

### 195. A. Ladenburg: Ueber synthetische Pyridin- und Piperidinbasen.

(Eingegangen am 24. März.)

In einer früheren Mittheilung habe ich berichtet<sup>1)</sup>, dass durch Erhitzen von Pyridinäthyljodür auf 290° ausser Pyridin selbst 2 Basen entstehen, von denen die eine bei 152—154° siedet und als  $\gamma$ -Aethylpyridin erkannt und beschrieben wurde, während die zweite bei 166° siedende Base inzwischen als eine damit isomere Base nachgewiesen wurde, die ich später näher charakterisiren werde.

Heute möchte ich über die Einwirkung höherer Temperatur auf das Pyridinpropyljodür berichten. Man hat hier nicht nöthig, zunächst das quartäre Jodür darzustellen, sondern erhitzt zweckmässig das Gemenge von Pyridin mit Propyljodür auf 290°. Bei richtig eingehaltener Temperatur bildet sich nur sehr wenig Kohlenwasserstoff, während bei der Destillation mit Kalilauge reichliche Mengen von Base erhalten werden. Diese wird nach dem Trocknen einer fortgesetzten fraktionirten Destillation unterworfen und so in 3 Theile gespalten.

Der erste und Haupttheil ist regenerirtes Pyridin.

Zweitens erhält man eine zwischen 160° und 164° siedende Fraktion. Drittens eine von 173—175° siedende Base.

Die Analyse der Fraktion 160—164 führt auf die Formel  $C_8H_{11}N$ , eines Propylpyridins.

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 79.12    | 79.33 pCt. |
| H | 9.51     | 9.09 »     |

Diese Base ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, deren Geruch noch an Pyridin erinnert, aber doch davon unterschieden werden kann. Sie nimmt ziemlich viel Wasser auf. Ihr Siedepunkt liegt bei 162°, ihr specifisches Gewicht beträgt bei 0°: 0.9393. Die Dampfdichtebestimmung führte, auf  $H = 2$  berechnet, zur Zahl 122.6, während das Molekulargewicht 121 beträgt.

Sie liefert ein in Blättern krystallisirendes Platindoppelsalz von mässiger Löslichkeit.

|    | Gefunden | Berechnet<br>für $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|--|
| Pt | 30.36    | 29.87 pCt.                                 |

Das Goldsalz fällt ölig, krystallisirt aber fast momentan. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert diese Base nur  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure, deren Schmelzpunkt zu 305° gefunden wurde und deren Analyse die Reinheit bekundete.

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

|   | Gefunden | Ber. für $C_6H_5NO_2$ |
|---|----------|-----------------------|
| C | 58.08    | 58.53 pCt.            |
| H | 4.25     | 4.25 »                |

Man darf also wohl die Base als  $\gamma$ -Propylpyridin ansprechen. Die Fraktion 173—175° gab bei der Analyse auch wieder auf Propylpyridin stimmende Zahlen.

|   | Gefunden | Ber. für $C_8H_{11}N$ |
|---|----------|-----------------------|
| C | 79.19    | 79.33 pCt.            |
| H | 9.33     | 9.09 »                |

Sie gleicht im Geruch, Löslichkeit in Wasser u. s. w. der vorher erwähnten Base. Auch das specifische Gewicht ist sehr wenig verschieden. Es wurde bei 0° zu 0.9411, bei 10° zu 0.9306 gefunden. Dagegen sind Platin- und Golddoppelsalz schwerer löslich und krystallisiren besser. Das erstere erhält man bei langsamer Krystallisation in grossen, wie es scheint, rhombischen Tafeln. Die Platinbestimmung ergab folgende Werthe:

|    | Gefunden | Berechnet<br>Ber. für $(C_8H_{11}N)_2PtCl_6H_2$ |
|----|----------|---|
| Pt | 29.86    | 29.87 pCt.                                      |

Leider ist es mir noch nicht möglich anzugeben, ob diese Base der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Reihe angehört. Obgleich ich wiederholt Oxydationsversuche vorgenommen habe, so ist es mir doch bisher nicht gelungen, ausser kleinen Mengen von  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure, die offenbar aus  $\gamma$ -Propylpyridin herrühren, welche die höher siedende Base verunreinigen, eine der 2 andern Pyridincarbonsäuren zu isoliren. Ich habe zwar noch eine stickstoffhaltige Säure erhalten, die ein amorphes Silbersalz und ein sehr schön krystallisiertes Platindoppelsalz liefert, die aber mit keiner der 3 Pyridinmonocarbonsäuren identisch zu sein scheint und über deren Natur ich mich erst später bestimmt äussern werde.

Die beiden hier beschriebenen Propylpyridine gehen durch Einwirkung von Natrium und Alkohol in Propylpiperidine über. Ich habe die beiden Basen bisher nur in kleiner Menge und wahrscheinlich noch nicht ganz rein in Händen gehabt, doch will ich meine vorläufigen Beobachtungen schon jetzt darüber mittheilen, indem ich mir vorbehalte, einzelne davon später event. zu modificiren.

Das  $\gamma$ -Propylpiperidin siedet zwischen 157° und 161°, sein spec. Gewicht bei 0° beträgt 0.870. Der Geruch ist dem des Coniins ähnlich. Es ist in Wasser wenig löslich, die Lösung trübt sich beim Erwärmen, doch nicht sehr leicht. Das Chlorhydrat krystallisirt in luftbeständigen schönen Prismen, die Lösung desselben giebt mit Goldchlorid einen öligen, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrenden Niederschlag. Platindoppelsalz und Pikrat sind leicht löslich. Das

erstere krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in compacten wohlausgebildeten Prismen. Die Analyse der Base gab folgende Resultate:

|   | Gefunden | Ber. für $C_8H_{17}N$ |
|---|----------|-----------------------|
| C | 75.37    | 75.59 pCt.            |
| H | 13.38    | 13.38 »               |

Das zweite Propylpiperidin,  $C_8H_{17}N$ , siedet wie Coniin bei  $165^0$  bis  $168^0$ . Sein specifisches Gewicht wurde zu 0.875 bei  $0^0$  gefunden, während ich für Coniin 0.863 bei  $0^0$  fand. Schiff aber giebt das specifische Gewicht des Coniins zu 0.873 bei  $15^0$  an. Die Löslichkeit der Base in Wasser scheint der des Coniins jedenfalls nahe zu stehen (quantitative Versuche fehlen noch), aus der Lösung scheidet es sich durch Handwärme wieder theilweise aus. Der Geruch ist dem des Coniins sehr ähnlich, doch etwas schwächer. Die Analyse gab folgende Resultate:

|   | Gefunden | Berechnet  |
|---|----------|------------|
| C | 76.03    | 75.59 pCt. |
| H | 13.24    | 13.38 »    |

Das Chlorhydrat krystallisirt in schönen luftbeständigen Prismen. Das Platindoppelsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus mässig concentrirter Lösung in wohl ausgebildeten, gelben Krystallen,

|    | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Pt | 29.4     | 29.3 pCt. |

während das Coniin ein leicht lösliches Platindoppelsalz liefert. Die neue Base ist optisch inaktiv, während das Coniin rechtsdrehend ist. (Ich fand bei  $10^0$  die Drehung für 1 dcm Länge gleich  $+ 12^0 40'$ , also  $\alpha_D = + 14.6^0$ ).

Dieses hochsiedende Propylpiperidin zeigt offenbar eine grosse Aehnlichkeit mit dem Coniin, die sich auch im physiologischen Verhalten bekundet. Nach vorläufigen Versuchen, welche mein College Prof. Dr. Falck auszuführen die Güte hatte und die er weiter verfolgen wird, scheint dieses Propylpiperidin ein ebenso starkes Gift zu sein wie Coniin, auch ist seine Wirkung eine durchaus ähnliche. Es werden die motorischen Nerven gerade wie dort gelähmt, während die Muskelerregbarkeit erhalten bleibt. Die Wirkung auf die sensiblen Nerven ist noch nicht genau festgestellt und bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Auch das  $\gamma$ -Propylpiperidin wirkt ähnlich, wenn auch schwächer. (Es sei hierbei ausdrücklich hervorgehoben, dass diese Versuche mit den neutralen Chlorhydraten angestellt und die Wirkungen mit denen des Coniinchlorhydrates verglichen wurden.)

Aus der Gesamtheit dieser Beobachtungen geht hervor, dass die beiden synthetischen Propylpiperidine dem Coniin nahe stehen, aber freilich nicht identisch damit sind. Es erklärt sich dies durch die

Annahme, dass das Coniin  $\alpha$ -Propylpiperidin sei, womit Hofmann's Beobachtung <sup>1)</sup>, der daraus normales Octan gewann, im Einklang steht, während die von mir gewonnenen synthetischen Basen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Propylpiperidin wären. Andererseits ist es auch möglich, dass das von mir erhaltene, hochsiedende Propylpiperidin eine  $\alpha$ -Verbindung ist, und zwar ein Gemenge der beiden drehenden Modifikationen. Es wäre dann nur physikalisch isomer mit dem Coniin und müsste dasselbe Octan und Conylen wie dieses liefern.

Ich behalte mir übrigens ausdrücklich weitere und genauere Erforschung dieses Gegenstandes vor und erwähne auch heute schon, dass ich das Studium der Wasserstoffadditionsprodukte anderer Pyridinderivate (Carbonsäuren, Hydroxylverbindungen etc.) in Angriff genommen habe.

Auch diesmal bin ich von Hrn. Stohr in dankenswerther Weise unterstützt worden.

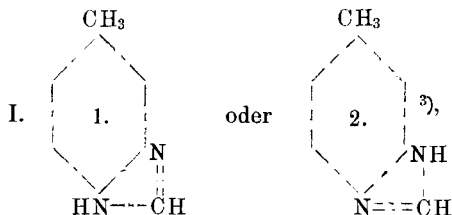
### 196. H. Hübner und R. Schüpphaus: Ueber Formanhydroisodiamidotoluol (Methenylisotoluyldiamin, -amidin).

(Eingegangen am 5. April.)

In einer früheren Untersuchung <sup>2)</sup> wurde darauf hingewiesen, dass eine Vergleichung der isomeren Anhydroverbindungen beabsichtigt werde. Jetzt sind derartige, zu den früher beschriebenen Basen isomere Verbindungen im hiesigen Laboratorium untersucht worden. Wir geben zunächst eine Mittheilung über das Methenylisotoluylenamidin.

Vom Toluyldiamin,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot 1 \cdot 1NH_2 p \cdot oNH_2 m$ , sich ableitende Anhydrobasen sind in grösserer Anzahl erforscht worden, dagegen fehlen Untersuchungen über die vom isomeren Toluyldiamin,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot 1 \cdot 1NH_2 o \cdot oNH_2 m$ , abstammenden isomeren Verbindungen.

Bekannt ist bereits



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 558.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 286.

<sup>3)</sup> Ladenburg, diese Berichte X, 1123.