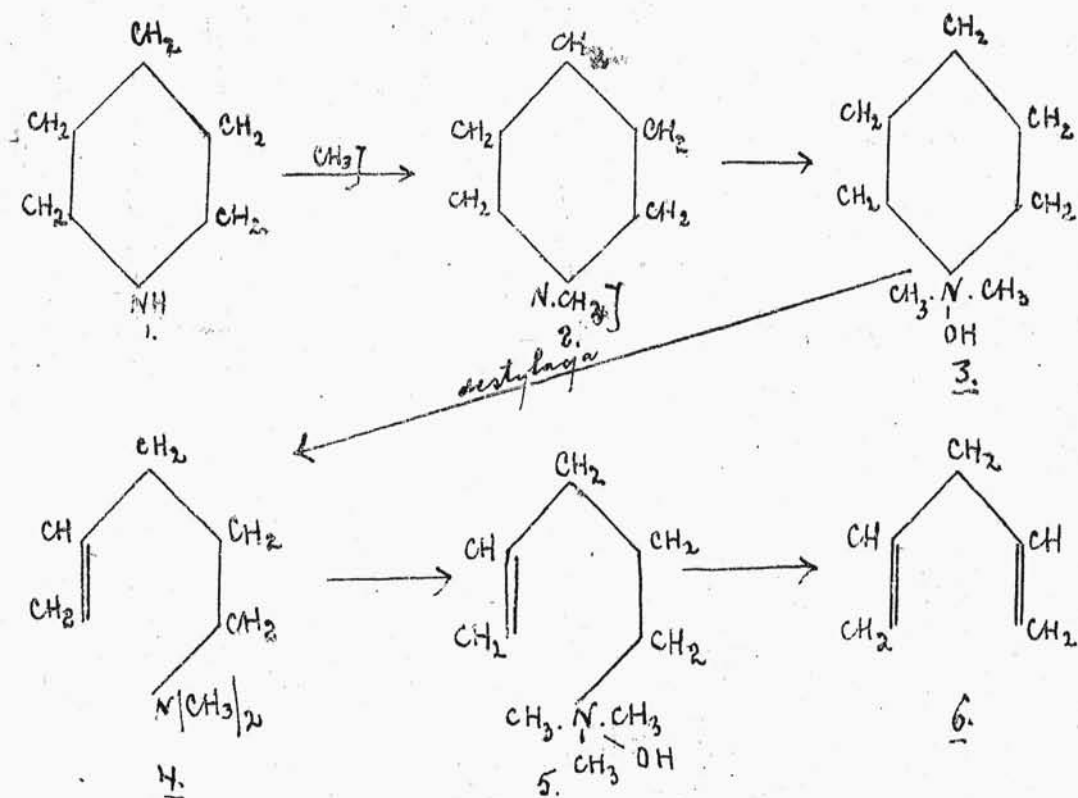


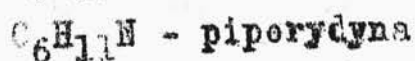
1. Grupa pirydyny.

- koniina - $C_8H_{17}N$ - występuje w nasionach pietrusznika plamistego - *Comium maculatum* /0,5 %/. Jest ciałem ciekłym, w wodzie nierozpuszczalnym; posiada silne właściwości trujące i stosowana była jeszcze w starożytności w Grecji jako napój trujący dla skazanych na śmierć /Sokrates/. Pierwsze próby poznania budowy koniiny datują się od prac Hoffmana, który porównywał produkty wyczerpującego metylowania piperydyny i koniiny.

Wyczerpujące metylowanie piperydyny polegało na ogrzewaniu z CH_3J ; otrzymana w ten sposób metylo-piperydyna /2/ przez dalsze metylowanie przyłącza CH_3J , dając produkt addycji, który po zastąpieniu w nim jodu przez grupę OH /3/ i przez destylację /odszczępienie się H_2O kosztem grupy OH i H /4/ przechodzi w 2-metylopiperydynę; przy dalszym metylowaniu przyłącza się CH_3J ; po odszczepieniu J za pomocą mokrego tlenku srebra /5/ przez destylację odszczepia się azot jako trójmetyloamina /i woda/ i powstaje ostatecznie węglowodór nienasycony - p i p e r y l e n o w o z o r z e C_5H_8 .



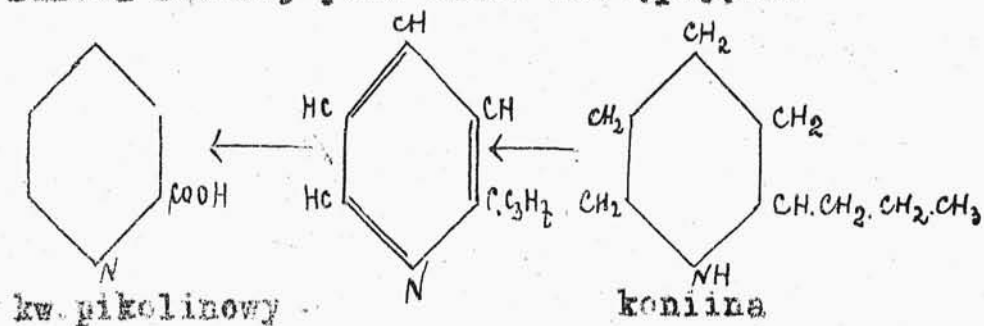
Takiemu działaniu wyczerpującego metylowania poddano koninę; produktem ostatecznym okazał się węglowodór - **k o n i i n a** - /propylpiperylon/ o wzorze C_8H_{14} , który różni się tem od piperylonu, że posiada o grupę C_3H_6 więcej. Taka sama różnica zachodzi pomiędzy składem koniiny i piperydyny:



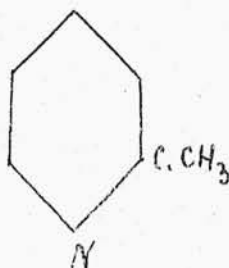
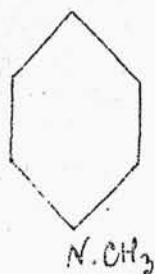
Fakty te nasunęły myśl, iż koniina jest ułamanym homologiem piperydyny, mianowicie propylpiperydyną /CH₂ - CH₂ - CH₂ - /

Przypuszczenie to zostało potwierdzone przez fakt, iż przy destylacji chlorowodoru koniiny z py-
kon cynkowym /Zn+HCl/ otrzymano związek o wzorze
 $C_8H_{11}N$ /zawierający o 6 atomów wodoru mniej niż ko-
niina, choć należałoby się spodziewać powstania cia-
ła bogatszego w wodór/, t.zw. k o n i r y n ę ,
która przez utlenienie dawała kwas α - pirydyno karbo-
nowy czyli pikolinowy.

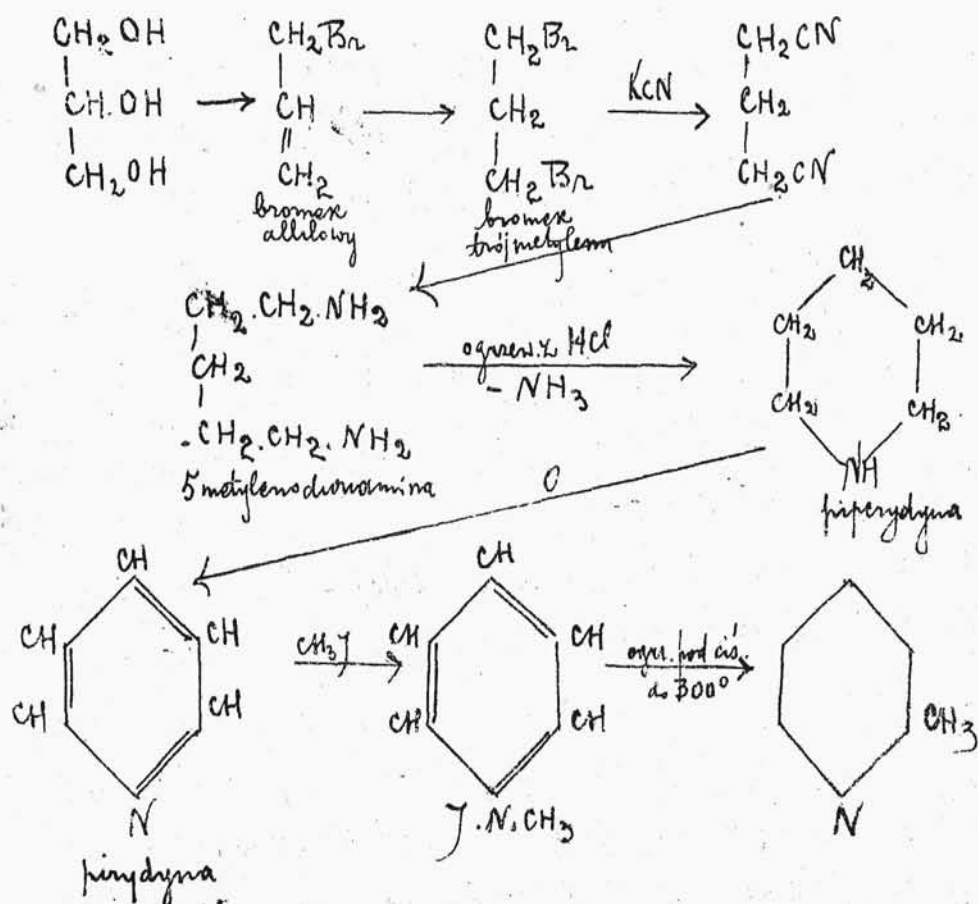
Budowa koniiny jest zatem następująca:



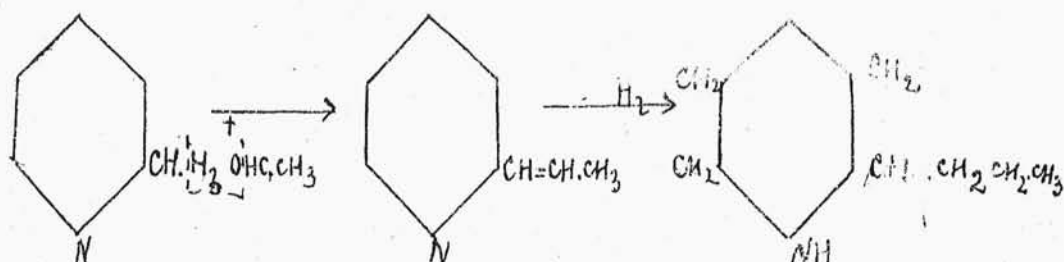
Ladenburg w 1886 r. otrzymał syntetyczną konii-
nę, wychodząc z gliceryny; metoda przezeń stosowana
polegała na przeprowadzaniu łańcucha bocznego,
w alkilowych pochodnych pirydyny od N do C pierście-
nia pirydynowego:



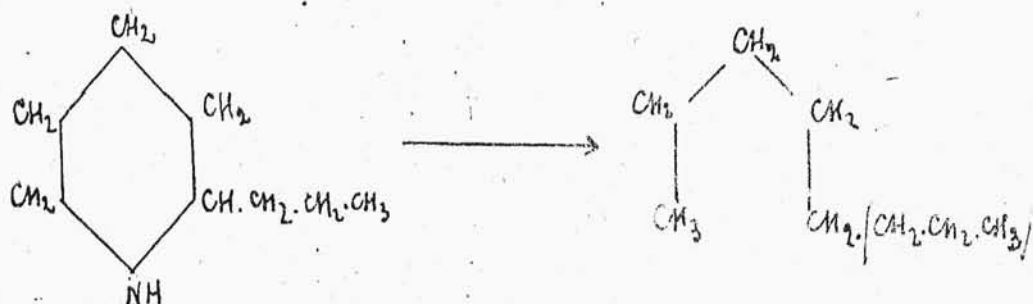
co daje się uskutecznić przez ogrzanie jednoalkilowych pochodnych do wysokiej t° pod ciśnieniem. Synteza ta przedstawia się w sposób następujący:



Przez kondensację otrzymanej metylopyrydyny / α -pikoliny/ z aldehydem octowym otrzymuje się α -allilo pyrydynę, która przez redukcję /alkohol i Na/ przechodzi w propylopyrydynę czyli koninę:



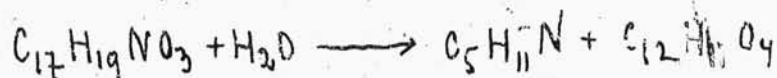
Istnienie grupy propylenowej potwierdza fakt, iż przez silną redukcję /HJ/ pierścień pirydynowy ulega rozszczepieniu na normalny oktan i NH_3 :



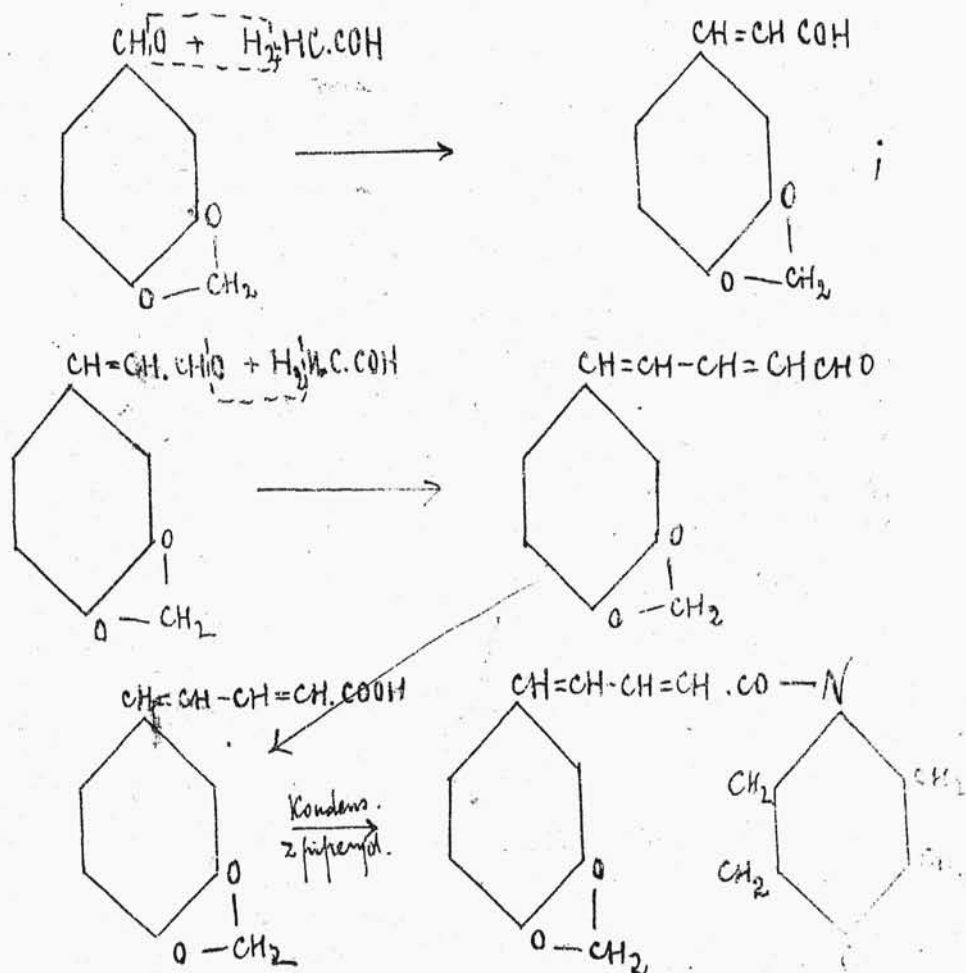
Syntetyczna koniina jest produktem racemicznym, mieszaniną odmiany prawo i lewoskrętnej, które oddziela się za pomocą kwasu winnego prawoskrętnego; otrzymuje się winian Δ - koniiny, z którego wydziela się wolną zasadę; skrętność płaszczyzny polaryzacji w ten sposób otrzymanej Δ - koniiny jest o $0,4^\circ$ większą od skrętności produktu naturalnego; przez ogrzewanie jednak do 300° otrzymuje się produkt zupełnie identyczny z naturalnym.

P i p e r y n a $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ znajduje się w pieprzu, w roślinach rodzaju pieprzowatych /Piper nigrum/.

rum i Piper longum/. Przy gotowaniu z wodą rozkłada się na piperydynę i kwas piperynowy:



Syntetycznie daje się otrzymać przez kondensację aldehydu eteru metylowego pyrekatechiny, aldehydu octowego i piperydyny:



Piperyna jest więc esterem kwasu piperynowego.