

Schliesslich halten wir es für nicht überflüssig, sämtliche bisher bekannte wirkliche Homologe des Pyrrols in eine Tabelle zusammenzufassen und sie den entsprechenden Verbindungen aus der Pyridinreihe gegenüber zu stellen:

Pyrrolreihe		Pyridinreihe	
	Siedepunkt		Siedepunkt
Pyrrol [C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N] <sup>1)</sup> . . .	126° <sup>2)</sup>	Pyridin . . . . .	117°
Homopyrrol [C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N] <sup>3)</sup> . .	142—143°	Picolin <sup>5)</sup> . . . . .	140.1°
α- und β- . . . . .	147—148°	α- und β- . . . . .	133.9°
Dimethylpyrrol [C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N] <sup>4)</sup> .	165° (?)	Lutidin <sup>6)</sup> . . . . .	150—170°
Trimethylpyrrol [C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N] .	180—195°	Collidin <sup>7)</sup> . . . . .	180—195°

Wir hoffen alsbald diese Reihe zu vervollständigen.

Rom, Istituto Chimico, den 8. Juni 1881.

## 250. A. Ladenburg: Versuche zur Synthese von Tropin und dessen Derivate.

(Eingegangen am 18. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon in einer früheren Mittheilung habe ich einige Versuche veröffentlicht, welche die Synthese von Tropin und von Abkömmlingen desselben bezweckten (vergl. diese Berichte 14, 227). Da diese Absicht damals nicht erreicht wurde, so habe ich diese Versuche in der schon damals angedeuteten Richtung fortgesetzt und theile jetzt einige weiter so gewonnenen Resultate mit, welche allerdings das gesteckte Ziel nicht erreichen liessen.

### I. Valeryltrimethylaminbromür.

Die Darstellung dieser Verbindung habe ich schon früher besprochen (l. c.). Sie entsteht aus Trimethylamin und Valerylenbromür.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1158.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 65—85.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 65—85 und XIV, 1058.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 65—85.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 2008—2010.

<sup>6)</sup> Monatshefte für Chemie I, 46.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XIV, 1002.

Aus ihrer Lösung wurde durch Jodwasserstoff ein schwerlösliches Jodobromür gefällt von der Formel  $C_8H_{17}NBrJ$ .

Dasselbe Bromojodür erhält man leichter rein und in grosseren Mengen, wenn man die wässrige Lösung des aus Valerylenbromür und Trimethylamin entstehenden Produkts mit frisch gefälltem Silberoxyd schüttelt, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Es fallen sofort Krystalle aus, die mehrfach aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich sind, umkrystallisirt wurden.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NBrJ$
C	29.22	28.76 pCt.
H	5.41	5.09 -

Diese Verbindung enthält also das Brom noch weit fester gebunden, als die von Hofmann untersuchte Verbindung  $(CH_3)_3NC_2H_4Br_2$ , da aus der letzteren der gesammte Bromgehalt durch Silberoxyd zu entziehen war, was bei dem aus Valerylenbromür entstehenden Körper nicht der Fall ist.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung des Bromojodürs mit Chlorsilber geschüttelt, so wird das Jod gegen Chlor ausgetauscht und das Filtrat vom Jodsilber enthält die Verbindung  $C_8H_{17}NBrCl$ , was durch Darstellung des Gold- und Platinsalzes erwiesen wurde.

Das erstere ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in schönen glänzenden Blättern.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NBrClAuCl_3$
Au	36.11	35.98 pCt.

Das Platinsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird aus concentrirter Lösung in Prismen gewonnen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NBrCl)_2PtCl_4$
Pt	23.57	23.89 pCt.

## II. Aethylpiperidinmethylenjodür.

Das Aethylpiperidin wurde nach der von Cahours angegebenen Methode dargestellt. Es siedete zwischen  $126^{\circ}$  und  $128^{\circ}$ . Dasselbe wurde mit einer molekularen Menge von Methylenjodür im eingeschmolzenen Rohr auf  $80-100^{\circ}$  erhitzt. Der theilweise krystallinisch erstarrte Inhalt des Rohrs ward mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in hübschen gelben Blättchen gewonnen, die mit Hydrotropinjodür keine Aehnlichkeit, aber dieselbe Zusammensetzung zeigen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Einstweilen halte ich für das Hydrotropinjodür noch die Formel  $C_8H_{17}NJ_2$ , für die wahrscheinlichere, obgleich die Formel  $C_8H_{15}NJ_2$  mit einigen Reaktionen besser übereinstimmt.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJ_2$
C	25.68	25.2 pCt.
H	4.88	4.47 -
J	66.60	66.66 -

Die Jodbestimmung musste nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure auf  $160^\circ$  ausgeführt werden. Eine direkte Ausfällung des Jods gab nicht die Hälfte der berechneten Menge.

Dieses Jodür ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslich. Unter kochendem Wasser schmilzt es leicht. Beim Erhitzen in trockenem Zustand schmilzt es unter Zersetzung.

Wird seine wässrige Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, so tauscht es 1 Atom Jod gegen Chlor aus. Die wässrige Lösung dieses Chlorojodürs gab mit Goldchlorid einen Niederschlag, der aus heissem Wasser in hellgelben, kleinen Krystallen erhalten wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJClAuCl_3$
Au	33.1	33.2 pCt.

Wird die stark concentrirte Lösung des Chlorojodürs mit Platinchlorid versetzt, so erhält man beim Stehen hübsche orangerothe Krystalle eines Doppelsalzes.

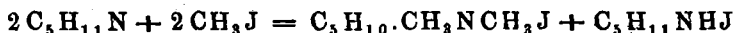
	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NJCl)_2PtCl_4$
Pt	21.21	21.43 pCt.

Auch durch Silberoxyd lässt sich nur das eine Jod der Verbindung  $C_8H_{17}NJ_2$  entziehen: als etwa 2 g des Jodürs mit überschüssigem, frisch gefällten Silberoxyd längere Zeit gekocht und das Filtrat von den Silberverbindungen mit Salzsäure neutralisirt wurden, entstand durch Goldchlorid ein Niederschlag, der aus heissem Wasser krystallisirt, die Eigenschaften des schon oben erwähnten Goldsalzes besass.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJCl, AuCl_3$
Au	33.29	33.2 pCt.

### III. Dimethylpiperidinjodür.

Ich habe eine grosse Zahl vergeblicher Versuche gemacht nach den Angaben von Cahours, Methylpiperidin darzustellen. Ich erhielt dabei stets, wie ich auch die Bedingungen veränderte, eine zwischen  $103^\circ$  und  $108^\circ$  siedende Base, welche ich für unverändertes Piperidin hielt, da Cahours den Siedepunkt des Methylpiperidins zu  $118^\circ$  angiebt. Ich kam so zu der Annahme, dass das Jodmethyl in folgender Weise auf Piperidin reagire:



und dass aus diesem Gemenge durch wässriges Kali nur das Piperidin in Freiheit gesetzt werde. Ich versuchte daher die Darstellung des Methylpiperidins in folgender Weise: 8.5 Theile Piperidin, in etwa der doppelten Menge Alkohol gelöst, wurden mit 10 Theilen Kali, die in 20 Theilen Alkohol gelöst wurden, versetzt und in diese Lösung langsam unter starker Abkühlung 29 Theile Jodmethyl eingetragen. Von der ausgeschiedenen Krystallmasse wurde die Mutterlauge abgesaugt, die Krystalle getrocknet und mit überschüssigem Natronkali destillirt. Man erhält etwa 66 pCt. des angewandten Piperidins an einer zwischen 115° und 118° siedenden Base, die zunächst als Methylpiperidin angesehen wurde. Aus der oben erwähnten Mutterlauge konnten noch etwa 30 pCt. des angewandten Piperidins wiedergewonnen werden<sup>1)</sup>.

Die oben erwähnte bei 118° siedende Base wurde mit einer molekularen Menge von Aethylenjodür auf dem Wasserbad unter Anwendung eines Rückflusskühlers gelinde erwärmt. Schon bei 50° färbt sich der Inhalt des Kolbens schwarz und es entstand eine stürmische Gasentwicklung. Nach Beendigung derselben wurde noch bis 100° erwärmt, doch war weiter keine Veränderung bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wurde nun in heissem Wasser gelöst, wobei ein schwarzer, harziger Rückstand blieb (wahrscheinlich ein Perjodid). Beim Erkalten gab die wässrige Lösung hübsche Prismen, die zur weiteren Reinigung mit Thierkohle entfärbt und noch mehrfach aus Wasser umkrystallisirt wurden. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	I	II
C	23.18	23.39 pCt.
H	4.18	4.65
J	68.7	— -
N	—	4.21 -

Nun verlangt die Formel  $C_8H_{17}NJ_2$

C	25.2 pCt.
H	4.46 -
J	66.66 -
N	3.67 - ,

während die Formel  $C_7H_{15}NJ_2$  folgende Werthe fordert:

C	22.88 pCt.
H	4.08 -
J	69.2 -
N	3.8 - ,

womit die obigen Analysen ziemlich gut übereinstimmen.

<sup>1)</sup> Man erhält, wie ich später gefunden habe, fast theoretische Ausbeute, wenn man auf 1 Molekül Piperidin 3 Moleküle Jodmethyl anwendet.

Wie aber aus Methylpiperidin  $C_6H_{13}N$  und Aethylenjodür  $C_2H_4J_2$  ein Körper von der Formel  $C_7H_{15}NJ_2$  entstehen könne, war zunächst unverständlich.

In jener Zeit erschienen die schönen und interessanten Untersuchungen Hofmann's über die Einwirkung der Wärme auf Ammoniumbasen, worin u. A. gezeigt wird, dass die bei  $118^\circ$  siedende Base nicht Methylpiperidin, sondern Dimethylpiperidin sei. Die Analyse der nach oben angegebenen, von der Hofmann's wenig abweichenden, Methode dargestellten Base, zeigte, dass auch ich Dimethylpiperidin in Händen hatte:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}N$
C	73.99	74.33 pCt.
H	13.14	13.27 -

Das Goldsalz der Base gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{15}NHCl, AuCl_3$
C	18.79	18.58 pCt.
H	3.36	3.54 -
Au	43.63	43.38 -

Das oben beschriebene Jodür erschien jetzt als eine Verbindung dieser Base mit Jod und man musste annehmen, dass bei der Einwirkung des Aethylenjodür, dieses unter Aethylenentwicklung sein Jod an Dimethylpiperidin abgegeben habe. Dann aber konnte ich hoffen, dasselbe Jodür durch Addition von Jod an Dimethylpiperidin zu erhalten. Der Versuch hat diese Erwartung vollständig bestätigt und es ist die folgende Methode jedenfalls die weit praktischere, wenn es sich um die Gewinnung der Verbindung handelt: Zu einer Lösung von 3 Th. Dimethylpiperidin in Chloroform setzt man langsam eine Chloroformlösung von 6.7 Th. Jod. Die Farbe des letzteren verschwindet sofort, und es bildet sich ein fast farbloser Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in hübschen weissen Prismen erhalten wurde, die mit den Krystallen des oben erwähnten Jodürs die grösste Aehnlichkeit hatten. Die Analyse zeigte, dass sie wirklich damit identisch waren:

	Gefunden	Berechnet
C	23.05	22.88 pCt.
H	4.32	4.08

Dieses Jodür besitzt nun auch wieder die Eigenschaften des Jodhydrats einer jodhaltigen Base. Durch Schütteln mit Chlorsilber entsteht ein Chlorojodür. Die Zusammensetzung desselben wurde durch die Analyse des zugehörigen Golddoppelsalz controlirt, welches in schönen gelben, glänzenden Blättchen krystallisirt und bei nicht sehr hoher Temperatur schmilzt.

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{13}NClAuCl_3$
Au	33.90	33.89	33.93 pCt.
C	15.03	—	14.54 -
H	3.07	—	2.60 -

Wird dagegen das Jodür mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt und schwach erwärmt, so gelingt es alles Jod zu entziehen und die Lösung enthält eine Base von der Formel  $C_7H_{13}N$ .

Wird dieselbe mit Salzsäure neutralisirt und mit Goldchlorid versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in feinen langen Nadeln krystallisirt erhalten wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}NHClAuCl_3$
C	19.19	18.65 pCt.
H	3.19	3.10 -
Au	43.4	43.58 -

Wird die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt und im Vacuum concentrirt, so erhält man schöne hellrothe Prismen eines Platinsalzes.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
C	26.87	26.51 pCt.
H	4.72	4.42 -
Pt	31.00	31.04 -

Auch die Darstellung der freien Base ist mir gelungen und zwar durch Destillation der vom Silberoxyd und Jodsilber abfiltrirten Lösung. Zunächst geht nur Wasser über, später destillirt eine schwach alkalische Flüssigkeit und schliesslich erhält man neben Wasser ein Oel, dessen Menge durch Zusatz von festem Kali vermehrt wurde. Dasselbe wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt über Kali getrocknet und dann fraktionirt. Die Hauptmenge siedet zwischen  $137^{\circ}$  und  $140^{\circ}$  und gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{13}N$
C	75.45	75.68 pCt.
H	11.83	11.71 -

Ich schlage vor, die Base  $C_7H_{13}N$  Dimethylpiperidein zu nennen. Sie verdient jedenfalls sowohl durch ihre eigenthümliche Bildungsweise wie auch als eventuelles Mittelglied zwischen der Piperidin- und Pyridinreihe ein besonderes Interesse. Ich behalte mir daher die weitere Untersuchung derselben vor.

#### 4. Dimethylpiperidinmethylenjodür.

Werden molekulare Mengen von Dimethylpiperidin und Methylenjodür zusammengebracht, so bemerkt man Wärmeentwicklung und die beiden Körper verbinden sich offenbar schon bei gewöhnlicher Tempe-

ratur. Man kommt jedoch viel rascher zum Ziel, wenn man die beiden Substanzen im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 55° erwärmt. Die Anwendung einer höheren Temperatur muss dagegen vermieden werden, wenigstens ist mir eine Operation, bei welcher ich Dimethylpiperidin und Methylenjodür auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmte, verloren gegangen, indem bei einer wenig über 60° liegenden Temperatur die ganze Masse sich schwärzte und dann in ein noch nicht näher untersuchtes Produkt überging. Unter Einhaltung der richtigen Bedingungen erhält man dagegen vollständig farblose Krystalle, die nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser rein waren.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJ_2$
H	4.56	4.46 -
C	25.17	25.20 pCt.

Das Dimethylpiperidinmethylenjodür bildet compacte Prismen, die im Aussehen an Hydrotropiniodür erinnern, und wir dieses unter Wasser schmolzen. Es löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten grösstentheils wieder aus. Gegen Chlorsilber verhält es sich wie Hydrotropiniodür, unterscheidet sich aber wesentlich von diesem in seinem Verhalten gegen Silberoxyd.

Die durch Schütteln mit Chlorsilber erhaltene Lösung giebt Niederschläge mit Platinchlorid und Goldchlorid. Das Platindoppelsalz wird aus heissem Wasser in orangerothern langen glänzenden Nadeln erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NJCl)_2 PtCl_4$
Pt	21.16	21.45 pCt.

Das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber bald zu kleinen, hellgelben Krystallen. Es löst sich in heissem Wasser, fällt jedoch beim Erkalten nicht wieder aus, sondern wird reduziert. Es wurde daher der direkt gewonnene Niederschlag nach Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum der Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJClAuCl_3$
Au	33.5	33.2 pCt.

Durch Silberoxyd wird der Verbindung,  $C_8H_{17}NJ_2$ , nur ein Theil ihres Jods entzogen. Wird die von den Silbersalzen filtrirte Lösung abdestillirt, so geht schliesslich neben Wasser ein jodhaltiges Oel über, das noch nicht näher untersucht wurde.

#### V. Propylpiperidin und Isopropylpiperidin.

Diese beiden Basen gewinnt man sehr leicht und in ansehnlicher Menge durch Einwirkung der betreffenden Jodüre auf das Piperidin. Sie siedeln beide zwischen 149° und 150°.

Die Analysen ergaben:

	Propylpiperidin	Isopropylpiperidin	Berechnet für $C_9H_{17}N$
C	75.80	75.81	75.59 pCt.
H	13.60	13.74	13.38 -

Beide Basen haben einen starken narkotischen Geruch, der des Isopropylpiperidins erinnert sehr an den Geruch des Tropidins.

Ich bin damit beschäftigt, aus diesen Basen durch Oxydation Verbindungen von der Formel  $C_8H_{15}NO$  resp.  $C_8H_{13}N$  darzustellen und diese dann mit Tropin und Tropidin zu vergleichen.

Ueber die Resultate dieser Versuche, sowie über andere Versuche, welche ich in dieser Richtung noch anzustellen beabsichtige, werde ich später berichten.

Schliesslich spreche ich meinem Assistenten Dr. Klein, welcher mich bei diesen Arbeiten durch seinen Fleiss und durch seine Ausdauer wesentlich unterstützte, meinen Dank aus.

## 251. L. Berend: Beiträge zur Kenntniss der Chinolinderivate.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Juni.)

Lässt man auf ein Molekül Chinolin etwas mehr als die einem Molekül entsprechende Menge Aethylenbromid mehrere Tage im geschlossenen Rohr bei  $75-80^{\circ}C$ . einwirken, bis der Inhalt fest geworden ist, so resultirt eine krystallinische Masse, welche in Wasser aufgenommen und so lange digerirt wird bis jeder Geruch nach intact gebliebenem Chinolin verschwunden ist; darauf wird zur Krystallisation eingedampft. Die Krystallmasse muss scharf gepresst werden. Nach Reinigung mittelst Thierkohle werden die Krystalle aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es scheiden sich sofort derbe, concentrisch gruppirte Nadeln aus, die gelblich erscheinen. Die Elementaranalysen derselben, im Exsiccator getrocknet, ergaben folgende Zahlen:

I) 0.2731 g Substanz lieferten durch Verbrennung mit Kupferoxyd bei vorgelegter doppelter Kupferspirale 0.4248 g,  $CO_2 = 0.11585$  g  $C = 42.39$  pCt.  $C$  und 0.0943 g  $H_2O = 0.01048$  g  $H = 3.83$  pCt.  $H$ .

II) 0.2460 g Substanz lieferten 0.3793 g,  $CO_2 = 0.10344$  g,  $C = 42.00$  pCt.  $C$  und 0.0822 g  $H_2O = 0.009133$  g  $H = 3.71$  pCt.  $H$ .

Die Brombestimmung führte zu folgenden Daten: 0.3284 g Substanz gaben 0.3877 g  $Br = 0.16488$  g  $Br = 50.23$  pCt.  $Br$ .

Diese Zahlen entsprechen der Formel  $C_9H_7NBrC_2H_4Br$ , wie aus der Zusammensetzung ersichtlich: