

385. A. Ladenburg: Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Piperidin.

(Eingegangen am 10. August.)

Wird Piperidinchlorhydrat mit Methylalkohol auf 200° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren eine grosse Menge Gas, das sich durch seine Brennbarkeit, Löslichkeit in Wasser und namentlich in concentrirter Schwefelsäure als Methyläther zu erkennen giebt. Bei der Analyse wurde freilich dafür ein etwas zu hoher Kohlenstoffgehalt gefunden, der aber wahrscheinlich durch die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs erklärt werden kann.

Der Röhreninhalt wurde durch Eindampfen von noch rückständigem Alkohol befreit, dann alkalisch gemacht und der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurde durch Kali die Base abgeschieden und über Kali getrocknet. Der Siedepunkt der so erhaltenen Flüssigkeit lag zwischen 106 und 108°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₃ N
C	72.14	72.7 pCt.
H	13.00	13.17 »

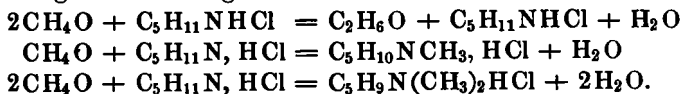
Die Dampfdichtebestimmung der Base im Wasserdampf nach Hofmann ausgeführt und auf H = 2 berechnet lieferte die Zahl 93.2, während das Molekulargewicht des Methylpiperidins 99 beträgt. Es lag hier also offenbar Methylpiperidin vor, das wahrscheinlich noch Spuren von Wasser oder etwas Piperidin enthielt.

In dem Destillationsgefäss schied sich bei fortgesetzter Destillation ein Oel ab, welches von der kalischen Lauge getrennt wurde und sich bei näherer Untersuchung als chlorhaltig, d. h. also als ein Ammoniumchlorid erwies. Dasselbe wurde daher mit festem Kali destillirt und aus dem Destillat die Base in gewöhnlicher Weise abgeschieden. Der Siedepunkt derselben lag bei 118—120°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₅ N
C	74.48	74.34 pCt.
H	13.20	13.27 »

Diese Base ist demnach Dimethylpiperidin, durch Zerlegung von Dimethylpiperidiniumchlorid entstanden.

Der Verlauf der beobachteten Erscheinungen lässt sich demnach durch folgende Gleichungen darstellen:



Bei dieser Gelegenheit seien mir einige Bemerkungen über die Constitution des Dimethylpiperidins und des Piperylens gestattet,

2 Verbindungen, welche vor etwa 2 Jahren von A. W. Hofmann entdeckt wurden.¹⁾

Das Dimethylpiperidin entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Piperidin²⁾ und wie aus den eben angeführten Versuchen hervorgeht auch durch Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Piperidin. Bildung und Eigenschaften dieser Base widersprechen den aus den Arbeiten Hofmann's abgeleiteten Regeln³⁾ über die Substituierbarkeit der Wasserstoffatome im Ammoniak und seiner Derivate, die bisher eine sehr allgemeine Gültigkeit beanspruchen konnten.⁴⁾ Denn das Dimethylpiperidiniumchlorid, welches sich, wie aus der Natur des Piperidins gefolgert werden kann und wie auch alle seine Eigenschaften bekunden (vergl. auch die obigen Versuche), wie ein Ammoniumchlorid verhält und daher bei der Destillation Methylpiperidin $C_6H_{13}N$ liefern sollte, erzeugt durch Erhitzen mit festem Natron das flüchtige Dimethylpiperidin $C_7H_{15}N$. Hofmann hat diese Thatsache dadurch erklären wollen, dass er annimmt, es trete das zweite Methyl in den kohlenstoffhaltigen Kern C_5H_{10} ein, ähnlich wie sich nach seinen Untersuchungen das Methylanilin in Toluidin verwandeln lässt. Allein ich glaube, dass gerade die von Hofmann selbst aufgefundenen Thatsachen gegen eine solche Auffassung sprechen und komme also zu einem anderen Resultat. Leitet man nämlich in Dimethylpiperidin einen Strom Salzsäure, so bildet sich neben Chlormethyl wieder das gewöhnliche Methylpiperidin. Es entspricht nun weder unsern Erfahrungen in der Phenylreihe, noch in irgend anderen Reihen, dass ein an Kohlenstoff gebundenes Methyl in solcher Weise aus dem Molekül eliminiert werde, während diese Reaktion vielfach bei an Stickstoff gebundenen Methylgruppen beobachtet ist. Auch steht die Bildung des Dimethylpiperidins nicht in Parallele mit der des Toluidins aus Anilin, wozu eine weit höhere Temperatur nöthig ist.

Ich möchte daher eine andere Deutung dieser Vorgänge vorschlagen, welche auch gleichzeitig zu einer plausiblen Vorstellung über das Piperylen führt.

Dabei gehe ich von der jetzt gebräuchlichen Pyridinformel aus und betrachte das Piperidin als dessen Wasserstoffadditionsprodukt, wie es Königs zuerst vorgeschlagen hat und wie es durch die Versuche von Hofmann, Königs und Schotten sehr wahrscheinlich ist. Ich nehme dann weiter an, dass bei der Bildung des Dimethylpiperidins die eine Valenz zwischen Kohlenstoff und Stickstoff sich löse, und

¹⁾ Diese Berichte XIV, 668.

²⁾ Ladenburg, diese Berichte XIV, 1345.

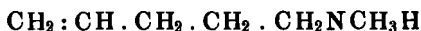
³⁾ Ann Chem. Pharm. LXXIV, 175.

⁴⁾ Vergl. übrigens E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. CXC, 106.

dass das zweite Methyl sich mit dem Stickstoff vereinige, so dass das Dimethylpiperidin die folgende Formel erhält:



Bei der Behandlung mit Salzsäure wird daraus zunächst eine mit dem Piperidin isomere Base



entstehen, die aber sofort wieder in Methylpiperidin verwandelt wird.

Wesentliche Vortheile gewährt diese Ansicht für das Verständniss der Piperylenbildung: die aus dem Dimethylpiperidin durch Jodmethyl und Silberoxyd entstehende Base erhält nun folgende Formel:



und dieselbe zerfällt bei der Destillation glatt nach der Gleichung:

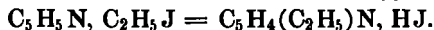


Es wird so erklärt, dass bei der weitem Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylpiperidin nicht Trimethylpiperidin, sondern Trimethylamin gebildet wird, und dass das Piperylen nicht zwei, sondern vier Atome Brom aufnimmt, welche Thatsachen bei der Hofmann'schen Anschauung, wie er dies selbst hervorgehoben hat, nur schwierig zu verstehen sind. Man begreift auch, warum gerade das Piperidin und seine Derivate, Coniin und Tropin, derartige Abweichungen von den Hofmann'schen Regeln zeigen.

386. A. Ladenburg: Ueber die Synthese des γ -Aethylpyridins und die Beziehungen des Pyridins zum Benzol.

(Eingegangen am 10. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich kurz eine Methode beschrieben, welche gestattet aus dem Pyridin seine Homologen darzustellen. Dieselbe besteht in der Einwirkung einer hohen Temperatur auf die Jodalkyladditionsprodukte des Pyridins. Diese lagern sich dann in die jodwasserstoffsäuren Salze der Alkylpyridine um:



Einstweilen habe ich diese Reaktion etwas eingehender bei den Aethylverbindungen studirt, und will heute über die hierbei gewonnenen Resultate berichten.

Das Aethylpyridiniumjodür wird in Portionen von 8—10 g in schwer schmelzbaren Glasröhren eine Stunde auf 290° erhitzt. Es

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1410.