

Die Analysen der ersten Darstellung der Säure und ihres neutralen Silbersalzes ergaben Zahlen, welche auf ein Gemenge von Pyridinmono- und -dicarbonsäure stimmen. Bei Analyse einer Säure, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren einer grösseren Menge erhalten worden war, wurde bessere Uebereinstimmung mit der Formel der Dicarboxypyridensäure gefunden. Beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk wurde deutlich der Geruch der Pyridinbasen wahrgenommen. Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenvitriollösung die röthlichgelbe Farbe einer Lösung von saurem, chromsauren Kali. Die Säure schmilzt unter Kohlensäureentwicklung, und es sublimirt eine neue Säure, welche die Reaction mit Eisenvitriol nicht mehr zeigt. Die Dicarboxypyridensäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in heissem leichter. Essigsäures Kupfer fällt aus der wässrigen Lösung der Säure lichtblaue, schwer lösliche Flocken, salpetersaures Silber giebt einen flockigen, gelatinösen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim langsamen Erkalten krystallinisch abscheidet. In der Lösung des Barytsalzes bewirkt salpetersaures Silber eine gallertige Fällung, welche beim Erwärmen dichter wird und schwer löslich ist.

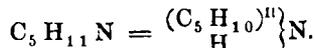
München, 14. Mai 1879.

#### 240. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Piperidins und Pyridins.

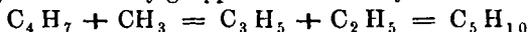
(Aus d. Berliner Univ.-Lab. CCCXCVI: vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

##### I. Piperidin.

Die Constitution der merkwürdigen, von Cahours aus dem Piperin dargestellten Base, des Piperidins, ist trotz zahlreicher Untersuchungen, welche sich mit diesem Körper beschäftigt haben, noch keineswegs befriedigend aufgeklärt. Man ist in der That nicht über die schon von Cahours festgestellte Thatsache hinausgekommen, dass das Piperidin eine secundäre Base ist:



Die näheren Bestandtheile der Gruppe  $C_5H_{10}$  sind noch unermittelt. Der Gedanke lag nahe, dass man es mit einer Association der Crotonyl- und Methylgruppe oder der Allyl- und Aethylgruppe



zu thun haben könnte, und die Leichtigkeit, mit welcher sich die Alkoholgruppen aus den Aminen der aliphatischen Reihe durch Salzsäure in der Form von Chloriden auslösen lassen, gab mir für einen Augenblick Hoffnung, dass sich die Frage auf dem angedeuteten Wege werde zur Entscheidung bringen lassen. Diese Hoffnung ist indessen nicht

in Erfüllung gegangen. Piperidin kann mit der stärksten Chlorwasserstoffsäure tagelang in geschlossenen Röhren auf nahezu 300° erhitzt werden, ohne dass sich die geringste Zersetzung bemerkbar macht. Schliesslich erscheinen zwar schöne weisse Würfel in der Röhre, allein sie erweisen sich als Kochsalz, von der Einwirkung der Salzsäure auf das Glas herrührend.

Mehrfache zur Lösung der vorliegenden Frage in anderer Richtung unternommene Versuche haben kein besseres Schicksal gehabt. Sie sind gleichwohl Veranlassung zu einigen Beobachtungen geworden, welche der Aufzeichnung werth erscheinen.

*Einwirkung des Broms auf das Piperidin.* Giesst man Brom in eine concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsäurem Piperidin, so scheidet sich eine tiefrothe Flüssigkeit aus, welche sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt und in der Kälte zu derben Krystallen erstarrt. Diese stellen ein ephemeres Additionsproduct dar, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt. An der Luft verdampft das Brom langsam, indem salzsaures Piperidin zurückbleibt. Durch Kochen erfolgt die Zerlegung augenblicklich.

Schliesst man das Additionsproduct mit Wasser in eine Röhre ein, welche mehrere Stunden lang auf 200—220° erhitzt wird, so entweichen beim Oeffnen der erkalteten Röhre Ströme von Bromwasserstoff, und in der Flüssigkeit sind einige Oeltröpfchen suspendirt, welche bei der Destillation derselben neben Wasser und Bromwasserstoffsäure übergehen. Sie sind schwerer wie Wasser, enthalten Brom und liefern bei der Behandlung mit Anilin und alkoholischem Kalihydrat reichliche Mengen von Isocyanphenyl. Man wird also wohl nicht fehlgehen, wenn man diese Substanz, welche nicht in hinreichender Menge für eine Analyse erhalten wurde, als Bromoform anspricht. Der Rückstand der Destillation wird von Wasser nicht getrübt, wohl aber scheidet Alkali aus demselben ein Oel ab, welches vorzugsweise aus Piperidin besteht, aber auch andere Basen, obwohl in nicht erheblicher Menge, enthält.

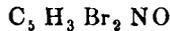
Um die aus dem Piperidin entstehenden Basen in grösserer Menge zu erhalten, wurde eine concentrirte Lösung von salzsaurem Piperidin mit einem grossen Ueberschuss von Brom, etwa 7 g Brom auf 1 g Piperidin, in geschlossener Röhre erhitzt. Die Menge der gebildeten Bromwasserstoffsäure ist in diesem Falle so gross, dass die Röhren nicht immer den Druck aushalten; gewöhnlich aber wird beim Oeffnen derselben trotz aller Vorsicht ein Theil des Reactionsproductes herausgeschleudert. Es ist deshalb empfehlenswerth, zunächst nur einen Theil des Broms anzuwenden, die Röhre, sobald das Brom verschwunden ist, zu öffnen und alsdann den Inhalt derselben nach Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit einem zweiten Theile des Broms in einer zweiten Röhre weiter zu digeriren und diese Operation fort-

zusetzen, bis die ganze Menge des Broms verbraucht ist. Auch in diesem Prozesse entstehen kleine Mengen von Bromoform; ausserdem werden durch Wasserzusatz reichliche Mengen einer krystallinischen Materie ausgeschieden, welche durch Waschen mit kaltem Wasser von Bromwasserstoffsäure befreit und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden kann.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher Wasser den krystallinischen Körper ausgeschieden hat, durch Abdampfen concentrirt und mit Alkali versetzt, so scheidet sich ein Oel aus, welches theilweise krystallinisch erstarrt. Dieses Oel besteht aus verschiedenen, offenbar bromirten Basen, welche indessen noch nicht näher untersucht worden sind.

Dagegen ist der in glänzenden Schuppen krystallisirende Körper einer sorgfältigen Prüfung unterworfen worden. Die Krystalle sind, wie bereits bemerkt, in heissem Wasser spärlich löslich, in kaltem fast unlöslich. In Alkohol sind sie etwas löslicher, in Aether lösen sie sich kaum. Aus der Alkohollösung scheiden sie sich beim Erkalten in vierseitigen Sternen aus. Die Krystalle lösen sich aber leicht in concentrirter Salzsäure; sie lösen sich auch in Ammoniak und ausserordentlich leicht in Natronlauge. Aus beiden letzteren Lösungen werden sie auf Zusatz von verdünnten Säuren wieder gefällt. Die Krystalle sind nicht schmelzbar; bei hoher Temperatur werden sie unter Bildung eines Sublimats und Zurücklassung von Kohle zersetzt.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Krystalle geben Zahlen, welche zu der Formel



führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Theorie		Versuch					
C <sub>5</sub>	60	23.72	24.06	23.79	—	—	—	—
H <sub>3</sub>	3	1.18	1.33	1.26	—	—	—	—
Br <sub>2</sub>	160	63.24	—	—	63.45	63.59	—	—
N	14	5.54	—	—	—	—	5.7	5.69
O	16	6.32	—	—	—	—	—	—
	253 100.00.							

*Platinsalz.* Die gegebene Formel findet in der Analyse eines Platinsalzes willkommene Bestätigung. Löst man die Krystalle in kalter concentrirter Salzsäure und fügt eine starke Platinlösung zu, so schiessen prachtvolle lange Nadeln eines Platinsalzes an, welche mit coucentrirter Salzsäure gewaschen und bei 110—115° getrocknet werden können. Auf Zusatz von Wasser werden sie augenblicklich zersetzt, indem sie, ohne ihre Form zu ändern, in die weissen Krystalle der ursprünglichen Substanz übergeben. Ein Platinsalz von der Formel



enthält 21.49 pCt. Platin. Die Analyse ergab 21.10 pCt.

*Silbersalz.* Charakteristischer sind die Zahlen, welche bei der Analyse eines Silbersalzes erhalten wurden. Löst man das krystallinische Bromderivat in verdünntem Ammoniak und versetzt diese Lösung mit Silbernitrat, so entsteht eine sehr schwerlösliche krystallinische Fällung, welche nur mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet zu werden braucht. Die Analyse führte zu der Formel

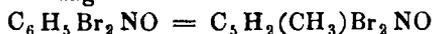


deren Werthe ich mit den Versuchszahlen zusammenstelle.

	Theorie		Versuch				
	C <sub>5</sub>	60	16.67	16.57	16.93	—	—
H <sub>2</sub>	2	0.56	0.99	0.77	—	—	—
Ag	108	30.00	—	—	30.73	30.21	29.64
Br <sub>2</sub>	160	44.44	—	—	—	—	—
N	14	3.89	—	—	—	—	—
O	16	4.44	—	—	—	—	—
	360	100.00.					

*Methylverbindung.* Die Bildung des Silbersalzes und die Löslichkeit der ursprünglichen Verbindung in Alkalien gab Veranlassung, die Darstellung einer Methylverbindung zu versuchen. Digerirt man eine Mischung der weissen Krystalle mit der aus der Zusammensetzung des Silbersalzes berechneten Menge Natriumhydrat mit einem Ueberschuss von in Methylalkohol gelöstem Jodmethyl in geschlossener Röhre 3—4 Stunden lang im Wasserbade, so fällt auf Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Reactionsproduct eine in schönen langen weissen Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Sie besitzt einen constanten Schmelzpunkt von 192—193°.

Die Analyse zeigte, dass hier in der That die von der Theorie angedeutete Verbindung



vorlag.

	Theorie		Versuch	
	C <sub>6</sub>	72	26.96	27.12
H <sub>5</sub>	5	1.88	2.41	2.02
Br <sub>2</sub>	160	59.93	—	—
N	14	5.24	—	—
O	16	5.99	—	—
	267	100.00.		

Auch die Methylverbindung löst sich in Salzsäure auf und liefert mit Platinchlorid ein in kreuz- und sternförmig vereinigten rhombischen Blättchen krystallisirendes Platinsalz, welches von dem Platinsalze der ursprünglichen Verbindung wesentlich verschieden ist, auch durch Wasser nicht mehr zersetzt wird. In Ammoniak und Natronlauge löst sich die Methylverbindung nicht mehr auf.

Das Verhalten des ursprünglichen durch die Einwirkung des Broms auf das Piperidin entstandenen Körpers zu den Alkalien, die Bildung der Silber- und Methylverbindung deuten auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in demselben hin. Denkt man sich nun rückwärts die beiden Bromatome und die Hydroxylgruppe in dem Product der Einwirkung des Broms auf das Piperidin wieder durch Wasserstoff ersetzt, so gelangt man zu der Formel des Pyridins, und es könnten die drei beschriebenen Verbindungen als Abkömmlinge dieser Base aufgefasst werden.

Pyridin . . . . .	$C_5H_5N$
Piperidinderivat . . .	$C_5H_2Br_2(OH)N$
Silberverbindung . . .	$C_5H_2Br_2(OAg)N$
Methylverbindung . . .	$C_5H_2Br_2(OCH_3)N$

Es war nicht undenkbar, dass die erste Einwirkung des Broms auf das Piperidin in einer einfachen Wasserstoffabspaltung bestehe, und dass sich in erster Linie Pyridin erzeuge, in welches dann in einer zweiten Phase des Processes einerseits Brom, andererseits die Hydroxylgruppe wasserstoffersetzend einträten. Unter den basischen Producten, welche sich, wie bereits bemerkt, neben der krystallinischen Oxybrombase bilden, hat sich indessen das Pyridin nicht auffinden lassen. Auch hat der Versuch, die Oxybrombase durch die Einwirkung von Brom auf eine Lösung von chlorwasserstoffsaurer Pyridin zu erhalten, bisher zu keinem Ergebnisse geführt, so dass für die in den oben gegebenen Formeln angedeutete Beziehung eine thatsächliche Begründung bislang nicht erbracht werden kann.

## II. Pyridin.

Lässt man zu einer Lösung von chlorwasserstoffsaurer Pyridin tropfenweise Brom fließen, so scheidet sich alsbald ein orange gelber, krystallinischer Körper aus, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Beständigkeit zeigt, sich aber schon bei gelindem Erwärmen in Brom und Pyridin spaltet. Die Verbindung ist nicht analysirt worden, allein die Beobachtung, dass bei ihrer Bildung 1 Mol. Pyridin (79) 1 Mol. Brom ( $2 \times 80$ ), also 1 Gew.-Th. Pyridin ungefähr 2 Gew.-Th. Brom aufnimmt, lässt wohl mit einiger Sicherheit erschliessen, dass hier ein Additionsproduct von der Formel



vorliegt. Erhitzt man diese Verbindung in geschlossener Röhre einige Stunden lang auf  $200^\circ$ , so entsteht unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung ein krystallinisches Substitutionsproduct. Dasselbe erhält man in reichlicherer Menge, wenn man chlorwasserstoffsaurer Pyridin mit Brom (1 Mol. Pyridinsalz und 2 Mol. Brom) mit einander erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Bromwasserstoff in Strömen aus der gewöhnlich noch etwas freies Brom enthaltenden und bereits

Krystalle absetzenden Flüssigkeit. Leitet man nun einen Strom von Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht zunächst das Brom und etwas Bromoform (durch die Isocyanphenylreaction nachweisbar) über, dann aber verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen ein Oel, welches schon in dem Kühlrohr krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle erweisen sich durch ihren constanten Schmelzpunkt von 109—110° alsbald als eine reine chemische Verbindung. Der Analyse unterworfen, ergab der im luftleeren Raume getrocknete Körper Zahlen, welche ihn unzweifelhaft als Dibrompyridin,



erkennen liessen. Es wurden nämlich folgende Werthe erhalten, welche ich den berechneten gegenüberstelle.

	Theorie		Versuch	
C <sub>5</sub>	60	25.32	25.51	—
H <sub>3</sub>	3	1.26	1.48	—
Br <sub>2</sub>	160	67.51	—	67.35
N	14	5.91	—	—
	237	100.00.		

Die Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere bei der Temperatur des siedenden Anilins ergab 119; die Theorie verlangt 118.5.

Das Dibrompyridin besitzt noch, obwohl in schwachem Grade, basische Eigenschaften. Es löst sich in concentrirter Salzsäure; die Lösung wird aber durch Wasser gefällt, wie sich denn ja auch die Base durch Wasserdampf aus stark saurer Lösung austreiben lässt. Es ist daher auch nicht leicht, ein gut charakterisirtes, salzsaures Salz zu erhalten, dagegen giebt die concentrirte Lösung desselben ein bei schneller Bildung in büschelförmigen Aggregaten, bei langsamer in prachtvollen, grossen, rhombischen Tafeln krystallisirendes Platinsalz, welches der Platinverbindung des Triäthylamins täuschend ähnlich sieht. Um Zersetzung zu vermeiden, muss es mit concentrirter Salzsäure gewaschen werden. Die Formel des Platinsalzes ist



	Theorie	Versuch	
Platin	22.32	22.26	22.22.

Die Eigenschaften des Dibrompyridins anlangend, mag noch angeführt werden, dass es einen schwachen, aber eigenthümlichen und nicht unangenehmen Geruch besitzt, dass dasselbe schon bei 100° anfängt zu sublimiren, dass es in kaltem Wasser unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser, obwohl schwierig, auflöst. In siedendem Alkohol ist es etwas löslicher, dagegen nur wenig löslich in kaltem Alkohol. In Aether löst es sich ausserordentlich leicht. Sublimirt krystallisirt das Dibrompyridin in Nadeln, ebenso aus Aether. Aus einer heissen Alkohollösung setzt es sich beim langsamen Erkalten oft in zolllangen Bändern ab. Das Dibrompyridin zeigt den Agentien gegen-

über dieselbe Widerstandskraft, welche dem normalen Pyridin eigen ist. Durch Kochen mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge wird es nicht angegriffen, ebensowenig durch tagelanges Erhitzen mit Barytwasser bei 100° in geschlossenem Rohr. Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak kann es tagelang auf 200° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, aber auf Zusatz von Wasser, und vollständiger von Alkali, scheidet es sich unverändert wieder ab. Eine siedende Lösung von Kaliumpermanganat ist ohne allen Einfluss. Auch von siedender, rauchender Salpetersäure wird es nicht verändert. Durch Reductionsmittel, zumal durch Natriumamalgam, scheint Pyridin zurückgebildet zu werden; wenigstens tritt bei deren Einwirkung der sehr eigenthümliche Geruch des Pyridins auf.

Versetzt man, nachdem das Dibrompyridin aus der sauren Lösung, in welcher es entstanden war, durch Wasserdampf übergetrieben worden ist, die rückständige Flüssigkeit mit Alkali, so geht, wenn von Neuem Wasserdampf eingeleitet wird, ein stark nach Pyridin riechendes Oel über, das sich aber von letzterem schon durch seine geringe Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Es wurde nicht in hinreichender Menge gewonnen, um daraus eine reine Verbindung darzustellen. Allem Anschein nach ist aber darin ein Monobrompyridin, welches in der Nähe von 170° siedet, enthalten. Löst man das Oel in Salzsäure, so fällt auf Zusatz von Wasser noch etwas Dibrompyridin aus, und in dem Filtrat entsteht durch Hinzufügen einer Lösung von Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, welches schwerer löslich ist, als die Salze sowohl des Pyridins als auch des Dibrompyridins. Die Platinbestimmung spricht für ein Monobrompyridinplatin Salz von der Formel



	Theorie	Versuch	
Platin	27.10	27.23	27.42.

Den HH. Dr. Georg Körner und Dr. Carl Schotten bin ich für ihre werthvolle Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche zu bestem Danke verpflichtet.

#### 241. A. W. Hofmann: Ueber Angelylsenföhl.

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXCVII.]

Gelegentlich einer Zusammenstellung meiner Arbeiten über die Senföle finde ich einige noch unveröffentlichte Notizen über das Angelylsenföhl, dessen Existenz ich der Gesellschaft<sup>1)</sup> schon früher kurz angezeigt habe.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte VII, 514.