

134. A. Ladenburg und C. F. Roth: Nachweis der Identität von synthetischem Piperidin mit dem aus Piperin gewonnenen.

(Eingegangen am 10. März.)

Der Eine von uns hat in zwei früheren Mittheilungen gezeigt, dass Pyridin durch Natrium in alkoholischer Lösung zu einer Hexahydrobase reducirt werden kann, deren Eigenschaften denen des Piperidins sehr nahe standen. Wir haben nun gemeinschaftlich diese Base in grösserer Menge dargestellt, um alle Zweifel hinsichtlich ihrer Identität mit dem Piperidin zu heben.

Die direkt gewonnene alkoholische Lösung wurde durch Destillation von dem Natriumalkohol getrennt, das Destillat mit verdünnter Salzsäure angesäuert und eingedampft. Das so gewonnene Chlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit erwärmt. Die ausgeschiedene Nitrosoverbindung wurde getrennt und die wässrige Lösung noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde mit dem Oel vereinigt, das Ganze durch Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel fraktionirt. Es wurden so aus den zur Anwendung gekommenen 24 g Pyridin 22 g Nitrosamin zwischen 214^o und 217^o siedend erhalten (66 pCt. theor. Ausbeute). Der Siedepunkt des Nitrosopiperidins ist von Schotten zu 218^o angegeben¹⁾, wir fanden ihn bei einem Präparat, welches aus von Kahlbaum bezogenem Piperidin dargestellt worden war, zu 214.5–217^o, unter Einhaltung derselben Bedingungen wie sie bei der Destillation des synthetischen Nitrosopiperidins gewählt worden waren. Auch im Geruch und anderen äusserlichen Merkmalen war zwischen diesem Nitrosamin und dem damit verglichenen kein Unterschied wahrnehmbar.

Die aus Pyridin dargestellte Nitrosoverbindung wurde alsdann bei Gegenwart von etwas Wasser durch gasförmige Salzsäure zerlegt und das erhaltene Chlorhydrat mit Natronlauge destillirt. Aus den zuerst übergehenden Destillaten wurde die Base durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Weitaus der grösste Theil dieser Base hatte den Siedepunkt 105–107^o und den charakteristischen Geruch des reinen Piperidins.

Bei der Analyse dieser Fraktion lieferten 0.2162 g Substanz 0.5581 g Kohlensäure und 0.2537 g Wasser. Daraus berechnen sich folgende Daten:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₁₁ N
C	70.40	70.58 pCt.
H	13.04	12.94 »

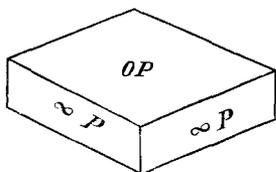
¹⁾ Diese Berichte XV, 425.

Das spezifische Gewicht dieser Base (bezogen auf Wasser von 4^o) wurde zu 0.8814 g gefunden. Das spezifische Gewicht des aus Piperin dargestellten Piperidins, das bisher noch nicht bestimmt zu sein scheint, fanden wir bei 0^o zu 0.8810 g. Auch die ausserordentliche Löslichkeit im Wasser und die rasche Bildung eines kohlen-sauren Salzes beim Stehen an der Luft besitzt das synthetische Piperidin ebenso wie die Base aus Pfeffer.

Schon früher sind von dem Einen von uns die Eigenschaften der Platindoppelsalze beider Basen verglichen und identisch gefunden worden, und wir haben daher jetzt nur noch die Einwirkungsprodukte des Schwefelkohlenstoffs auf beide Basen studirt und mit einander verglichen.

Cahours, der diese Reaktion bekanntlich entdeckte¹⁾, erhielt aus dem Piperidin die Verbindung $CS \cdot \begin{array}{c} \text{NC}_5\text{H}_{10} \\ \text{SH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, die man wohl als

piperylthiocarbaminsaures Piperidin bezeichnen kann. Die Verbindung entsteht sehr leicht in nahezu theoretischer Menge, und wir haben sie aus beiden Piperidinen dargestellt. Den Schmelzpunkt, der noch nicht bekannt ist, fanden wir übereinstimmend zu 172^o, nachdem die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt worden war. In beiden Fällen



wurden Tafeln von nebenstehender Form erhalten. Die etwas kleineren Krystalle, die aus synthetischem Piperidin gewonnen waren, zeigten neben Prisma und Basis noch das Klinopinakoid und sehr kleine abgeleitete Prismen und Pyramiden, so dass sie sich mehr den von Cahours dargestellten und von Senarmont gemessenen Krystallen nähern, als diejenigen welche wir selbst aus gewöhnlichem Piperidin dargestellt haben. Die Messungen, welche Hr. Dr. Petersen die Güte hatte auszuführen, ergaben übrigens vollkommene Identität dieser Krystalle.

Nach Senarmont:

Prismenwinkel	$\infty P : \infty P$	116 ^o 4'
Neigungswinkel	$\infty P : oP$	96 ^o 52'
»	$\infty P : \infty P$	—

¹⁾ Ann. Chim. et Phys. (3) XXXVIII, 88.

Nach Petersen:

	bei gew. Piperidin	bei synthet. Piperidin
Prismenwinkel $\infty P : \infty P$	115° 52' und 64° 3'	63° 55' der andere Winkel war nicht messbar.
Neigungswinkel $\infty P : oP$	97° 12' und 82° 38'	97° 4' und 82° 57'
» $\infty P : \infty P \infty$	— —	58° 2'.

Krystallsystem: monoklin.

Wir glauben durch diese Untersuchung jeden Zweifel über eine Verschiedenheit des synthetischen Piperidins mit der aus Pfeffer darstellbaren Base beseitigt zu haben und wollen schliesslich nur noch bemerken, dass wir bei einer zweiten Darstellung von Piperidin aus Pyridin das direkt erhaltene Chlorhydrat ohne Weiteres auf die Base verarbeiteten und dadurch etwa 70 pCt. der theoretischen Menge an reiner zwischen 105—107° siedender Base erhalten haben.

135. L. Brieger: Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloide.

[Fünfte Mittheilung.]

[Aus dem Laboratorium der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. März.)

Der von mir aus faulem Fleisch bei Bluttemperatur dargestellte Körper $C_5H_{14}N_2$ spaltet, wie ich früher mitgetheilt habe, beim Kochen mit Kalihydrat Trimethylamin ab, und dürfte daher dieser Körper in naher Beziehung zu dem Neurin stehen, weshalb ich denselben als Neuridin bezeichnen möchte. Dieser Körper ist nicht giftig. Daneben entsteht aber noch eine andere Base, die äusserst giftige Eigenschaften besitzt. Als prägnantestes erstes Symptom der Vergiftung tritt Speichelfluss hervor, die vergifteten Thiere werden dann dyspnoetisch und sterben bald unter clonischen Krämpfen. Künstliche Respiration vermag diese Krämpfe zeitweise zu unterdrücken, und dadurch den Tod hintenanzuhalten. Die Unterbindung der nervi vagi hat auf das Herz, dessen Frequenz unter der Wirkung des Giftes abnimmt, keinen Einfluss. Auch der Herzmuskel bleibt unter der Giftwirkung erregbar. Der Herzstillstand erfolgt in der Diastole. Aeusserst bemerkenswerth ist, dass selbst auf der Höhe der Vergiftung durch grosse Dosen Atropin die Giftwirkung sofort sistirt wird. Selbst wenn der Speichelfluss noch so abundant ist, die Krämpfe noch so heftig sind, bringt subkutane Atropininjektion diese Erscheinung sofort zum Schwinden. Träufelt man die giftige Base in das Auge, so tritt eine