

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wilhelm Kleemann,	}	Karlsruhe;
Ernst Stiemer,		
M. Wallach,	}	Marburg;
D. v. Hagen,		
W. O. Atwater, Middletown, Connecticut, U. S. A.;		
Dr. Livio Sostegni, Rom;		
Dr. Sachse, Berlin;		
A. Scott, May. Art., Cambridge.		

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen. 1883. No. 2.
 458. Pawlewski, Bronisław. Podręcznik chemicznej analizy miarowej. Warszawa 1883.
 1417. Elsbach, Leo. Ueber Ammoniakverbindungen der Naphtochinone. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
 1418. Jackson, C. Loring und A. E. Menke. On certain substances obtained from turmeric. I. und II. Curcumin. Sep-Abdr.
 1419. Schwab, L. C. Bijdrage tot de kennis der estervorming. Akademisch proefschrift. Amsterdam 1883.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

108. A. W. Hofmann: Noch einige Beobachtungen über Piperidin und Pyridin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXVIII.]

Versuche über das Verhalten des Piperidins unter dem Einflusse des Broms¹⁾ hatten mich schon vor mehreren Jahren zu der Ansicht geführt, dass zwischen dieser Base und dem Pyridin eine nahe Beziehung stattfinden müsse. Es war nämlich aus der erstgenannten Base durch die Einwirkung des Broms eine Verbindung



erhalten worden, welche man als ein Derivat des Pyridins auffassen musste.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte X, 984.

Ich hielt es schon damals für nicht unwahrscheinlich, dass die erste Einwirkung des Broms auf das Piperidin in einer einfachen Wasserstoffabspaltung bestehe, und dass sich in erster Linie Pyridin erzeuge, in welches alsdann in einer zweiten Phase des Processes einerseits Brom, andererseits die Hydroxylgruppe wasserstoffersetzend einträten. Versuche, welche zur Auffindung des Pyridins unter den Nebenproducten der Reaction angestellt wurden, waren indessen erfolglos geblieben. Ebenso wenig war es gelungen, durch Bromirung des Pyridins dieselbe Oxybrombase zu erhalten, welche so leicht aus dem Piperidin entsteht, insofern das Pyridin nur rein bromirte Abkömmlinge, nämlich die Verbindungen



erstere in äusserst minimaler Menge, lieferte.

Dass die in den erwähnten Versuchen angedeutete Beziehung zwischen Piperidin und Pyridin wirklich stattfindet, ist bald nachher von Königs¹⁾ experimentell nachgewiesen worden, indem es ihm gelang, durch Oxydation aus dem Piperidin Pyridin darzustellen. Die Ueberführung zeigte sich aber gleichwohl in hohem Grade schwierig; die gewöhnlichen Oxydationsmittel waren erfolglos, und nur durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure konnte eine noch eben zur Analyse ausreichende Menge Pyridin gewonnen werden.

Andererseits hat auch Schotten²⁾, indem er das Brom unter Bedingungen auf das Piperidin einwirken liess, die von den in meinen Versuchen eingehaltenen verschieden waren, das bislang nur aus dem Pyridin dargestellte Dibrompyridin direct aus dem Piperidin erzeugen können.

Ansichts dieser Beobachtungen war es kaum zweifelhaft, dass sich das Pyridin auch mittelst Broms aus dem Piperidin müsse gewinnen lassen, und dass der Misserfolg meiner früheren Versuche sowohl durch die Anwendung einer zu grossen Menge von Brom als auch vielleicht durch den verhältnissmässig kleinen Maassstab, in welchem diese Versuche ausgeführt wurden, bedingt gewesen sein möge.

Die bemerkenswerthe Umbildung, welche das Coniïn unter dem Einflusse des Broms erfährt, ist, wie bereits in einer kürzlich der Gesellschaft mitgetheilten Note³⁾ bemerkt wurde, Veranlassung gewesen, auch das Studium des Verhaltens des Piperidins gegen Brom wieder aufzunehmen, und bei dieser Gelegenheit sind auch ein Paar

¹⁾ Königs, diese Berichte XII, 2341.

²⁾ Schotten, diese Berichte XV, 427.

³⁾ Hofmann, diese Berichte XVI, 558.

Versuche angestellt worden, bei denen in der That eine nicht unerhebliche Menge von Pyridin direct gewonnen wurde.

Als Ausgangspunkt diente in diesem Fall allerdings nicht ein Salz des Piperidins sondern die beim Zusammengiessen der Base mit Essigsäureanhydrid alsbald entstehende Acetverbindung.

Die Acetverbindung bildet, wie die Piperidinsalze, mit Brom eine lose Verbindung. Wird eine Mischung von 1 Mol. Acetverbindung und 2 Mol. Brom gelinde erwärmt, so steigert sich die Temperatur von selbst, und es destillirt, indem Ströme von Bromwasserstoff entweichen, eine farblose Flüssigkeit über, während in der Retorte ein syrupdicker Rückstand verbleibt.

Das so gewonnene Destillat siedete zwischen 80 und 200° und erwies sich als ein Gemenge von Acetyl bromid und seinen Bromsubstitutionsproducten, in dem noch viel Bromwasserstoffsäure gelöst war. Die bei 150° destillirende Fraction lieferte bei dem Vermischen mit Wasser erhebliche Mengen von Bromessigsäure, deren Schmelzpunkt bei 53°, deren Siedepunkt bei 203° gefunden wurde.

Der syrupdicke Rückstand in der Retorte ist ein Gemenge von Bromhydraten. Werden die Basen mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben, so erhält man ein alkalisches, stark nach Pyridin riechendes, wässriges Destillat, auf basischer Oelschicht schwimmend, welche mit Krystallen durchsetzt ist. Aehnliche Krystalle erscheinen auch im Kühlapparat.

Ausgepresst und ein paar Mal aus Alkohol umkrystallisirt, zeigen diese Krystalle den constanten Schmelzpunkt 112°. Sie erweisen sich identisch mit dem früher aus dem Pyridin gewonnenen Dibrompyridin, dessen Schmelzpunkt allerdings etwas niedriger, nämlich bei 110°, gefunden wurde. Bei dieser Gelegenheit ist auch der Siedepunkt dieser Verbindung, welchen ich früher nicht bestimmt hatte, beobachtet worden; er liegt bei 222°.

Hatte sich in der Reaction Pyridin gebildet, so musste dieses in dem wässerigen Destillate enthalten sein. Durch Kalihydrat schied sich alsbald eine erhebliche Oelschicht aus dieser Flüssigkeit aus, welche auf die Oberfläche stieg. Sie besass den durchdringenden Geruch des Pyridins. Ueber Kalihydrat getrocknet, siedete sie zwischen 110 und 120°. Es war eine Mischung mit Pyridin mit unangegriffenem Piperidin. Die Entfernung des letzteren bot keine Schwierigkeit. Ich habe schon früher angedeutet, wie trefflich sich das Acetanhydrid bei Scheidung von Basen verschiedenen Substitutionsgrades verwerthen lässt. In der That liess sich das Piperidin sofort als Acetverbindung fixiren und nunmehr durch Destillation eine Base gewinnen, welche zwischen 112 und 116° siedete und sich nicht mehr mit Acetanhydrid erwärmte, mithin kein Piperidin mehr enthielt. Es war nahezu reines

Pyridin. Mit Jodmethyl entstand ein krystallisirendes Jodid, und dieses, mit Kalihydrat erhitzt, lieferte alsbald den furchtbar riechenden Körper, den ich vor einiger Zeit beschrieben habe.¹⁾ Das schöne Platinsalz, welches viel weniger löslich ist als das Piperidinsalz, liefert, bei 100^o getrocknet, 34.35 pCt. Platin, das Pyridinplatinsalz verlangt 34.56 pCt.

Es blieb noch übrig, das schwere, ölige Destillat zu untersuchen. Nach mehrmaligem Fractioniren wurde aus demselben eine stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, deren Geruch an den des Chinolins erinnerte, und welche constant bei 173^o siedete. Das Volumgewicht dieser Flüssigkeit ist 1.632 bei 10^o; sie löst sich kaum in Wasser, welches in Berührung mit derselben nicht die geringste alkalische Reaction annimmt. Mit den Säuren bildet sie gut charakterisirte Salze, von denen das chlor- und bromwasserstoffsäure, obwohl sehr löslich, gut krystallisiren. Ersteres liefert mit Platinchlorid und Goldchlorid schwer lösliche Doppelsalze. Die Analyse zeigte, dass hier, im reinen Zustande aus dem Piperidin entstanden, das Monobrompyridin,



vorlag, von welchem ich früher eine kleine Menge, nur annähernd rein, bei der directen Bromirung des Pyridins erhalten hatte.

	Theorie		Gefunden	
C ₅	60	37.97	37.68	—
H ₄	4	2.54	2.66	—
Br	80	50.62	—	49.73
N	14	8.87	—	—
	158	100.00.		

Das in prächtigen, flachen Nadeln krystallisirende Platinsalz,



bei 100^o getrocknet, enthielt 26.98 pCt. Platin (Theorie 27.06); das Blättchen bildende Goldsalz,



ebenfalls bei 100^o getrocknet, 39.67 pCt. Gold (Theorie 39.56).

Beim Kochen einer Mischung des salzsauren Salzes des Brompyridins mit Platinchlorid, zumal in Gegenwart eines Ueberschusses der Base, fällt ein schwefelgelber, nadelförmiger Niederschlag, welcher im Wasser nahezu unlöslich ist. Es liegt hier wohl eine ähnliche Verbindung vor, wie sie Anderson²⁾ durch Salzsäureabspaltung aus em Pyridin erhalten hat.

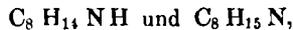
¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVI, 199.

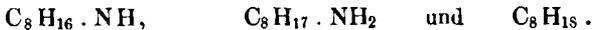
Bemerkenswerth ist die Hartnäckigkeit, mit welcher das Brom in der Brombase festgehalten wird. Mit Zink und Salzsäure gekocht bleibt sie völlig unverändert.

Die verhältnissmässig leichte Umwandlung des Piperidins in Pyridin mittelst Broms hat Veranlassung gegeben, auch einige Versuche zu machen, das Pyridin wieder in Piperidin zurückzuverwandeln. Diese Versuche waren um so mehr angezeigt, als die Untersuchung der aus dem Coniïn entstehenden wasserstoffärmeren Basen gelehrt hatte, dass sie sich ziemlich leicht wieder in Coniïn überführen und selbst über das Coniïn hinaus reduciren liessen.

Pyridin wird von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei Temperaturen über 300° lebhaft angegriffen. Auf der wässerigen Flüssigkeit in den Digestionsröhren schwimmt ein farblos durchsichtiger Kohlenwasserstoff, welcher, mit dem Scheidetrichter abgehoben und über Natrium entwässert, sich durch den Siedepunkt von 35° als normales Quintan zu erkennen gab. Neben dem gebildeten Ammoniak liess sich noch etwas unzersetztes Pyridin nachweisen. Nach Piperidin wurde vergeblich mit der Schwefelkohlenstoffreaction geforscht, auch liess sich mittelst der Chloroformreaction eine primäre Base nicht nachweisen. Wahrscheinlich wird man indessen bei etwas niedrigerer Temperatur auch die intermediären Amine erhalten können. Dies gelingt wenigstens bei den beiden Basen



welche bei der Einwirkung des Broms auf das Coniïn entstehen. Sie liefern beide bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure nacheinander



Bei sehr langem Erhitzen entsteht aus denselben, ebenso wie aus dem Coniïn selbst, fast quantitativ normales Octan.

Zum Schlusse sei mir gestattet noch kurz einige fragmentarische Beobachtungen zu erwähnen, welche gelegentlich dieser Reductionsversuche gemacht wurden. Die eine der bei der Behandlung des Coniïns mit Brom erhaltenen Basen hat eine grosse Aehnlichkeit mit dem von Ladenburg entdeckten Tropicidin. Sie ist eine tertiäre Base und zeichnet sich durch Bildung eines äusserst schwer löslichen, gut krystallisirten Picrats aus. Dies sind aber Eigenschaften, wie sie Ladenburg bei dem Tropicidin beobachtet hat. Auch der Siedepunkt liegt nur um wenige Grade niedriger als der des Tropicidins. Man konnte sich denken, dass neben der Base $C_8 H_{15} N$ auch eine Base $C_8 H_{13} N$ aus dem Coniïn entstehe.

Allerdings weichen diese beiden Basen im Wasserstoffgehalt wesentlich von einander ab. Immerhin war es wünschenswerth, das picratgebende Coniinderivat mit dem Tropicidin zu vergleichen. Hr. Prof. Kraut und Hr. Dr. Merling hatten die Güte, mir kleine Proben von Tropin und Tropicidin zur Vergleichung zu senden, wofür ich denselben zu bestem Dank verpflichtet bin. Bei dieser Vergleichung zeigten sich aber bemerkenswerthe Verschiedenheiten, namentlich wurde bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure statt des bei 123° siedenden Octans ein anderer, bei 95° siedender Kohlenwasserstoff erhalten. Auch liess sich in der sauren Flüssigkeit kein Coniin nachweisen. Dagegen war eine Base vorhanden, welche ein schönes, in feinen Nadeln krystallisirendes Platinsalz bildete. Eine Platinbestimmung in diesem Salze gab 30.97 pCt. Platin, ein Platingehalt, welcher einem Homologen des Tropicidins in der Siebenkohlenstoffreihe (31.26 pCt. Platin) entsprechen würde. Wird diese Annahme durch weitere Versuche bestätigt, so darf man wohl den gleichzeitig auftretenden Kohlenwasserstoff als eines der Septane ansprechen, deren Siedepunkte zwischen 90 und 100° angegeben werden. Die Abspaltung von einer Methylgruppe hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit, da sowohl Kraut wie Ladenburg unter den Zersetzungsproducten des Tropins Methylamin nachgewiesen haben. Ich bin weit davon entfernt, diese Versuche, welche mit wenigen Grammen Tropicidin angestellt wurden, für etwas anderes als vorläufige zu betrachten, immerhin zeigen sie mit Bestimmtheit, dass die aus dem Coniin entstehende Base von dem Tropicidin absolut verschieden ist.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass auch das Collidin, wie sich erwarten liess, von der Jodwasserstoffsäure reducirt wird. Es entsteht ein Kohlenwasserstoff, den ich dem Siedepunkt nach für normales Octan halte. Dem unverändert gebliebenen Collidin war noch eine zweite Base beigemischt, deren Natur bis jetzt nicht hat festgestellt werden können.

Hrn. Dr. Franz Mylius, der mich nunmehr schon seit mehreren Jahren mit unermüdlichem Eifer bei meinen Untersuchungen unterstützt, habe ich auch heute wieder meinen besten Dank auszusprechen.
