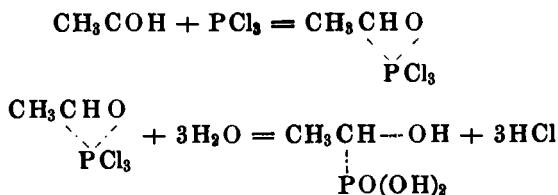


Synthese der Oxyphosphinsäuren von Fossek¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Aldehyde ursprünglich entsteht:



Mit der weiteren Untersuchung der Acetonphosphorverbindungen bin ich beschäftigt.

Aachen, im März 1885.

**178. Ad. Hesekei: Ueber ein neues Methylpiperidin
(β -Picolinhexahydrür).**

[Vorläufige Mittheilung aus dem neuen chemischen Univers.-Laborat. zu Kiel.]

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

E. Zanoni²⁾ hat β -Picolin durch Einwirkung von Acetamid auf Glycerin unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Ich bediente mich dieser von Zanoni näher beschriebenen Weise zur Darstellung des β -Picolins und machte die Erfahrung, dass man die von ihm angegebene Ausbeute, das ist circa 20 pCt. vom angewandten Acetamid, nur beim Arbeiten in kleinem Maasstabe erhält, während man bei Anwendung eines Vielfachen der von ihm vorgeschriebenen Mengenverhältnisse ein ungünstigeres Resultat erzielt.

Eine grössere Menge der so erhaltenen Base wurde gut getrocknet und fraktionirt; der Siedepunkt lag bei der ersten Fraktion bei 142—144°, die wiederholte liess als solchen 141¹/₂—143¹/₂ (uncorr.) erkennen. Zanoni hat in seiner Arbeit 144—146° angegeben und Weidel³⁾ für das aus dem Knochentheer dargestellte β -Picolin 140.1 gefunden.

¹⁾ Monatshefte für Chemie V, 627.

²⁾ Ann. di Chim. 1882, 13 und diese Berichte XV, 528 Ref.

³⁾ Diese Berichte XII, 2008.

Indem ich mir die Mittheilung über die Ergebnisse der Untersuchung dieser Base für eine spätere Zeit aufspare, will ich im Folgenden das von mir dargestellte Hexahydrür des β -Picolins, für welches ich den Namen »Pipecolin« (siehe die folgende Abhandlung) vorschlagen möchte, näher beschreiben.

Je 4—5 g β -Picolin wurden nach der Methode von Professor Ladenburg¹⁾ reducirt; die Ausbente an salzsaurem Pipecolin war nahezu die theoretisch berechnete.

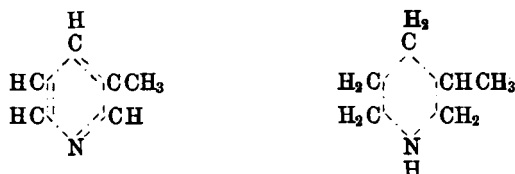
Dieses Chlorhydrat, welches auf dem Wasserbade leicht getrocknet werden konnte, war von hellgelber, fast weisser Farbe und enthielt nur ganz geringe Mengen von salzsaurem Picolin, von denen es durch Abpressen leicht zu befreien war.

Um aus dem Salz die Base zu gewinnen, wurde dasselbe in der üblichen Weise mit Kalilauge behandelt und destillirt; das Pipecolin ging gleich im Anfang über und bildete, mehrere Tage gut getrocknet, ein farbloses Oel, welches einen dem Piperidin ähnlichen, unangenehmen Geruch besitzt und bei der fraktionirten Destillation 124 bis 126° (uncorr.) als Siedepunkt zeigte.

Die Verbrennungsanalyse, bei I mit 0.1198 g, bei II mit 0.1410 g und bei III mit 0.1766 g Base ausgeführt, ergab folgende procentische Zusammensetzung:

	I	II	III	Ber. für $C_6H_{13}N$
C	72.38	72.65	—	72.72 pCt.
H	12.87	13.03	—	13.13 »
N	—	—	14.02	14.14 »

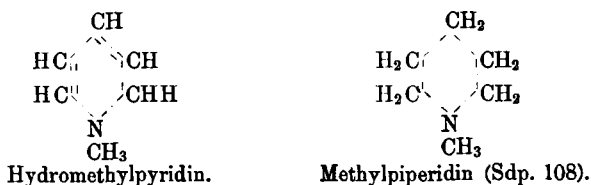
Das specifische Gewicht der Base, bezogen auf Wasser von 0° ist (uncorr.) = 0.8698, bezogen auf Wasser von 4° = 0.8684 und dieses mit Correction auf den luftleeren Raum = 0.8686. — Die Dampfdichte wurde nach Hofmann's Methode im Wasserdampfstrom bestimmt und ergab auf $H = 2$ berechnet 98.14, während die Theorie 99 fordert. — Die Constitution des β -Picolins und des β -Pipecolins, in der sog. Körner'schen²⁾ Formel ausgedrückt, ist folgende:



¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XVII, 56 und XVII, 389.

²⁾ Vergl. Ladenburg's Bemerkung, diese Berichte XVI, 2063.

Die von A. W. Hofmann beschriebenen Verbindungen des Hydromethylpyridins¹⁾ und des Methylpiperidins²⁾ sind indessen folgendermaassen zusammengesetzt:



Das jodwasserstoffsaurer Pipecolin $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ}$ bildet lange, farblose Nadeln, die im Exsiccator getrocknet und abgepresst, luftbeständig sind und bei 131° schmelzen.

Die Jodcadmium - Doppelverbindung $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2$ wird als krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten, wenn man jodwasserstoffsaurer Pipecolin mit concentrirter Jodcadmiumlösung versetzt. Beim Erwärmen mit Wasser verwandelt sich das Salz in ein Oel, das sich allmählich löst und beim Erkalten in schönen weissen Tafeln vom Schmelzpunkt $144-145^\circ$ auskrystallisirt. Dieses Salz enthält ein Molekül Krystallwasser; die Bestimmung, mit 0.1977 g ausgeführt, ergab nämlich nach der Trocknung bei $110-120^\circ$:

$$\text{H}_2\text{O} = 1.87 \text{ pCt. anstatt } 2.15 \text{ pCt. } \left\{ \begin{array}{l} \text{berechnet für} \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2 + \text{aq.} \end{array} \right.$$

Die Analyse, mit 0.1541 g des getrockneten Salzes, brachte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
	I.	für $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2$
C	17.24	17.56 pCt.
H	3.51	3.41 »

diejenige mit 0.3483 g des ungetrockneten ergab für

	Gefunden	Berechnet für
	II.	$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2 + 1 \text{ aq}$
Cd, aus CdS berechnet	13.50	13.37 pCt.

Mit Quecksilberchlorid giebt Pipecolin keinen Niederschlag, weder in neutraler noch saurer Lösung.

Das Platindoppelsalz bildet orangegelbe Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und verwittert schnell an der Luft. Der Schmelzpunkt des bei $100-110^\circ$ getrockneten Salzes liegt bei 192° , bei welcher Temperatur augenscheinlich Zersetzung eintritt.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte XIV, 1502.

²⁾ Derselbe, diese Berichte XIV, 659.

Bei der Verbrennung wurden

	Gefunden		Berechnet für (C ₆ H ₁₃ N . HCl) ₂ PtCl ₄
	I.	II.	
C	23.17	—	23.59 pCt.
H	4.74	—	4.59 »
Pt		32.10	32.34 »

Das Goldsalz ist gelb, krystallinisch und ziemlich leicht in Wasser löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—131°, und die Verbrennung erwies seine Zusammensetzung der Formel (C₆H₁₃N . HCl) AuCl₃ entsprechend, denn mit 0.1543 g Substanz

	Gefunden	Ber. für (C ₆ H ₁₃ N . HCl)AuCl ₃
C	16.31	16.41 pCt.
H	3.36	3.19 »

Das Pikrat des Pipecolins endlich hat die Formel C₆H₁₃N . C₆H₂(NO₂)₃OH und ist ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es bildet hellgelbe, prismatische Säulen, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 136—138° ohne Zersetzung schmelzen und bei der Verbrennung (mit 0.1804 g) einen Stickstoffgehalt von 17.02 pCt. zeigen, während obige Formel 17.07 pCt. verlangt.

Kiel, den 14. März 1885.

179. A. Ladenburg und C. F. Roth: Isolirung des sogenannten α -Lutidins.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im ersten Heft der diesjährigen Berichte haben wir ein Lutidin beschrieben, welches wir bei näherer Untersuchung des käuflichen Picolins aufgefunden und aus dem Basengemisch isolirt haben. Heute sind wir in der Lage, über ein zweites Lutidin zu berichten,

Aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen wir Thierölbasen vom Siedepunkt 160°—180°. Durch systematisches Fraktioniren konnten wir dieselben in 4 Hauptfraktionen zerlegen, deren niedrigst siedender Antheil bei 158°—160° übergang, und diesen nahmen wir zuerst in Angriff.

Durch qualitative Reaktionen überzeugten wir uns, dass mittelst Quecksilberchlorid und molybdänsaures Ammoniak einheitliche Basen isolirbar sind. Durch ersteres gelang es uns, das nachstehend beschriebene Lutidin zu gewinnen, während das letztere Reagens zur Isolirung