

Die besten Ausbeuten ergab uns folgendes Verfahren: 6 g Phtalylchlorid wurden mit 20 g Quecksilberphenyl und 20—30 g Benzol in zugeschmolzenen Röhren etwa 12 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen Krystallen (Quecksilberphenylchlorid) abfiltrirt, dieselben mit Benzol nachgewaschen und das Benzol abgedampft. Der Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht, wobei Quecksilberphenyl und Quecksilberphenylchlorid zerstört, das unangegriffene Phtalylchlorid in Phtalsäure übergeführt wurden. Nach dem Erkalten und Abgiessen der Salzsäure wurde zuerst mit Wasser, dann mit Soda ausgekocht und der zurückbleibende geringe Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Wir erhielten so reines Phtalophenon vom Schmelzpunkt 112° und allen sonstigen von Friedel und Crafft's und Baeyer angegebenen Eigenschaften. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	83.85	84.05 pCt.
H	4.89	5.52 »

Hr. Professor Lehmann<sup>1)</sup> hatte die Güte, unser Produkt mit dem nach Friedel und Crafft's dargestellten Phtalophenon mikrokryystallographisch zu vergleichen und hat die völlige Identität beider ausser Zweifel gestellt. Phtalophenon ist nach Hrn. Lehmann's Untersuchungen dimorph; in einer Modifikation (wahrscheinlich der stabileren) bildet es hexagonale Prismen in Combination mit der Basis, in der anderen dünne Blättchen von rhombischer Gestalt. Für weitere Einzelheiten verweisen wir auf die betreffende Abhandlung.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

### 101. A. Ladenburg: Synthese des Piperidins und seiner Homologen.

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kürzlich habe ich der chemischen Gesellschaft mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass es mir gelungen sei, durch Behandlung von Pyridin mit Natrium in alkoholischer Lösung kleine Mengen von Piperidin darzustellen. Die Ausbeute aber liess noch viel zu wünschen übrig und so kam es, dass ich, obgleich schon seit vielen Monaten mit dieser Reaktion beschäftigt, nicht im Stande war, nähere Angaben zu machen, über die Wasserstoffadditionsprodukte der homologen Pyridinbasen des Knochenöls

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Krystallographie VI (1881), 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 156.

oder derjenigen, die nach meiner synthetischen Methode<sup>1)</sup> dargestellt werden können.

Durch eine kleine Modifikation des Verfahrens ist es mir aber jetzt gelungen, nahezu quantitative Ausbeute des Wasserstoffadditionsprodukts zu erhalten, und jedenfalls die Pyridinbase so vollständig zu zerstören, dass das direct gewonnene Reaktionsprodukt zur Reinigung nicht mehr in das Nitrosoderivat verwandelt werden muss.

Daraufhin bin ich gemeinschaftlich mit Hrn. D. Roth beschäftigt, grössere Mengen von Piperidin synthetisch darzustellen und die so gewonnene Base mit der aus Piperin genau zu vergleichen, wenn auch schon jetzt die Identität beider Basen als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann.

Ich habe aber weiter einige homologe Piperidinbasen dargestellt, über die ich heute, wenn auch nur kurz, berichten möchte.

In erster Linie habe ich Thierölpicolin der Reaktion unterworfen. Das Ausgangsmaterial war ein Picolin, das von Kahlbaum bezogen, zwischen 134<sup>o</sup> und 139<sup>o</sup> siedete und daher wohl als ein Gemenge von vorwiegend  $\alpha$ -Methylpyridin mit etwas  $\beta$ -Methylpyridin angesehen werden kann. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation von dem gebildeten Natriumalkoholat getrennt, mit Salzsäure übersättigt, der Alkohol abdestillirt und eingedampft, wonach ein weisses krystallinisches Salz zurückblieb. Dieses wurde durch Natriumnitrit in Nitrosoverbindung verwandelt und diese aus starker saurer Lösung durch Aether ausgezogen, der Aether wurde abdestillirt und die in nahezu quantitativer Menge entstandene Nitrosoverbindung durch Salzsäure zerlegt. Das erhaltene Chlorhydrat, das bräunlich gefärbt war, wurde mit Kali destillirt und aus den ersten Destillaten durch Kali die Base ausgeschieden, über Kali getrocknet und destillirt. Zweimalige Fraktionirung genügte vollkommen zur Reinigung. Als Hauptprodukt wurde ein zwischen 121—124<sup>o</sup> siedendes farbloses Oel erhalten, das nur Methylpiperidin enthält, wahrscheinlich hauptsächlich die  $\alpha$ -Verbindung. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N
C	72.74	72.72 pCt.
H	13.27	13.13 »

Dieses Methylpiperidin ist isomer mit dem von Hofmann dargestellten Methylpiperidin C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NCH<sub>3</sub>. Ihm kommt die Formel C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>(CH<sub>3</sub>)NH zu. Es ist das erste Glied der homologen Reihe des Piperidins.

Die Base ist in Wasser sehr leicht unter Wärmeentwicklung löslich. Bei starkem Erwärmen der concentrirten Lösung scheidet sie sich aber theilweise aus. Ihr Geruch erinnert sehr an den des Piperidins, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1410 und 2059.

wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und neutralisirt die stärksten Säuren. Das Chlorhydrat krystallisirt sehr leicht und ist luftbeständig. Es schmilzt sehr niedrig. Das daraus darstellbare Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich. Bei langsamer Krystallisation bilden sich compacte Tafeln und feine Nadeln, die vielleicht den zwei verschiedenen Methylpiperidinen entsprechen. Das Goldsalz fällt ölig, krystallisirt aber bald, es ist im Ueberschuss des Chlorhydrats leicht löslich. Mit Ferrocyankalium und mit Quecksilberchlorid entstehen in dem Chlorhydrat keine Niederschläge, während das bekannte Methylpiperidin  $C_5H_{10}NCH_3$  mit beiden Reagentien schwer lösliche krystallinische Salze erzeugt. Auch das Pikrat der neuen Base ist viel löslicher als das der früher bekannten.

Ich beabsichtige demnächst die beiden Picoline des Thieröls vollständig von einander zu trennen und jedes einzelne der Einwirkung des nascenten Wasserstoffs zu unterwerfen. So wird es möglich werden, die Eigenschaften zweier Methylpiperidine genau festzustellen. Das dritte Methylpiperidin wird durch Reduktion des von mir gemeinschaftlich mit Hrn. stud. Schrader dargestellten synthetischen  $\gamma$ -Methylpyridins gewonnen werden.

Einstweilen habe ich aus dem früher beschriebenen  $\gamma$ -Aethylpyridin die entsprechende Piperidinbase dargestellt. Die Methode war dieselbe, wie bei der Reduktion des Picolins, doch habe ich dabei die Reinigung mittelst der Nitrosoverbindung umgangen. Es geschah dies mit Rücksicht darauf, dass die salzsaure Lösung, aus der wie oben beschrieben das Nitrosomethylpiperidin entfernt war, bei der Destillation mit Kali nur sehr kleine Mengen von Base lieferte, von der wieder nur ein kleinerer Theil der Pyridinreihe angehörte.

Es wurde daher diesmal das direct erhaltene Chlorhydrat durch Kali zerlegt, die Base abgehoben und nach dem Trocknen über Kali rektificirt. Als Hauptportion wurde eine zwischen 142 und 146° siedende farblose Flüssigkeit erhalten, deren Analyse die Formel  $C_7H_{15}N$  bestätigt:

	Gefunden	Berechnet
C	74.36	74.33 pCt.
H	13.13	13.27 »

Das  $\gamma$ -Aethylpiperidin besitzt einen an Coniin und Piperidin erinnernden Geruch. Es ist in Wasser schwer löslich und scheidet sich bei der geringsten Erwärmung aus seiner wässrigen Lösung wieder aus. Das Chlorhydrat bildet schöne luftbeständige Nadeln. Dasselbe geht durch salpétrigsaures Natron leicht in eine ölige Nitrosoverbindung über. Das Platindoppelsalz bildet grosse Blätter. Das Golddoppelsalz scheidet sich ölig aus.

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.62	30.62 pCt.

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen bin ich beschäftigt und habe die Hoffnung, dadurch auch die Synthese des Coniins zu ermöglichen. Schon Hofmann's Arbeiten haben die Homologie des Coniins mit dem Piperidin sehr wahrscheinlich gemacht. Die Aehnlichkeit der Eigenschaften des  $\gamma$ -Aethylpiperidins mit der Base aus dem Schierling bestärken wesentlich derartige Vermuthungen, und man darf daher auf die Resultate der Untersuchung über Propylpiperidine, die mich augenblicklich beschäftigen, gespannt sein. Auch die letzten Zweifel über die Natur des Tropicidins werden voraussichtlich durch diese Arbeiten Erledigung finden.

H. Stöhr, der auch diesmal mich wieder unterstützte, sage ich besten Dank.

## 102. M. Ilinski: Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Nitrosonaphtole.

[Aus dem Laboratorium der königlichen Akademie zu Münster.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Hrn. Prof. H. Salkowski veranlasst, das Verhalten der Nitrosophenol- resp. Nitrosonaphtoläther gegen Ammoniak zu untersuchen, um einerseits möglicherweise zu den Nitrosoamidokohlenwasserstoffen zu gelangen, andererseits, um an das Verhalten der Nitronaphtoläther gegen Ammoniak, womit sich gegenwärtig im hiesigen Laboratorium Hr. stud. Wittkampff beschäftigt, eine in der Nitrosoreihe parallele Untersuchung anzuknüpfen, bin ich auf den Gedanken gekommen, zuerst die bis jetzt noch nicht bekannte Einwirkung des Ammoniaks auf Nitrosophenole selbst zu studiren.

Schon beim kurzen Aufkochen des Nitroso- $\beta$ -naphtols mit wässerigem Ammoniak findet eine Einwirkung statt. Nach dem Ansäuern geht ein ganz beträchtlicher Theil in die Lösung über. Aus dem rothbraunen Filtrate fällt Ammoniak feine, schmutzig grüne Nadelchen aus.

Ganz quantitativ verläuft die Reaktion erst beim kurzen (10 bis 15 Minuten) Erhitzen des Nitroso- $\beta$ -naphtols mit wässerigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. Nach dem Erkalten findet man im Rohr schön ausgebildete feine, dunkelgrüne Nadeln. Man giesst den Röhreninhalt in verdünnte Salzsäure, filtrirt von in sehr geringer Quantität entstandenem harzigem Rückstande ab und fällt mit Ammoniak.

Der Körper ist in fast allen Lösungsmitteln in der Hitze löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Am leichtesten ist der-