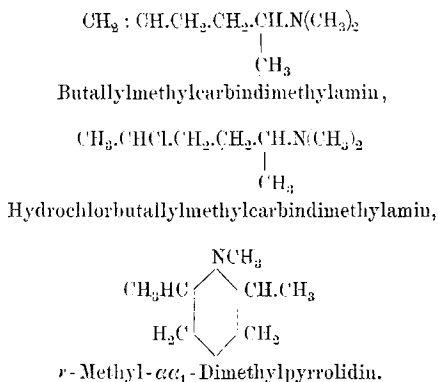
<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2139.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **264**, 310.

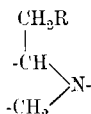
ganz anders verhält, indem es nicht in eine Pyrrolidinverbindung übergeht, sondern *r*-Methyl- $\alpha$ -Pipecolin erzeugt, was Merling in folgender Weise zu erklären versucht:



Dagegen findet Merling, dass das von ihm synthetisch gewonnene Butallylmethylcarbindicimethylamin sich wie Dimethylpiperidin verhält, d. h. bei der Behandlung mit HCl etc. ein Pyrrolidinderivat, nämlich Trimethylpyrrolidin erzeugt, was durch folgende Formeln anschaulich zu machen versucht wird:



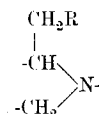
Aus diesen verschiedenen Thatsachen glaubt nun Merling schliessen zu dürfen, dass *nur* diejenigen Basen, welche die Gruppe



enthalten, sich wie *ν*-Methyl- $\alpha$ -Pipicolin bei Methylierung und nachheriger Behandlung mit HCl verhalten und schliesslich die Ausgangsbasis regenerieren.

Dieser Schluss, der zunächst noch mit einer gewissen Zurückhaltung ausgesprochen wird, erlangt für Merling nach einigen Monaten, ohne dass neue Thatsachen zu seiner Begründung beigebracht werden, apodiktische Gewissheit, und wird benutzt, um daraus sehr eigenthümliche Formeln für Tropin und Ecgonin aufzustellen<sup>3)</sup>.

Gegen diese Auffassungen bin ich bereits vor längerer Zeit aufgetreten, indem ich namentlich hervorhob, dass der Satz, wonach nur diejenigen Piperidinderivate mit der Gruppe



bei Methylierung und Salzsäurebehandlung regeneriert würden, weit über die Thatsachen hinausgehe, und darthat, dass alle bisher beobachteten hierher gehörigen Erscheinungen zu der Annahme führen, dass  $\alpha$ -substituirte Piperidine bei jener Behandlung regeneriert würden, während Piperidin selbst und andere Piperidinabkömmlinge zu Pyrrolidinderivaten führen<sup>4)</sup>.

Ogleich nun spätere Versuche von Merling damit vollkommen im Einklang standen<sup>5)</sup>, so habe ich doch geglaubt, auch meinerseits diese viel umstrittene Frage durch weitere Versuche ihrer Lösung näher zu bringen. Und zwar wurden diese Versuche in erster Linie auf das Coniin ausgedehnt.

Hier aber hat eine Beobachtung von grosser Tragweite, welche der Eine von uns (Mugdan) machte, die ganze Frage

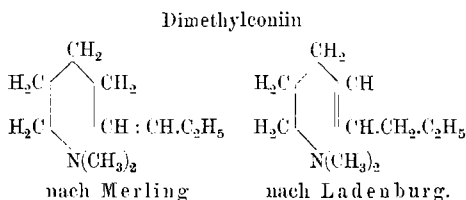
<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3108.

<sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1064.

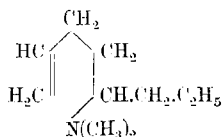
<sup>5)</sup> Diese Annalen **278**, 1.

in eine neue Phase gerückt, sodass die Versuche einen grösseren Umfang annahmen als Anfangs projectirt war.

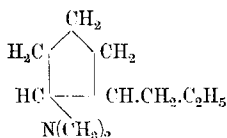
Es hat sich nämlich gezeigt, dass das *Dimethylconiin optisch activ ist*, während weder Merling's Formel für Dimethylpipecolin, noch die meinige zu einem Gebilde mit asymmetrischem Kohlenstoff führt:



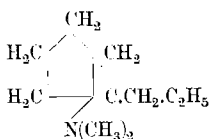
Man könnte nun versucht sein, um den asymmetrischen Kohlenstoff des Coniins zu erhalten, dem Dimethylconiin folgende Formel zu geben:



allein dann hätte es bei der Behandlung mit HCl sich wie Dimethylpiperidin verhalten und ein Pyrrolidinderivat liefern müssen, wenn überhaupt die Constitution des Dimethylpiperidins richtig angenommen war. So waren denn jetzt die Spaltungsversuche des Dimethylconiins von besonderer Bedeutung geworden. Sie lieferten, wie unten gezeigt wird, Coniin. Ferner schien es angezeigt, die Zerlegung des Dimethylpiperidins einer erneuten Prüfung zu unterwerfen und womöglich den bestimmten Nachweis zu führen, dass dieselbe zu einer Pyrrolidinverbindung führe, indem man entweder bis zum Pyrrolidin selbst oder bis zu einem bekannten Derivate den Abbau fortsetzte. Auch dieses ist gelungen, und damit war die obige Formel für Dimethylconiin als unrichtig zu verwerfen. Es blieb uns dann noch die Formel übrig

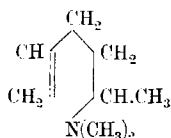


denn auch die Formel

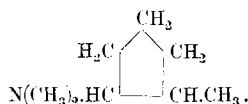


ist, weil sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, ausgeschlossen.

Weitere Gründe für diese Auffassung des Verhaltens der  $\alpha$ -substituirt Piperidinderivate lieferten die bereits früher und neuerdings gewonnenen Erfahrungen beim  $\alpha$ -Pipicolin. Hier wurde zunächst aus einem optisch activen Pipicolin Dimethylpipicolin dargestellt und auch dieses optisch activ, wenn auch nur schwach drehend, gefunden. In Folge dessen konnten die früheren Formeln für dasselbe nicht beibehalten werden, da diese nicht asymmetrisch sind. Die dann zunächst ins Auge zu fassende Formel

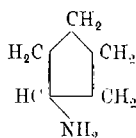


ist aber aus denselben Gründen wie die entsprechende für das Dimethylconiin zu verwerfen, wobei noch als neues und entscheidendes Argument hinzukommt, dass dieses Schema aus triftigen Gründen dem Butallylmethylcarbindimethylamin zugeschrieben wird (siehe oben und diese Annalen **264**, 310). So bleibt denn für das Dimethyl- $\alpha$ -Pipicolin nur eine Formel, wonach es ein Abkömmling eines  $c$ -Pentans ist, nämlich

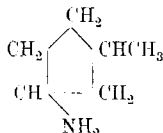


Erscheint so einerseits, nachdem alle anderen für das Dimethylpipercolin etwa sonst in Betracht kommenden Formeln ausgeschlossen sind, dieses Schema als das einzig mögliche, so kann man doch andererseits nicht behaupten, dass es mit *allen* Erfahrungen in gutem Einklang stehe. Schon die hier vielfach erwähnte, leichte Addition von Salzsäure erscheint immerhin auffallend, wenn man die sonst beobachteten Thatsachen über die Stabilität des c-Pentans in Betracht zieht. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass die von Merling<sup>6)</sup> beobachtete Entstehung von Diallyl aus dieser Base durch dieses Schema eine weit weniger befriedigende Erklärung findet, als das bei den früheren Formeln der Fall war.

Wenn diese Gründe auch nicht schwerwiegend genug sind, um die aufgestellten Formeln zu verwerfen, so sollte doch hier betont werden, dass die Theorie von van t'Hoff und Le Bel hier zu wirklichen Schwierigkeiten führt, worauf unten zurückgekommen ist. Ferner soll hier noch hervorgehoben werden, dass die neue Auffassung für das Dimethylpiperidin dieses als der von J. Wislicenus kürzlich aus dem Adipinketon erhaltenen Base<sup>7)</sup>



und dem von Semmler aus dem Methyladipinketon gewonnenen Methylpentamethenylamin



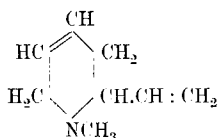
verwandt erscheinen lässt.

Selbstverständlich erscheint jetzt auch die Zerlegung des Tropicins und die Bildung von Tropiliden in neuem Lichte, weshalb ich noch kurz hierauf eingehen will.

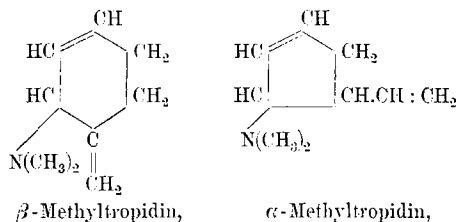
<sup>6)</sup> Diese Annalen **264**, 310.

<sup>7)</sup> Diese Annalen **275**, 326.

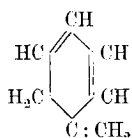
Tropidin behält die für dasselbe schon früher<sup>8)</sup> aufgestellte Formel:



$\alpha$ - und  $\beta$ -Methyltropidin werden aber jetzt in folgender Weise formulirt:



wobei vorausgesetzt wird, dass sowohl Tropilen wie Tropiliden aus  $\beta$ -Methyltropidin gebildet werden, während aus der  $\alpha$ -Verbindung durch Aufnahme von HCl, wobei der Ring gesprengt wird, unter Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  Tropidin regenerirt wird. Das Tropiliden behält seine frühere Formel



und seine Entstehung aus  $\beta$ -Methyltropidin ist ohne weiteres zu verstehen.

## Experimenteller Theil.

### I. Darstellung von Dimethylpiperidin.

Schon früher habe ich gezeigt, dass beim Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Methylalkohol auf  $200^\circ$  neben *v*-Methylpiperidin Dimethylpiperidin entsteht<sup>9)</sup>. Jetzt wurde diese Reaction zur Darstellung des letzteren Körpers benutzt.

<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1067.

<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2057.



Es werden je 10 g Piperidinchlorhydrat mit 10 g absolutem Methylalkohol in zugeschmolzenem Robre zehn Stunden lang auf 250° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt einen zähen Syrup dar, auf dem eine kleine Schicht Chlormethyl schwimmt, weshalb die Röhren mit grosser Vorsicht geöffnet werden müssen. Der Syrup wird mit Wasser aufgenommen und der überschüssige Methylalkohol durch Abdampfen entfernt. Der Rückstand wurde darauf mit Chloroform ausgeschüttelt, um kleine Mengen harziger Beimengungen zu entfernen, alsdann wurde mit Natron versetzt und die geringen Mengen von Methylpiperidin abdestillirt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Dem Rückstand wurde das Dimethylpiperidinammoniumchlorid durch Alkohol entzogen, wobei Kochsalz zurückbleibt. Die Reinheit des so gewonnenen Ammoniumchlorids wurde durch Darstellung des Platindoppelsalzes und Golddoppelsalzes sicher gestellt. Das erstere:  $(C_7H_{16}NCl)_2PtCl_4$ , wird durch Abdampfen der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Ammoniumchlorids und Fällen mit Aetheralkohol gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sich der Körper in prächtigen, rothen, durchsichtigen Krystallen aus. Die Analyse ergab Folgendes:

0,2438 g gaben 0,0744 Pt.

0,1476 g „ 0,1434  $CO_2$  und 0,1567  $H_2O$ .

	Berechnet für $(C_7H_{16}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	30,59	30,52
C	26,44	26,50
H	5,04	5,21

Das *Goldsalz*,  $C_7H_{16}NHClAuCl_3$ , fällt beim Versetzen des Ammoniumchlorids mit Goldchlorid als hellgelber Niederschlag aus, der aus heisser Salzsäure umkrystallisirt in feinen, gelben Nadeln gewonnen wird.

0,2393 g des trocknen Salzes gaben 0,1039 Au.

	Berechnet für $C_7H_{16}NHClAuCl_3$	Gefunden
Au	43,46	43,40

Von diesem Ammoniumchlorid wurden circa 65 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten. Zur Darstellung von Dimethylpiperidin wurde das Chlorid in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Silberoxyd zusammengerührt, wobei die Umwandlung fast momentan vor sich geht. Die vom Chlor-silber filtrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft und trocken destillirt. Dabei zeigte sich ein solches Schäumen, Blasenwerfen, Stossen und dergleichen, dass zum Abdestilliren weniger Cubikcentimeter Stunden erforderlich waren. Alle bekannten Mittel, diesem Uebelstande zu begegnen, schlugen fehl. Schliesslich zeigte sich, dass durch Anwendung einer nicht zu engen Capillare, mittelst welcher Luft auf die Oberfläche geblasen wurde, ein ruhiges Destilliren zu erzielen war (B). Aus dem Destillat wurde die Base durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Sie siedete bei 117—120°.

## II. Darstellung von Dimethylpyrrolidin.

Dieselbe wurde zum Theil nach der von Merling angegebenen Methode ausgeführt<sup>10)</sup> zum Theil wurde nach einem abgekürzten Verfahren gearbeitet, das hier angegeben werden soll.

In salzsaures Dimethylpiperidin wurde bei einer Temperatur, die bis 220° stieg, so lange Salzsäuregas eingeleitet, als Chlor-methyl entwich. Dann wurde der Salzsäurestrom unterbrochen und weiter erhitzt. Zunächst entwich Chlorwasserstoff, dann trat Zersetzung ein und es destillirte eine Base, deren Platin-salz aus alkoholischer Lösung krystallisirt erhalten wurde; dasselbe schmolz bei 222—225° unter Zersetzung.

0,2563 g bei 100° getrocknet gaben 0,0818 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	
Pt	32,00	31,93

Die Base ist demnach identisch mit Dimethylpyrrolidin. Die Ausbeute war aber keine sehr zufriedenstellende. Der Siedepunkt der Base wurde zu 98—101°, das spec. Gew. bei 0° =

<sup>10)</sup> Diese Annalen **261**, 310.

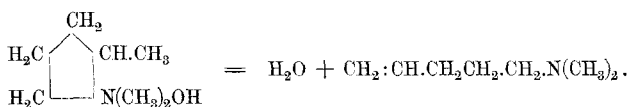
Annalen der Chemie **279**. Bd.

0,8089, bei  $15^{\circ} = 0,7968$  gefunden. Merling giebt als Siedepunkt  $96-97^{\circ}$ , für das spec. Gew. bei  $15^{\circ} = 0,799$  an.

### III. Verwandlung von Dimethylpyrrolidin in Dimethylpiperidin.

Wird die vorstehend beschriebene Base in methylalkoholischer Lösung mit einem Molekül Jodmethyl tropfenweise und unter Kühlung versetzt und dann bis zum Eintritt neutraler Reaction erwärmt, so erhält man eine Lösung von Trimethylpyrrolidiniumjodür. Dieselbe wird mit Wasser versetzt, der Alkohol durch Abdampfen entfernt und durch Silberoxyd entjodet. Die Lösung der entstandenen Ammoniumbase wird durch Destillation zunächst von Wasser befreit, zuletzt geht mit demselben ein Oel über, das über Kali getrocknet den Siedep.  $117-118^{\circ}$  und das spec. Gew.  $0,7675$  bei  $0^{\circ}$  besass. (Das specifische Gewicht von Dimethylpiperidin wurde zu  $0,7705$  bei  $0^{\circ}$  gefunden). Da auch die Eigenschaften der Salze mit denen des Dimethylpiperidins übereinstimmen, so ist kein Zweifel, dass hier Dimethylpiperidin entstanden ist.

Die Reaction muss in folgender Weise aufgefasst werden:



### IV. Verwandlung von Dimethylpyrrolidin in $\alpha$ -Methylpyrrolidin.

Wird salzsaures Dimethylpyrrolidin bis auf etwa  $220^{\circ}$  erhitzt, indem ein Strom trockner Salzsäure darüber geleitet wird, so spaltet sich reichlich Chlormethyl ab. Nach beendeter Reaction wird das zurückgebliebene Chlorhydrat in Wasser gelöst und in Nitrosamin verwandelt. Dieses in Aether gelöst und über Chlorcalcium getrocknet, lieferte nach der Entfernung des Lösungsmittels ein über  $200^{\circ}$  nicht constant siedendes Oel. Bei der Zerlegung mit gasförmiger Salzsäure bei mässiger Temperatur entstanden durch Harzbildung Verluste, so dass nur verhältnissmässig wenig und kein reines Chlorhydrat erhalten wurde. Daher konnte auch weder ein brauchbares Gold- noch

Platinsalz daraus gewonnen werden und wurde das vorhandene Material zur Darstellung eines Quecksilbersalzes verwortheret, das aus heissem Wasser umkrystallisirt in durchsichtigen, scharf ausgebildeten Prismen erhalten wurde. Nach dem Trocknen bei 100°, wobei kein Krystallwasser entwich, gab dasselbe bei der Analyse folgende Resultate:

0,2555 g gaben 0,0209 H<sub>2</sub>O und 0,0352 CO<sub>2</sub>.  
 0,3477 g „ 0,2773 HgS.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NHCl <sub>1,5</sub> HgCl <sub>2</sub>	
H	0,81	0,98
C	4,06	3,76
Hg	67,77	67,59

Bei einer zweiten Darstellung wurde die Reinigung mittelst der Nitrosoverbindung umgangen und aus dem direct erhaltenen Chlorhydrat durch Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt und mit Wasser destillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt, abgedampft, in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Platinchloridlösung versetzt, wodurch sofort ein gelber Niederschlag ausfiel, der mit Aetheralkohol gewaschen wurde. Aus heissem Wasser krystallisirte das Salz in feinen Nadeln, die bei 172—173° schmolzen.

Eine Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes mit 0,2399 g gab 0,0785 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NHCl) <sub>2</sub> ·PtCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	
	32,52	32,72

Genau dieselben Zahlen haben Tafel<sup>11)</sup> und Neugebauer bei der Analyse des Platindoppelsalzes von  $\alpha$ -Methylpyrrolidin gefunden, das sie aus dem Anhydrid der  $\gamma$ -Amidovaleriansäure erhielten. Den Schmelzpunkt ihres Platinsalzes geben sie leider nicht an. Wir glauben aber doch aus der sonstigen Uebereinstimmung den Schluss auf die Identität beider Basen ziehen zu sollen. Dass hier kein Piperidin vorliegt, ist sowohl durch

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1866.

die Eigenschaften dieses Platindoppelsalzes, wie durch die des Chlorhydrats, welches sehr zerfliesslich ist, erwiesen.

Zur weiteren Charakterisirung der entstandenen Base wurde auch noch das Golddoppelsalz dargestellt, das aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats durch Goldchlorid gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt in hübschen Nadeln erhalten wird. Bei der Goldbestimmung lieferte das Salz Zahlen, die auf das normale Goldsalz  $C_5H_{11}NHClAuCl_3$  gut stimmen.

0,1282 g gaben 0,0590 Au.

	Berechnet	Gefunden
Au	46,32	46,02

Der Schmelzpunkt dieses Goldsalzes wurde bei  $212^{\circ}$  gefunden.

Tafel und Neugebauer scheinen das normale Goldsalz nicht erhalten zu haben. Sie beschreiben wenigstens nur ein Goldsalz, welches aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt wird und die sehr unwahrscheinliche Formel  $(C_5H_{11}NHCl)_2AuCl_3$  besitzen soll.

#### V. Darstellung des Dimethylconiins.

Man löst 24 g Coniin in der doppelten Menge Alkohol und versetzt die Lösung mit 25 g Kali, die in 100 g Alkohol gelöst sind<sup>12)</sup>. Dann wird nach und nach 80 g Jodmethyl unter Kühlung zugesetzt, wobei übrigens trotzdem eine starke Wärmeentwicklung zu bemerken ist. Nach beendeter Reaction wird die Masse zur Trockne gedampft, wobei nur wenig Base entweicht, und dem Rückstande durch mehrmaliges Auskochen mit Chloroform das gebildete Dimethylconiumjodür entzogen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird in Wasser gelöst, der Rest des Chloroforms fortgetrieben und die wässrige Lösung zur Krystallisation gebracht, wobei prachtvolle grosse Prismen erhalten werden. Das Jodür wird dann wieder in Wasser gelöst und durch Silberoxyd entjodet, von dem Jodsilber filtrirt, aus der Lösung das meiste Wasser verdampft

<sup>12)</sup> Vergl. Ladenburg, diese Annalen **247**, 56.

und zuletzt destillirt, wobei schliesslich Dimethylconiin in reichlicher Menge (75 pC. der Theorie) erhalten wird. Die Base siedet nach dem Trocknen, den Hofmann'schen Angaben entsprechend, bei 181—182°. Das specifische Gewicht der Base bei 20° wurde zu 0,7902 gefunden.

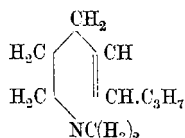
Dieses Dimethylconiin erwies sich als stark rechtsdrehend, der Drehungswinkel wurde zu 13,47° gefunden, während das Ausgangsmaterial einen Drehungswinkel von 9,8° zeigte. Dies entspricht einem Drehungsvermögen

$$\text{für Coniin} \quad [\alpha_D] = 11,06$$

$$\text{für Dimethylconiin} \quad [\alpha_D] = 17,04.$$

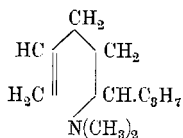
Wären wir vom reinen  $\alpha$ -Coniin ausgegangen, so hätten wir voraussichtlich für das Dimethylconiin ein Drehungsvermögen von über 20° gefunden.

Schon oben ist ausgeführt worden, zu welchen Folgerungen diese bemerkenswerthe Thatsache führt. Die in Analogie mit dem Dimethylpiperidin zunächst wahrscheinliche Formel



ist, da sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, nach der Le Bel- van t'Hoff'schen Theorie unmöglich.

Die dann zunächst in Betracht zu ziehende Formel



erscheint aus verschiedenen Gründen unannehmbar. Sie constatirt eine Analogie zu dem Dimethylpiperidin, von dem es insofern ganz verschieden ist, als es durch Zerlegung mit Salzsäure keine Pyrrolidinverbindung erzeugt, sondern Coniin regenerirt, während die wirklich vorhandene Analogie mit dem Dimethylpipercolin durch diese Formel keinen Ausdruck erhält, da eine

entsprechende Formel für diesen Körper aufzustellen unmöglich ist. All' dies soll im Folgenden näher begründet werden.

#### VI. Umwandlung von Dimethylconiin in Coniin.

In Dimethylconiin wurde trockne Salzsäure so lange geleitet, bis die Gewichtszunahme zwei Molekülen Salzsäure entsprach, wozu eine Temperatur von  $100^{\circ}$  genügt. Es bildet sich so das salzsaure Hydrochlordimethylconiin. Dieses wurde in Wasser gelöst, mit Aether überschichtet und unter Kühlung durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge die Base abgeschieden, die sich sofort in dem Aether löst. Nach der Entfernung des letzteren bleibt ein Oel, das sich aber beim Erhitzen weder umwandelt, noch  $\text{CH}_3\text{Cl}$  abspaltet.

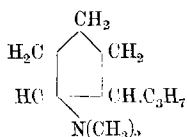
Deshalb wurde bei einem zweiten Versuch das wie oben dargestellte salzsaure Hydrochlordimethylconiin weiter und höher unter Salzsäureeinleiten erhitzt. Erst bei  $220^{\circ}$  beginnt eine langsame  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Entwickelung, die stundenlang andauert, und bei der nebenbei etwas Conylen entsteht. Nach beendeter Reaction wird in Wasser gelöst, von braunen Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Aether befreit, und der Rückstand mit Natron destillirt. Die übergegangene Base wird mit Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Bei der Destillation geht dieselbe zwischen  $168^{\circ}$  und  $178^{\circ}$  über und zwar die Hauptmenge zwischen  $168^{\circ}$  und  $170^{\circ}$ . Da ein constanter Siedepunkt nicht zu erreichen war, so wurde die Base in Chlorhydrat verwandelt, das theilweise krystallirt, theils syrupös zurückblieb. Die Krystalle wurden von dem Syrup durch Absaugen und Abpressen getrennt und dann mehrfach aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol umkrystallisirt. So wurden schliesslich aus 30 g Dimethylconiin 2 g ganz weisses, constant schmelzendes Chlorhydrat gewonnen, das der Analyse nach die Zusammensetzung des salzsauren Coniins besass.

0,0977 g gaben 0,2107 CO<sub>2</sub> und 0,0998 H<sub>2</sub>O.

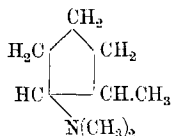
	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NHCl	Gefunden
C	58,70	58,80
H	11,05	11,35

Auch sonst zeigte das Salz vollständige Uebereinstimmung mit salzsaurem  $\alpha$ -Coniin: der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 218,5°, der Schmelzpunkt des Jodkadmiums Salzes bei 111—113°, das Platinsalz ist in Aetheralkohol vollständig löslich<sup>13)</sup>.

Nach alledem bleibt für das Dimethylconiin nur die Formel



Für die anderen Dimethylderivate von  $\alpha$ -substituirten Piperidinen müssen ähnliche Formeln als wahrscheinlich angesehen werden und so erhält z. B. das Dimethylpipercolin folgende Formel:



Nach dieser Auffassung besitzt das Dimethylpipercolin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und es muss also möglich sein, dasselbe in activer Form zu erhalten.

Die dahin zielenden Versuche lasse ich hier folgen.

### VII. Umwandlung von *l*-Pipercolin in actives Dimethylpipercolin.

Zu den folgenden Versuchen wurde ein mit *r*-Pipercolin gemengtes *l*-Pipercolin benutzt, wie man es als Nebenproduct

<sup>13)</sup> Vergl. auch Ladenburg, diese Annalen **247**, 1 ff. Dort ist der Schmelzpunkt des Jodkadmiumdoppelsalzes zu 117—118° angegeben, doch darf diese kleine Differenz wohl unberücksichtigt bleiben.



bei der Darstellung von  $\alpha$ -Pipicolin erhält. Dasselbe zeigte im Decimeterrohre eine Drehung von

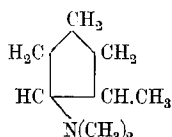
$$\alpha_D = -18,75^\circ.$$

Die Umwandlung dieser Base in Dimethylderivat geschah genau so, wie es oben bei der Darstellung des Dimethylconiins beschrieben wurde, doch sei dabei bemerkt, dass das durch Jodmethyl gebildete Ammoniumjodür hier schwerer in Chloroform löslich ist, als die entsprechende Coniinverbindung und dass deshalb mehrfaches Auskochen mit diesem Lösungsmittel nothwendig ist.

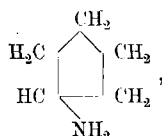
Das so dargestellte Dimethylpipicolin siedet bei  $142\text{--}143^\circ$  (Merling giebt  $143\text{--}143,5^\circ$  an) und zeigt eine Drehung von  $-0,56^\circ$ .

Da diese schwache Drehung der Vermuthung Raum gab, sie sei durch eine Verunreinigung der Base z. B. durch kleine Mengen von Methylpipicolin veranlasst, so ward die Ueberführung in Dimethylpipicolin nochmals wiederholt, nur ward jetzt die Zerlegung der Ammoniumbase im Vacuum vorgenommen, so dass bei der Destillation die Temperatur nicht über  $110^\circ$  stieg, da es doch für sehr möglich angesehen wurde, dass bei der Destillation ein Theil der Base racemisch geworden war. Und in der That zeigte die jetzt gewonnene Base einen Drehungswinkel von  $-2,63^\circ$ .

Ich glaube daraus den Schluss ziehen zu sollen, dass das Dimethylpipicolin selbst einen Einfluss auf den polarisirten Lichtstrahl ausübt und dass es deshalb ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Wir kommen so für das Dimethylpipicolin zu einer ganz ähnlichen Formel wie für das Dimethylconiin, nämlich zu dem Schema



Es erscheint dann das Dimethylpipecolin als ein naher Verwandter zweier Basen, die kürzlich dargestellt wurden, nämlich des Pentamethenylamins



welches Wislicenus und Hentzschel durch Reduction des Adipinketoxims gewonnen haben und der  $\beta$ -Methylverbindung desselben, die Semmler in ähnlicher Weise aus dem  $\beta$ -Methylpentamethenylketoxim erhielt.

Leider ist das Verhalten dieser Basen, namentlich gegen Salzsäure, nicht näher studirt, um daraus einen Schluss ziehen zu können, ob diese ähnliche Auffassung auch einen thatsächlichen Untergrund hat.

Bemerkenswerth ist jedenfalls, dass diese ringförmig constituirten Basen, wie Dimethylpipecolin und Dimethylconiin, ebenso leicht Salzsäure addiren, wie das Dimethylpiperidin, in dem eine doppelte Bindung angenommen wird. Dasselbe gilt auch für das Verhalten gegen Jod.

Für das Dimethylpiperidin habe ich schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass es leicht zwei Atome Jod aufnimmt, dass das so entstehende Dijodür durch Chlorsilber ein Atom Jod gegen Chlor austauscht, in ein Chlorojodür übergeht, während durch Silberoxyd beide Jodatome entzogen werden und ein Oxydhydrat gebildet wird, das bei der trocknen Destillation Dimethylpiperidein liefert. Aehnlich verhält sich Dimethylconiin gegen Jod.

*VIII. Addition von Jod an Dimethylconiin und Verhalten des Dimethylconiinjodürs.*

Setzt man zu einer Lösung von Dimethylconiin in absolutem Alkohol eine alkoholische <sup>14)</sup> Jodlösung, so verschwindet beim

<sup>14)</sup> Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform als Lösungsmittel bildet sich viel harzige Substanz.

Umschütteln die Farbe derselben sehr rasch und es scheidet sich ein Krystallmehl ab. Man hört mit dem Zusatz von Jod auf, sobald die Flüssigkeit eine dauernde Gelbfärbung annimmt, was weit vor dem Zusatz von zwei Atomen Jod stattfindet. Dann wird von den ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt und dieselben aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sie als weisse Warzen erhalten werden, die nach dem Trocknen bei 184° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse zeigte, dass das erwartete Jodür  $C_{10}H_{21}NJ_2$  vorlag.

I. 0,1129 g gaben 0,1227  $CO_2$  und 0,0527  $H_2O$ .

II. 0,0885 g, nach Kjeldahl's Methode zerlegt, verbrauchten 2,2 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Salzsäure.

III. 0,1571 g, ebenso behandelt, 3,8 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Salzsäure.

	Berechnet für $C_{10}H_{21}NJ_2$	Gefunden
C	29,34	29,64 —
H	5,11	5,19 —
N	3,42	3,48 3,32

Wird das Jodür mit Chlorsilber geschüttelt, so bildet sich Jodsilber, und das Filtrat enthält ein Chlorojodür, das mit Platinchlorid ein schwer lösliches Salz bildet, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt die erwartete Formel

$(C_{10}H_{21}NJCl)_2PtCl_4$  besitzt.

0,2229 g gaben 0,0450 Pt.

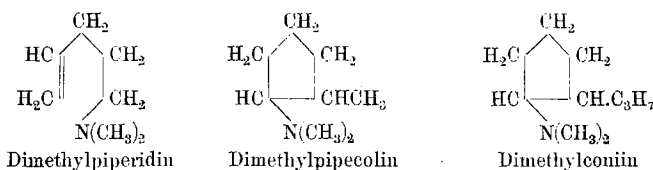
	Berechnet	Gefunden
Pt	20,04	20,15

Die wässrige Lösung dieses Chlorojodürs reagirt auf Lakmus ganz neutral und bleibt beim Verdunsten krystallinisch zurück. Die concentrirte wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes 1° nach rechts, so dass an der Asymmetrie des Dimethylconiins kein Zweifel bleiben kann.

Die Versuche, an das Dimethylconiin Wasserstoff zu addiren, führten zu keinem positiven Resultate, ebenso wenig wie frühere Versuche, welche ich bei dem Dimethylpiperidin ausgeführt hatte.

Nach alledem zeigt sich immerhin eine grosse Analogie zwischen Dimethylpiperidin einerseits und Dimethylpipecolin

und Dimethylconiin andererseits, namentlich gilt dies hinsichtlich der Bildungsweise der drei Körper und auch in Bezug auf ihre Additionsfähigkeit von Salzsäure und Jod. Dieser Analogie tragen offenbar die Formeln dieser Körper:



keine oder jedenfalls nur sehr unvollständig Rechnung und es erscheint daher die Frage berechtigt, ob wirklich die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs so fest begründet erscheint, um derartige Folgerungen, wie sie hier gezogen wurden und die Aufstellung obiger Formeln zu rechtfertigen. Meiner Ansicht nach muss diese Frage bejaht werden, da die angezogene Theorie schon so viele Erfolge aufzuweisen hat und mit so vielen Thatsachen in Uebereinstimmung steht, dass dagegen die Unwahrscheinlichkeiten, die in der Deutung der hier entwickelten Thatsachen zu Tage treten, verschwinden.

Anders urtheilt Baeyer in einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>15)</sup>. Dort kommt er zu dem Resultate, dass das Dipenten, welches die racemische Verbindung zweier enantiomorpher Substanzen ist, keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthält und dass deshalb die optische Activität des Limonens auf einer Asymmetrie des Moleküls beruht, die nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebunden ist.

Ich muss gestehen, dass ich mit Baeyer's Schlussweise nicht einverstanden bin. Sie basirt in erster Linie auf der Identität zweier Tetrabromide, die namentlich durch die krystallographische Messung bewiesen werden soll. Die hier gegebenen Zahlen sind aber derart, dass sie die Möglichkeit einer Verschiedenheit nicht unbedingt ausschliessen<sup>16)</sup>. Ferner handelt

<sup>15)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 436.

<sup>16)</sup> Aehnlich urtheilt College Hintze, wie aus Folgendem hervorgeht:  
Ich werde gefragt, ob ich nach den krystallographischen An-

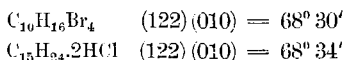
es sich namentlich um die Lage einer doppelten Bindung. Nun weiss man aber, und gerade zumeist durch Baeyer's Untersuchungen, wie leicht eine Verschiebung derselben eintreten kann. Und wenn auch Baeyer „eine Verschiebung der doppelten Bindung unter diesen Umständen für unwahrscheinlich

gaben des Herrn Villiger (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, **27**, 441) die Identität der von diesem gemessenen Krystalle mit den früher von mir (diese Annalen **227**, 279; Groth's Zeitschr. **10**, 255) gemessenen Krystallen des Dipententetrabromids für „unzweifelhaft“ halte. Diese Frage kann ich nicht bejahen.

Gerade bei Terpenverbindungen ist mehrfach eine äusserliche Winkelähnlichkeit der Krystalle verschiedener Körper beobachtet worden. Ich erinnere an die Winkelähnlichkeit zwischen Limonen- und Dipententetrabromid (Groth's Zeitschr. **10**, 256):

	a	:	b	:	c	(100)	(111)	(010)	(111)
Tetrabromid des Limonens	=	0,51	:	1	:	0,43	52° 15'	71° 52'	
Tetrabromid des Dipentens	=	0,52	:	1	:	0,45	51° 57'	71° 10'	

andererseits zwischen Limonentetrabromid und Sesquiterpenhydrochlorid (Groth's Zeitschr. **13**, 331):



Bei diesen unter sich verschiedenen Krystallen ist doch offenbar eine noch grössere Uebereinstimmung der Winkel vorhanden, als zwischen den von Herrn Villiger gemessenen Krystallen und den meinigen des Wallach'schen Dipententetrabromids:

	Villiger gemessen	Villiger berechnet	Hintze gemessen	Hintze berechnet
(010) (140)	= 24° 47'*	—	25° 25'	25° 31'
(101) (140)	= 74° 10'*	—	—	73° 42'
(101) ( $\bar{1}01$ )	= ?	81° 13'	81° 16'*	—
(100) (111)	= 51° 20'	52° 8'	51° 53'	51° 57'
(140) (111)	= 57° 42'	56° ½'	—	56° 10'
(010) (111)	= ?	70° 35'	71° 10'	71° 10'

Gerade die von Herrn Villiger als die besten der Rechnung zu Grunde gelegten Winkel (010) (140) und (101) (140) stimmen schlecht genug mit den entsprechenden des Dipententetrabromids. Da aber dem Zuviel des einen ein Zuwenig des anderen gegenübersteht, so muss der aus beiden resultirende Winkel (101) ( $\bar{1}01$ ) naturgemäss

hält“, so muss ich gestehen, dass die subjective Ansicht eines Einzelnen doch verschwinden muss gegenüber einer Theorie, die, wie die in Rede stehende, eine solche Fülle von That-sachen unter *einen* Gesichtspunkt zu bringen vermag.

Die Ansicht Baeyer's will mir um so weniger einleuchten, als Baeyer in keiner Weise angiebt oder auch nur andeutet, wie die Asymmetrie des Moleküls zu Stande kommen soll, wenn kein asymmetrisches Atom darin vorhanden sein soll; denn eine Asymmetrie des Wasserstoffs ist doch nicht denkbar, ebenso-wenig wie die Asymmetrie eines Moleküls, wenn dasselbe eine Symmetrieebene besitzt und mit seinem Spiegelbilde identisch ist.

#### Nachtrag.

Während des Druckes dieser Abhandlung haben wir noch den Versuch gemacht, Dimethylpiperidin in zwei optisch active Verbindungen zu spalten. Wäre es wirklich möglich, Körper ohne asymmetrische Atome in optisch activer Form zu erhalten, so müsste ein solcher Versuch gerade bei dem Dimethylpiperidin aussichtsvoll sein, da dasselbe bestimmt kein asymmetrisches Kohlenstoffatom (und auch kein asymmetrisches Stickstoffatom)

---

einen Ausgleich bieten und seine Uebereinstimmung ( $81^{\circ} 13'$  zu  $81^{\circ} 16'$ ) ist deshalb in diesem Falle von geringer Bedeutung für den Identitätsbeweis.

Ueber das optische Verhalten der Krystalle des Herrn Villiger wird gar nichts gesagt, ebenso wenig über die Oberflächenbeschaffenheit und die Tenacität, die gerade für die Krystalle des Dipententetrabromids so sehr charakteristisch und ein ganz vorzügliches Kennzeichen sind. Auch der Habitus der Krystalle des Herrn Villiger scheint ein anderer gewesen zu sein (mit „pyramidalen Endigung“), als der der meinigen (mit stets vorherrschend domatischer Endigung); das würde freilich noch nicht die Verschiedenheit beweisen, noch weniger aber die Identität.

Meines Erachtens steht also die Sache so: es ist wohl *möglich*, dass die von Herrn Villiger und von mir gemessenen Krystalle derselben Substanz angehören, „unzweifelhaft“ *bewiesen* ist es nicht.

enthält, und doch andererseits dem Dimethylconiin und dem Dimethylpiperocolin, die beide optisch activ erhalten wurden, sehr nahe steht.

Es wurde deshalb reines Dimethylpiperidin in Bitartrat verwandelt und dieses zum Krystallisiren gebracht. Nachdem der auskrystallisirte Theil von der Mutterlauge getrennt worden war, blieb diese lange Zeit flüssig, erstarrte aber neulich doch. Die sorgfältig abgepressten Krystalle wurden zerlegt und die getrocknete Base optisch untersucht. Sie erwies sich als *vollständig inactiv*. Dieser Versuch entscheidet zwar nicht, spricht aber doch auch gegen v. Baeyer's Auffassung.

---

## Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele; von O. Wallach.

[Neunundzwanzigste Abhandlung.]

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

---

### I. Ueber Verbindungen der Carvonreihe.

(Mitbearbeitet von H. Schrader.)

---

Obleich bekanntlich die von H. Goldschmidt zuerst aufgestellte Carvon-Formel für den Fortschritt der Forschung die besten Dienste geleistet hat, existiren doch Thatsachen, welche sich mit ihr nur schlecht vereinigen lassen. Seit geraumer Zeit sind daher Untersuchungen über das Carvon von mir in Angriff genommen, welche bezwecken, jene Widersprüche zu beseitigen, beziehungsweise eine allen Thatsachen besser Rechnung tragende Carvon-Formel zu suchen.

Ueber einen Theil der bei diesen Arbeiten gewonnenen Resultate und zwar über denjenigen, welcher eine unmittelbare Fortsetzung der zuletzt über das Verhalten der cyclischen