

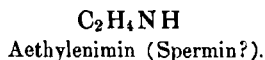
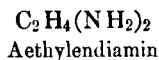
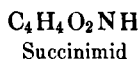
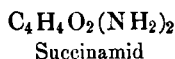
575. A. Ladenburg: Ueber die Imine.

[Zweite Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 12. November.)

1. Darstellung von Pentamethylendiamin.

Vor 2 Jahren habe ich durch Vergleichung der Ammoniakderivate von Alkoholen und Säuren auf eine Klasse von Verbindungen hingewiesen, die ich ihrer Analogie mit den Imiden wegen als Imine bezeichnete und von denen ich voraussetzte, dass sie in ähnlicher Weise, wie erstere aus Diamiden, aus den Diaminen durch Ammoniakentziehung entstehen sollten.



Damals waren nur wenige Basen bekannt, welche bestimmt der Klasse der Imine zuzuzählen waren, und unter diesen nahmen Piperidin und Coniin die erste Stelle ein. Dementsprechend hatte ich mir zunächst die Aufgabe gestellt, das Piperidin aus dem noch unbekanntem Pentamethylendiamin darzustellen, eine Aufgabe, deren Lösung deshalb um so verlockender schien, weil sie gleichzeitig eine vollständige Synthese des wichtigen Piperidins einschloss.

Trotz vieler Bemühungen ist es mir aber damals nicht möglich gewesen, das Ziel zu erreichen und zwar scheiterte ich durch den Mangel einer Methode zur Gewinnung grösserer Mengen von Pentamethylendiamin. Ich konnte allerdings durch die vollständige Analyse eines Platinsalzes darthun, dass es mir gelungen war, Pentamethylendiamin durch Reduction von Trimethylencyanür mittelst Zink und Schwefelsäure erhalten zu haben, allein die Mengen davon waren zu gering und deren Isolirung zu schwierig, um auf dem betretenen Weg zu Ende zu kommen. Ich gab deshalb damals meine Bemühungen vorläufig auf.

Jetzt aber, nachdem ich in der Anwendung von Natrium und Alkohol eine Methode zur Reduction gefunden habe, die sich zur Ueberführung der Pyridin- in Piperidinbasen so vortrefflich bewährt hat, habe ich jene Untersuchungen wieder aufgenommen, in der Hoffnung, das Pentamethylendiamin in grösserer Menge gewinnen zu können, und der Erfolg hat meine Erwartungen übertroffen. Denn ich glaubte mir von vornherein nicht verhehlen zu dürfen, dass bei Anwendung eines alkalischen Reductionsmittels immerhin ein grösserer

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1149.

Theil des Nitrils in Säure unter Ammoniakabspaltung verwandelt werden müsse. Der Versuch hat aber gelehrt, dass dieser Theil verhältnissmässig gering ist und namentlich dann fast verschwindet, wenn man, entgegen den Voraussetzungen, bei möglichst hoher Temperatur arbeitet.

Aus meinen Versuchen geht nämlich hervor, dass man nahezu quantitativ (zu etwa 80 pCt.) Trimethylencyanür in Pentamethylen-diamin verwandeln kann, wenn man die Lösung des Cyanürs in absolutem Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann Natrium möglichst rasch einträgt. Auch die Isolirung der Base bietet unter diesen Umständen keinerlei Schwierigkeiten. Nach dem Versetzen mit Wasser wird zunächst der Alkohol abdestillirt, mit dem kleine Mengen von Ammoniak und einer flüchtigen Base, von der weiter unten noch die Rede sein soll, übergehen. Das Pentamethylen-diamin wird dann mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt und die Lösung zur Trockne gedampft, wodurch das Chlorhydrat des Pentamethylen-diamins als fast farblose, krystallinische Masse und nahezu rein zurückbleibt. Man braucht nur dieses Salz aus Alkohol, in dem es nicht leicht löslich ist, umzukrystallisiren, um es analysenrein zu erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl$
C	34.10	34.32 pCt.
H	9.54	9.15 »
Cl	40.61	40.50 »

Die Abscheidung der reinen Base aus diesem Salz gelingt sehr leicht, wenn man das Chlorhydrat in wenig Wasser löst, dann Kalilauge und festes Kali hinzufügt und nun wiederholt mit grösseren Mengen von Aether, in dem die Base nicht sehr leicht löslich ist, ausschüttelt. Nach dem Trocknen über festem Kali wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mehrfach fractionirt. Man erhält so direct die wasserfreie Base. Eine Hydratbildung, wie sie bei dem Aethyldiamin stattzufinden scheint, wurde hier nicht beobachtet.

Das Pentamethylen-diamin $C_5H_{14}N_2$ ist eine farblose, syrupöse Flüssigkeit von sehr ausgesprochenem Piperidin- und Spermageruch. Der Siedepunkt liegt zwischen 175° und 178° . Das specifische Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen, beträgt bei 0° 0.9174. Die Base raucht an der Luft und scheint Kohlensäure und Wasser begierig aufzunehmen. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aether schwerer löslich. Ihre Analyse gab mit der Theorie gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	58.96	58.82 pCt.
H	13.50	13.72 »
N	27.73	27.45 »
	100.19	99.99 pCt.

Das Platindoppelsalz, das schon früher (l. c.) von mir erwähnt und analysirt wurde, erhält man leicht aus dem Chlorhydrat. Sind die Lösungen nicht zu verdünnt, so krystallisirt es sofort aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es in dicken, orangegelben Prismen erhalten, die sich beim Erhitzen schwärzen, ohne vorher zu schmelzen. Mit Rücksicht auf die früher angegebene Analyse wurde jetzt nur der Platingehalt nochmals bestimmt:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{14}N_2PtCl_6H_2$
Pt	37.67	38.05 pCt.

Wird das Pentamethyldiamin mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht, so erstarrt es fast sofort zu einem krystallinischen Acetderivat. Zur Beendigung der Reaction wurde die Mischung unter Anwendung von überschüssigem Anhydrid einige Stunden auf $160-170^{\circ}$ erhitzt. Das Product war flüssig und wurde aus einer Retorte destillirt. Zunächst ging Essigsäure und deren Anhydrid über, dann stieg das Thermometer rasch über 360° , so dass es entfernt werden musste. Es destillirt dann ohne Zersetzung eine schwach gefärbte Flüssigkeit, die alsbald krystallinisch erstarrt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. So wurden kleine, weisse Nadelchen erhalten, die zu Warzen zusammengewachsen sind und deren Analyse auf die Formel eines Diacetylpentamethyldiamins führt:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{10}(NHCO_2)_2$
C	58.54	58.07 pCt.
H	9.89	9.68 »

2. Vollständige Synthese des Piperidins.

Auch die Untersuchung der niedrig siedenden Base hat zu bemerkenswerthen Resultaten geführt.

Schon oben wurde bemerkt, dass mit dem nach der Reduction abdestillirten Alkohol Base übergeht. Diese wurde mit Salzsäure schwach übersättigt, der Alkohol abermals abdestillirt und der Rückstand zur Trockne gebracht. Es wird so eine schwach gefärbte Salzmasse erhalten, die neben Salmiak und salzsaurem Pentamethyldiamin das Chlorhydrat einer leicht flüchtigen organischen Base enthält, deren qualitative Reactionen auf Piperidin deuten.

Um dieses zu isoliren, wurde eine grössere Menge dieses Productes (von der Reduction von etwa 50 g Trimethylcyanür herührend) auf Base verarbeitet und diese in ätherischer Lösung über Kali getrocknet. Der Aether wurde dann sehr vorsichtig abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Es wurden so einige Gramm einer zwischen 100 und 120° siedenden Base erhalten, die nach Geruch und der fast momentan erfolgenden Bildung des krystallisirenden

Carbonats zu schliessen aus unreinem, d. h. mit Aether, Ammoniak und Pentamethylendiamin gemengtem Piperidin bestand. Zur Reinigung wurde dieselbe in Nitrosamin verwandelt und dieses in ätherischer Lösung über Calciumchlorid entwässert. Nach Entfernung des Aethers destillirte das Nitrosamin fast ohne jede Zersetzung als schwach gelbliche Flüssigkeit bei 214°. Früher wurde der Siedepunkt des Nitrosopiperidins zu 214—217° angegeben.¹⁾ Die Nitrosoverbindung wurde dann in bekannter Weise durch Salzsäuregas zerlegt, das entstandene Chlorhydrat wiederholt mit Wasser abgedampft, dann durch Kochen mit Thierkohle vollständig entfärbt und zur Trockne gebracht, wodurch eine farblose luftbeständige Salzmasse erhalten wurde. Diese wurde noch aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in den schönen, für das Piperidinchlorhydrat charakteristischen, langen, harten Prismen erhalten. Dieselben schmolzen bei 237° zu einer farblosen Flüssigkeit. (Der Schmelzpunkt des ebenso gereinigten, salzsauren Piperidins aus Piperin, der noch nicht bestimmt zu sein scheint, wurde zu 235—237° gefunden.) Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{12}NCl$
C	49.38	49.42 pCt.
H	9.80	9.88 »
N	12.08	11.53 »

Eine weitere Quantität von nahezu reinem salzsaurem Piperidin wurde durch Ausschütteln des abdestillirten Aethers (s. o.) mit Salzsäure erhalten. Dieses wurde zum Theil in Gold-, zum Theil in Platinsalz verwandelt.

Das für das Piperidin durch seine relative Schwerlöslichkeit charakteristische Goldsalz ward aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in kleinen hübschen Krystallen erhalten, die bei 202—204° schmelzen. (Gewöhnliches Piperidingold schmilzt bei 200—202°). Die Goldbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{11}NAuCl_4H$
Au	46.56	46.32 pCt.

Das bekanntlich sehr leicht lösliche Platindoppelsalz wird durch Abdampfen krystallinisch erhalten und dann aus Alkohol umkrystallisirt, um es von Platinsalmiak und dem Platinsalz des Pentamethylendiamins, die darin so gut wie unlöslich sind, zu trennen. So wurden lange, fein glänzende Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 185° gefunden wurde. Der Schmelzpunkt des Piperidinplatins ist von Königs zu 193° angegeben worden²⁾ und auch ich

¹⁾ Ladenburg und Roth, diese Berichte XVII, 513.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1856.

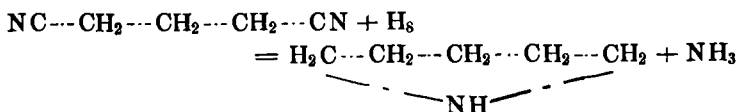
³⁾ Ibid. XVII, 156.

habe früher für das aus Pyridin gewonnene Salz 193° als Schmelzpunkt gefunden. Neuerdings habe ich das Salz nochmals aus gewöhnlichem Piperidin dargestellt und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Präparats lag bei 185°. Die Aufklärung dieser Differenz bleibt späteren Versuchen vorbehalten.

Die Analyse des synthetischen Piperidinplatin führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{12}NCl)_2PtCl_4$
C	21.24	20.73 pCt.
H	4.52	4.32 »
Pt	33.05	33.58 »

Durch diese Daten halte ich den Nachweis der Identität zwischen dem natürlichen und synthetischen Piperidin für zweifellos erbracht. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:



Es findet demnach die bisher angenommene Formel des Piperidins durch diese Synthese eine neue und wie mir scheint sehr wesentliche Stütze, auch seine Beziehungen zu den Tri- und Pentamethylenverbindungen sind jetzt vollständig aufgeklärt: das Piperidin ist eben Pentamethylenimin. Doch muss ich darauf hinweisen, dass die Annahme, das Piperidin entstehe bei obiger Reaction aus vorher gebildetem Pentamethyldiamin, verfrüht ist. Denn einige vorläufige Versuche haben mir gezeigt, was ich auch schon früher angab (l. c.), dass die letztere Base nun schwierig Ammoniak abspaltet und noch ist es mir nicht gelungen, die Entstehung von Piperidin auf diesem Wege nachzuweisen, doch werden diese Versuche fortgesetzt.

Nach verschiedenen Richtungen sollen diese Untersuchungen weiter verfolgt und ausgedehnt werden. Zunächst beansprucht schon diese bequeme Methode der Gewinnung von Diaminen ein gewisses Interesse: ist doch bisher nur ein einziges Diamin der Fettreihe, das Aethyldiamin, gründlich untersucht, obgleich in diese Klasse wichtige Verbindungen gehören. Um dies nur an einem Beispiel zu zeigen, erinnere ich hier an die von Brieger durch Fäulnis des Fleisches erhaltene Base $C_5H_{14}N_2$ ¹⁾, welche mit dem Pentamethyldiamin isomer ist und vielleicht eine damit ähnliche Constitution besitzt. Brieger ist allerdings der Ansicht, seine Base sei nicht primär. Allein der ihn bestimmende Grund, dieselbe zeige keine Isonitrilreaction, ist nicht stichhaltig. Bekanntlich sind die den Diaminen entsprechenden Iso-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 116S.

nitrile überhaupt noch nicht dargestellt und sie scheinen auch durch die Chlorformreaction nicht gebildet zu werden. Wenigstens hat Hofmann¹⁾, der das Isocyanäthylen bereits angekündigt hatte, dasselbe in späteren Abhandlungen nicht wieder erwähnt. — Freilich giebt Brieger weiter an, dass seine Base $C_3H_{14}N_2$ bei der Destillation Di- und Trimethylamin abspalte, und wenn diese Beobachtung sich bestätigen sollte, so würde die Fäulnissbase sich wesentlich von dem Pentamethylendiamin unterscheiden. Ich halte es aber noch für möglich, dass das Trimethylamin aus beigemengtem Neurin stammt, dessen Auftreten bei der Fäulniss auch von Brieger erwiesen wurde.²⁾

Auch die Imine, deren Darstellungsmethode ich noch zu verbessern hoffe, umfassen eine Reihe wichtiger Körper: nicht nur Piperidin und Coniin sind dahin zu rechnen, auch das Pyrrol, das jüngst von Ciamician und Magnaghi dargestellte Pyrrolidin³⁾ und vielleicht das Spermin gehören dahin, wenn letzteres nicht etwa ein Diamin ist. Das Pyrrolidin und seine Derivate werden sich voraussichtlich aus den Imiden durch Reduction gewinnen lassen und es sind schon Versuche im Gang, das Pyrrolidin aus Succinimid darzustellen.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass es mittelst der hier angegebenen Reductionsmethode wahrscheinlich gelingen wird, alle Cyanüre in Amidverbindungen zu verwandeln und dass ich auch in dieser Richtung meine Versuche fortzusetzen gedenke.

Bei dieser Arbeit wurde ich durch meinen Assistenten Dr. Laun unterstützt, dem ich für seinen Eifer und seine Ausdauer hiermit meinen besten Dank ausspreche.

576. A. Ladenburg: Ueber Aethylpyridine und Aethylpiperidine.

(Eingegangen am 12. November.)

Schon vor längerer Zeit habe ich über die aus Pyridinjodäthyl durch Erhitzen auf 290° entstehenden Producte eine vorläufige Mittheilung gemacht, die ich berichtigen (vergl. diese Berichte XVIII, 1588) und ergänzen möchte.

Ich habe jetzt 3 Basen isolirt, welche bei dieser Reaction entstehen, nämlich: 1) α -Aethylpyridin, 2) γ -Aethylpyridin, 3) α - γ -Diäthylpyridin.

¹⁾ Diese Berichte IV, 666.

²⁾ Diese Berichte XVII, 515 und 1137.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2079.