

552. A. Liebrecht: Reduction des Nicotins.

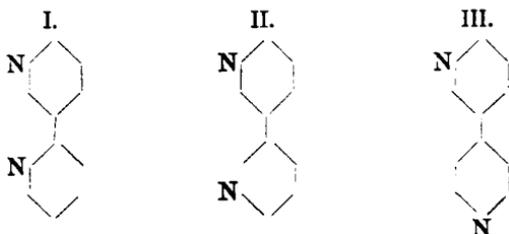
[Mittheilung aus dem Kieler Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ zeigte ich der Gesellschaft bereits an, dass ich Nicotin nach einer von Herrn Prof. Ladenburg aufgefundenen Methode der Reduction unterworfen habe. Ich bin heute in der Lage Näheres darüber berichten zu können.

Wenn man Nicotin als ein Hexahydrodipyridyl auffasst, so werden zur Aufklärung der Constitution des Nicotins zwei Fragen beantwortet werden müssen; einmal: Wie ist das Dipyridyl constituirt, welches dem Nicotin zu Grunde liegt? und zweitens: In welcher Weise sind die sechs Wasserstoffatome an das entsprechende Dipyridyl angelagert?

Was die erste Frage betrifft, so kann — wie schon Skraup und Vortmann²⁾ ausgeführt haben — das im Nicotin enthaltene Dipyridyl nur eine der drei nachstehenden Constitutionsformeln besitzen:



Die unter I und II angeführten Dipyridyle sind — wie hierbei erwähnt werden mag — von Skraup und Vortmann synthetisch dargestellt worden.³⁾

Weiteres lässt sich bis jetzt über den ersten Punkt nicht sagen, und wenn Skraup und Vortmann die Möglichkeit, dass das letzte der drei angeführten Dipyridyle im Nicotin anwesend sei, für ausgeschlossen halten, und zwar deshalb, weil dieses bei der Oxydation ausser Nicotinsäure die »sehr beständige« γ -Pyridincarbonsäure geben müsste, welche aber nie unter den Oxydationsproducten des Nicotins aufgefunden worden ist, — so scheint dieser Schluss doch nicht ganz zutreffend.

Wenn man bedenkt, dass trotz der sehr sorgfältigen und im grossen Maasstab unternommenen Untersuchungen verschiedener Forscher sowohl bei der Oxydation des Nicotins als auch der oxy-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2969.

²⁾ Wiener Monatshefte IV.

³⁾ Wiener Monatshefte III und IV.

dationsfähigen Derivate immer und immer wieder Nicotinsäure und nur diese Säure aufgefunden worden ist, so kann man wohl den Schluss ziehen, dass hierbei überhaupt keine andere Säure entsteht, weder die »sehr beständige« γ -Säure, noch die »sehr leicht lösliche und veränderliche« α -Säure. Dass deswegen Nicotin $\beta\beta$ -Hexahydrodipyridyl sein müsste, ist allerdings durchaus nicht gesagt, und hierbei kommen wir auf den zweiten Punkt, auf die Frage der Wasserstoffvertheilung im Nicotin.

Die Bildung immer nur der einen Säure lässt sich nämlich auch dadurch erklären, dass man annimmt, die beiden Kerne functioniren in Folge verschiedener Wasserstoffvertheilung auch verschieden. Der Ring, der die Bindung in der β -Stellung hat, ist weniger hydrirt als der andere; bei einer Oxydation bleibt nun jener erhalten, während dieser vollständig wegoxydirt wird. Eine gleichmässige Hydrirung der beiden Kerne im Nicotin ist auch theoretisch höchst unwahrscheinlich, weil dann zweimal eine einfache oder einmal eine doppelte Bindung der beiden Ringe eintreten müsste; bei ungleichmässiger Hydrirung ist aber nur der einzige Fall denkbar, dass der eine Kern vier, der andere zwei Wasserstoffatome aufnimmt. Mehr wie vier Wasserstoffatome kann ein Pyridinring — falls eine ditertiäre Base entstehen soll — nicht addiren, da das Stickstoffatom und das eine der mit ihm in Bindung stehenden Kohlenstoffatome in diesem Falle natürlich nicht hydrirt werden können. Eine Reihe von Isomeren wird aber dadurch ermöglicht, dass sich die Wasserstoffatome an verschiedene Kohlenstoffatome lagern können. Es werden also dem Nicotin mehrere Isomere entsprechen, die auf dasselbe Dipyridyl zurückzuführen sind, und es erscheint deshalb auch sehr fraglich, ob das Dipyridyl, welches dem Nicotin zu Grunde liegt, bei der Reduction Nicotin oder nur ein Isomeres liefern wird. Bei der Beurtheilung solcher Körper wie des Nicotidins, des Hexahydrirungsproducts des $\beta\beta$ -Dipyridyls, welches eine dem Nicotin nahestehende, aber nicht identische Base darstellt, sind solche Erwägungen wohl zu berücksichtigen.

Das über die Constitution des Nicotins Gesagte können wir — wie folgt — kurz zusammenfassen.

Nicotin ist ein hexahydrirtes Dipyridyl; der eine der beiden Kerne hat die Bindung in der β -Stellung und ist zweifach hydrirt, der andere hat die Bindung in der α - oder β - oder γ -Stellung und ist vierfach hydrirt.

Um nun die Frage nach der Constitution des dem Nicotin zu Grunde liegenden Dipyridyls zu beantworten, schien es am nahelegendsten, das Nicotin durch directe Wasserstoffentziehung in ein Dipyridyl zu verwandeln.

¹⁾ Liebrecht. Inaug.-Diss., Kiel 1886, p. 20.

Es wurden besonders zwei Versuche in dieser Richtung unternommen: Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur auf Nicotin — analog dem Königs'schen Versuche, der durch dieses Oxydationsmittel Piperidin in Pyridin überführte — und die Destillation des salzsauren Nicotins mit Zinkstaub — analog dem Versuche Hofmann's, der auf diese Weise Coniin in ein Propylpyridin verwandelte.

Ein Unterschied in dem Ausgangsmaterial war bei beiden Versuchen insofern vorhanden, als ja Piperidin, wie auch Coniin secundäre Basen sind, während Nicotin die tertiäre Natur des Pyridins bewahrt hat. Ich will auf diese beiden Versuche, die an anderer Stelle¹⁾ näher beschrieben sind, nicht eingehen, da sie resultatlos verliefen.

Nachdem nun in dieser Weise — durch directe Oxydation — ein Resultat nicht erreicht werden konnte, schien es geboten, einen anderen Weg, gewissermaassen in entgegengesetzter Richtung, einzuschlagen, um das erstrebte Ziel zu erreichen.

Veranlassung hierzu gab folgende Ueberlegung: Während jedem Dipyridyl eine Reihe isomerer Hexahydrirungsproducte entsprechen, kann dasselbe natürlich nur ein vollständig reducirtes Product liefern. War es nun möglich das Nicotin durch eine erschöpfende Hydrirung in eine disecundäre Base überzuführen, so stellte diese ein vollständig reducirtes Dipyridyl dar. Durch die Existenz eines solchen Körpers konnte zweierlei erreicht werden. Einmal bot er eventuell ein geeigneteres Oxydationsproduct als Nicotin dar; dann aber, wenn auch dies nicht der Fall war, war doch noch immer die Möglichkeit vorhanden, die Constitution des dem Nicotin zu Grunde liegenden Dipyridyls dadurch zu ermitteln, dass man die beiden Skraup'schen Körper, welche zwei der drei möglichen Dipyridyle darstellen, vollständig reducirte und dann untersuchte, ob das Hydrirungsproduct des einen oder des andern sich mit dem reducirten Nicotin identisch zeigte.

Den ersten Theil dieser Aufgabe, die vollständige Reduction des Nicotins, habe ich nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Ladenburg ausgeführt.

Schon vor Beginn dieser Arbeit sind von verschiedenen Forschern Versuche angestellt worden, die den Zweck verfolgten, Nicotin zu reduciren. Laiblin¹⁾ war wohl der erste, der eine Einwirkung dieser Art studirte. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass zu bromwasserstoffsauerm Bromnicotin Zink und tropfenweise Salzsäure zugefügt wurde. Die Reaction verlief jedoch nicht in gewünschter Weise. Nach ihm hat sich Wischnegradsky²⁾ mit ähnlichen Versuchen beschäftigt, wie dies aus einem Briefe desselben, der an But-

¹⁾ Ann. chem. Pharm. 196.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2315.

lerow gerichtet war, hervorgeht. Leider ist aber über diese Arbeit nichts Näheres bekannt geworden. — Positiven Erfolg hatten die Arbeiten von Etard¹⁾, der als Reductionsmittel Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor anwandte. Bei einer Temperatur von 260—280° findet eine Einwirkung statt, und es addiren sich 2 Atome Wasserstoff. Der entstandene Körper ist somit ein Dihyronicotin, Sdp. 263°.

Durch die Reduction mittels Natrium und absolutem Alkohol werden — wie ich schon früher²⁾ gezeigt habe — 6 Atome Wasserstoff an das Nicotin addirt. Leitet man den Process in der richtigen Weise³⁾, so verläuft die Reaction so glatt, dass es zur Reindarstellung der Base keines weiteren Weges bedarf. Die geringen Mengen unveränderten Nicotins, das wenige Ammoniak sowie die anderen Verunreinigungen, die wahrscheinlich aus nicht vollständig reducirten und leicht zersetzlichen Producten basischer Natur bestehen, gehen mit dem Alkohol, den man nach Zersetzung des Reductionsproductes mit Wasser möglichst vollständig abdestillirt, über, und es bleibt die secundäre Base, die nur spurenweise mit Aethylalkohol flüchtig ist, in fast reinem Zustande zurück. Man braucht also nur den Rückstand mit Aether auszuschütteln, die aetherische Lösung mit Kali zu trocknen und dann den Aether abzudestilliren, um die Base zu erhalten. Dieselbe siedet ohne jede weitere Reinigung der Hauptsache nach bei 250—252°; dass diese Hauptfraction rein ist, beweisen folgende Elementaranalysen:

	I.	0.1455 g Subst. gaben 0.3799 g CO ₂ und 0.1628 g H ₂ O.		
	II.	0.1106 g Subst. gaben 0.2886 g CO ₂ und 0.1230 g H ₂ O.		
	III.	0.1331 g Subst. gaben 0.3477 g CO ₂ und 0.1459 g H ₂ O.		
		Gefunden		
Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ N ₂	I.	II.	III.	
C	71.42	71.20	71.16	71.20 pCt.
H	11.90	12.37	12.47	12.17 «

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1792 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 9.4° und 756 B. 26.1 ccm Stickstoff.

Berechnet für C ₁₀ H ₂₀ N ₂	Gefunden	
N	17.1	17.4 pCt.

Nach der oben angegebenen Methode kann die Base in einer Ausbeute von 50 — 60 pCt. erhalten werden. Was nun die Constitution dieser Verbindung anbetrifft, so kann sie nach dem früher Gesagten nur als ein vollständig reducirtes Dipyridyl betrachtet werden; die 6 doppelten Bindungen im Dipyridyl haben sich gelöst, und es sind

¹⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 26, Compt. rend. 97, p. 1218.

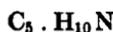
²⁾ Diese Berichte XVIII, 2969.

³⁾ Inaug.-Diss., Kiel, 1886.

an deren Stelle 12 Atome Wasserstoff getreten. Andererseits kann man sie sich aus 2 Molekülen Piperidin in der Weise entstanden denken, dass je ein Atom Wasserstoff aus je einem Molekül Piperidin ausgetreten ist, und dass an Stelle der ausgetretenen Wasserstoffatome eine Bindung erfolgte. Ganz analog erfolgt die Bildung des Dipyridyls aus Pyridin. Derselben Nomenclatur zufolge ist die neue Base als »Dipiperidyl« anzusprechen.



Dipyridyl



Dipiperidyl.

Während in der chemischen Literatur vier Dipyridyle bekannt sind¹⁾, ist die aus dem Nicotin gewonnene Base der erste Repräsentant der 6 möglichen Dipiperidyle.

Die bis jetzt dargestellten basischen Oxydationsproducte resp. Hydrirungsproducte des Nicotins bilden eine natürliche Reihe, wie folgende Uebersicht ergibt:

		Siedepunkt	Dargestellt von
$C_{10}H_{10}N_2$	Dihydrodipyridyl	274—75	Cahours und Etard ²⁾ aus Nicotin durch Oxydat. mit $K_6Fe_2(CN)_{12}$
$C_{10}H_{14}N_2$	Hexahydrodipyridyl, Nicotin	241.5	
$C_{10}H_{16}N_2$	Octohydrodipyridyl, Dihydronicotin	263—64	Etard ³⁾ aus Nicotin durch HJ und P
$C_{10}H_{20}N_2$	Dipiperidyl, Hexahydronicotin	250—52	Liebrecht aus Nicotin durch Na und Alkohol

Die völlige Unregelmässigkeit in den Siedepunkten ist nur erklärlich, wenn man eine ungleichmässige Hydrirung der beiden Kerne in den verschiedenen Basen annimmt.

Das Dipiperidyl ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem an Piperidin erinnernden Geruch. Sein spezifisches Gewicht bezogen auf Wasser von 4° beträgt 0.9561. Es ist optisch activ und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Im wasserfreien Zustande wird es bei einer Temperatur von -20° noch nicht fest; dagegen erstarrt es in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether zu einer amorphen Masse. Es siedet völlig unzersetzt

¹⁾ Skraup und Vortmann: *o-m*-Dipyridyl und *m*-Dipyridyl, Wien. Mon. III und IV. — Weidel und Russo: γ -Dipyridyl, Wien. Mon. III. — Roth: Dipyridyl aus Pyridin, diese Berichte XIX, 360.

²⁾ Compt. rend. 90, 275.

³⁾ Ebenda 97, 1218.

und ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich; auf Zusatz von viel Wasser tritt eine geringe Trübung ein. Am Licht und an der Luft färbt es sich allmählich gelb.

Die Base zeigt stark alkalische Reaction, bläut rothes Lakmuspapier und bräunt Curcurapapier.

Was die physiologischen Eigenschaften betrifft, so ist dieselbe nach Untersuchungen des Hrn. Prof. Falk ein schwachwirkendes Gift. Diese Eigenschaft der Base erscheint sehr auffallend und steht durchaus nicht mit den von M'Kendrick und Dewar¹⁾ aufgestellten Regeln — wonach jene Base physiologisch am wirksamsten ist, welche die grössten Mengen Wasserstoff enthält, in Einklang. Der Cahours und Etard'sche Körper, der in toxicologischer Beziehung von Vulpian²⁾ untersucht ist, lässt in Vergleich zu Nicotin jene Regelmässigkeit erkennen.

Das Dipiperidyl ist eine starke, zweisäurige Base; die einfachen Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Dagegen gibt es einige gut krystallisirende Doppelsalze.

Das Chlorhydrat ist sehr zerfliesslich und zur Analyse ungeeignet.

Das Perjodid wird in schönen, braunen Nadeln krystallisirt erhalten, wenn man die Base mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, die abgeschiedenes Jod enthält, versetzt. Beim Trocknen an der Luft dunstet die sehr jodreiche Substanz fortwährend Jod ab, wodurch sich die zu hohen Zahlen bei der Analyse erklären:

- I. 0.1238 g Substanz gaben 0.0351 g Wasser und 0.0626 g Kohlensäure.
 II. 0.1162 g Substanz gaben 0.0366 g Wasser und 0.0586 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2(HJ)2J_2$	Gefunden	
		I.	II.
H	3.3	3.1	3.4 pCt.
C	12.9	13.6	13.6 »

Das Platindoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in dunkelrothen, warzenförmigen Gebilden. Beim schnellen Auskrystallisiren erhält man heller gefärbte, sehr kleine aber deutliche Prismen, die entweder einzeln auftreten oder zu zwei, drei und mehr Individuen staurolithartige Durchkreuzungszwillinge und Drillinge bilden. Im Schmelzpunktapparat zeigt das Salz folgendes Verhalten: Bei 185° beginnt es sich zu verändern, schmilzt bei 202—203° und zersetzt sich unter Aufschäumen und Schwärzung bei 218°.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1458.

²⁾ Compt. rend. LXXXII, 185.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2160 g Substanz lieferten 0.0728 g Platin.

Gefunden		Ber. für
Pt	33.72	$C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2(HCl) \cdot PtCl_4$ 33.70 pCt.

Das Golddoppelsalz ist das schwerlöslichste Salz. Es krystallisirt auch aus verdünnter Lösung ziemlich schnell aus, lässt sich leicht umkrystallisiren und bildet gelbe, flache Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 131—132°.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.1268 g Substanz lieferten 0.0314 g Wasser und 0.0667 g Kohlensäure.

Gefunden		Ber. für
H	2.7	$C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2(HCl) \cdot 2 \cdot AuCl_3$ 2.6 pCt.
C	14.35	14.2 >

Quecksilberchlorid giebt mit Dipiperidyl resp. dessen salzsaurem Salze verschiedene Doppelsalze; es hängt dies von der Concentration des angewandten Quecksilberchlorids, sowie von der Menge der freien Säure in dem chlorwasserstoffsäuren Salze ab. Analysirt wurde folgende Verbindung:

0.1602 g Substanz gaben 0.0234 g Wasser und 0.0234 g Kohlensäure.

Gefunden		Ber. für
H	1.60	$C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2(HCl) \cdot 5 HgCl_2$ 1.3 pCt.
C	7.16	7.5 >

Eine Quecksilberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.3069 g Substanz lieferten 0.2240 g Hg S.

Gefunden		Berechnet
Hg	62.9	62.7 pCt.

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Täfelchen. In wenigen Tropfen Salzsäure löst es sich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel auch nach wochenlangem Stehen nicht aus.

Schwefelkohlenstoff vereinigt sich mit grosser Heftigkeit direct mit Dipiperidyl, man wendet zweckmässig als Verdünnungsmittel Alkohol an. Das Product der Einwirkung ist ein gelbes Salz, welches grosse Neigung zum Verharzen zeigt. In Wasser und ebenso in Alkohol ist es leicht löslich, weniger löslich in Benzol, unlöslich in Aether. Die Verbindung kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt oder auch einfach aus der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt werden. Kocht man die alkoholische Lösung mit Quecksilberchlorid, so tritt der deutliche Geruch nach Senföl auf.

Als secundäres Diamin $C_{10}H_9NH$ musste das Dipiperidyl den $C_{10}H_9NH$ Wasserstoff der Imidgruppen durch Säureradiale ersetzen lassen.

Benzoylchlorid wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf die Base ein. Da aber das Reactionsproduct nicht fest erhalten werden konnte, wurde es nicht näher untersucht.

Diacetyl-Dipiperidyl $\begin{matrix} C_{10}H_9N(C_2H_3O) \\ C_{10}H_9N(C_2H_3O) \end{matrix}$ wurden in folgender Weise dargestellt:

In einem Einschmelzrohr wurden 5 g Base mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 170° erhitzt; der Röhreninhalt, der eine braune Flüssigkeit bildete, wurde nun aus einem Fractionirkölbchen abdestillirt. Zuerst geht Essigsäure und das Anhydrid derselben über; dann steigt das Thermometer bis auf 175—180°, wobei einige Tropfen einer Flüssigkeit überdestilliren, deren Geruch deutlich terpenartig ist. Da bis zu einer Temperatur von 360° nichts mehr übergang, wurde die Destillation unterbrochen. Es hinterbleibt ein schwerflüssiges, braunes Oel, das weder in einer Kältemischung noch beim Stehen über Schwefelsäure fest erhalten werden konnte.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt fällt ein braunes, amorphes, schwer lösliches Doppelsalz; ähnlich kann ein Goldsalz erhalten werden. Beide Körper sind zur Analyse ungeeignet.

Die Acetylverbindung wurde nun mit einem bis zu 460° zeigenden Thermometer weiterdestillirt. Bei einer Temperatur von 400 bis 410° sott sie ziemlich vollständig. Sie bildet eine ölige, gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt und syrupös wird. Irgend einer weiteren Reinigung konnte sie nicht unterzogen werden.

Beim Destilliren tritt wohl eine geringe Zersetzung ein.

I. 0.2169 g Substanz gaben 0.2381 g Wasser und 0.6551 g Kohlensäure.

II. 0.1243 g Substanz gaben 0.1190 g Wasser und 0.3115 g Kohlensäure.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{20}H_{18}N_2(C_2H_3O)_2$	$C_{20}H_{19}N_2(C_2H_3O)$
C	67.46	67.46	66.66	68.57 pCt.
H	10.40	9.8	9.5	10.59 »

Die disecundäre Natur der Base geht auch aus der Existenz des schon früher¹⁾ beschriebenen Nitroso-Dipiperidyls $C_{20}H_{18}N_2(NO)_2$ hervor.

Nachdem es gelungen war, den Wasserstoff der Imidgruppen durch Säure-Radicalc zu ersetzen, wurde im weiteren der Versuch gemacht, Alkoholradicalc einzuführen.

Lässt man Jodmethyl auf die Base einwirken, so findet eine sehr heftige Reaction statt; man erhält ein krystallinisches Jodür, welches

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2970.

in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, weniger löslich in Aceton, woraus es auch umkrystallisirt werden kann. Das einmal umkrystallisirte Product machte noch nicht den Eindruck einer einheitlichen Substanz. —

Da bei der Darstellung des Jodmethyl-Additionsproductes ohne Verdünnungsmittel zu grosse Verluste statthaben, wurde mit Wasser versetzt und Jodmethyl tropfenweise zugefügt. Das Gemenge wurde längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, worauf überschüssiges Jodmethyl und Wasser vorsichtig vertrieben wurden. Es hinterbleibt ein Syrup, der durchaus nicht zur Krystallisation zu bringen war. Da ich eine Trennung der entstandenen Jodüre zunächst durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Aceton herbeizuführen hoffte, wurden die verschiedensten Versuche gemacht, um die Masse fest zu erhalten. Sie stand viele Wochen über Schwefelsäure, nachdem vorher etwas von dem krystallisirten Product hinzugefügt war. Es schied sich Jod ab, was vielleicht ein Festwerden verhinderte. Da das Gemenge auch in einer Kältemischung nicht erstarrte, wurde es in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, ohne dass jedoch ein Auskrystallisiren bewirkt werden konnte.

Ein Theil dieser syrupösen Masse wurde nun mit Chlorsilber geschüttelt, um das Jodür in das Chlorhydrat zu verwandeln, welches seinerseits mit Platinchlorid versetzt wurde. Es entsteht nach längerer Zeit eine krystallinische Masse, aus welcher man durch oftmaliges Umkrystallisiren zwei Platinsalze, ein leichter lösliches und ein schwerer lösliches erhalten kann. Letzteres krystallisirt in kleinen, dunkelrothen Krystallen, die sich an den Wandungen absetzen. Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2939 g Substanz lieferten 0.0936 g Platin.	
	Gefunden Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 \cdot (CH_3)_3Cl_3PtCl_4$
Pt 32.2	32.1 pCt.

Das zweite Platinsalz ist gelbroth, in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2818 g Substanz gaben 0.0880 g Platin.	
	Gefunden Ber. für $C_{10}H_{19}(CH_3)_3Cl_2 \cdot PtCl_4$
Pt 31.2	31.2 pCt.

Lässt man also Jodmethyl auf Dipiperidyl einwirken, so entstehen die Jodüre des Dimethyldipiperidyls und Trimethyldipiperidyls.

Es wurde nun versucht, die Basen zu isoliren. Die Trennung ist sehr schwierig, weil die Basen absolut keine schwerlöslichen resp. umkrystallisirbaren Verbindungen geben.

Die Trennung wurde schliesslich auf das verschiedene Verhalten der Basen gegen Wasser begründet, worin die Dimethylverbindung löslich, die Trimethylverbindung unlöslich ist.

Behandelt man das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf Dipiperidyl mit Silberoxyd und destillirt nach dem Abfiltriren des Jodsilbers die Flüssigkeit aus einer Retorte ab, so geht, wenn die Wasserdämpfe ziemlich abdestillirt sind, ein Gemenge von Di- und Trimethylverbindung, sowie in geringer Quantität unveränderte, ursprüngliche Base über. Um von der letzteren zu trennen, wurde das Ganze in salzsaures Salz verwandelt und mit Quecksilberchlorid versetzt. Dipiperidyl giebt mit diesem Reagenz eine sehr leicht lösliche Verbindung, während die methylirten Verbindungen flockige Niederschläge abscheiden. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und dann wieder in das salzsaure Salz verwandelt. Uebersättigt man letzteres mit Natronhydrat, so scheidet sich ein Oel ab, welches beim Schütteln mit Wasser nur theilweise in Lösung geht.

Der unlösliche Antheil wurde darauf 5—6 Mal mit kleinen Quantitäten kalten Wassers behandelt und dann mit Kali getrocknet.

Der in Wasser lösliche Theil wurde durch Kalihydrat wieder ausgeschieden, von neuem in Wasser gelöst und auf diese Weise wiederholt behandelt. Es konnte nun wohl angenommen werden, dass die in Wasser löslichen Antheile des Oeles von den unlöslichen getrennt waren.

Die lösliche Base war — wie schon gesagt — die Dimethylverbindung, welche zwischen 230 und 235° sott. Ein genauer Siedepunkt konnte leider aus Mangel an Material nicht bestimmt werden.

0.1782 g Substanz gaben 0.4806 g CO ₂ und 0.2016 g H ₂ O.		
	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ (CH ₃) ₂ .N ₂
H	12.5	12.2 pCt.
C	73.51	73.49 »

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1854 g Substanz lieferten bei 8 $\frac{1}{4}$ ° und 766 B 21.1 ccm N.		
	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ (CH ₃) ₂ .N ₂
N	14.5	14.2 pCt.

Das Dimethyldipiperidyl ist ein ziemlich leicht flüssiges Oel, das sich in Wasser in allen Verhältnissen löst und mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig ist. Der nur schwache Geruch dieser Base erinnert nicht an das Dipiperidyl. Die Salze der Dimethylverbindung sind mit Ausnahme des Quecksilbersalzes sehr leicht löslich und können kaum krystallisirt erhalten werden. Untersucht wurden in dieser Beziehung die Verbindungen mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Ferrocyankalium.

Das Quecksilbersalz fällt als flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Bei längerem Stehen setzt sich aus der Lösung, namentlich auf Zusatz von Alkohol, das Salz in kleinen, undeutlichen Krystallen ab, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0.1713 g Subst. lieferten 0.0564 g H ₂ O und 0.114 g CO ₂ .	
Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ (CH ₃) ₂ .N ₂ .2HCl.2HgCl ₂
H 3.6	3.28 pCt.
C 17.7	17.8 »

Auch der Siedepunkt der Trimethylverbindung, 205—212°, konnte nur annähernd bestimmt werden. Dass die Substanz rein war, beweisen folgende Bestimmungen:

0.1873 g Substanz gaben 0.2112 g H ₂ O und 0.5332 g CO ₂ .	
Gefunden	Ber für C ₁₀ H ₁₇ (CH ₃) ₃ N ₂
H 12.4	12.3 pCt.
C 74.1	74.2 »

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1750 g Substanz lieferten bei 8 ¹ / ₄ ° und 766 B 19.2 ccm N.	
Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₇ (CH ₃) ₃ N ₂
N 13.6	13.3 pCt.

Das Trimethyldipiperidyl ist ein gelb gefärbtes Oel von einem widerlichen, an Trimethylamin erinnernden Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Salze dieser Base zeigen ein ähnliches Verhalten wie die des Dimethyldipiperidyls, indem sie sehr leicht löslich und nicht krystallisierbar erscheinen. Die Trimethylverbindung bildet sich auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf die Dimethylverbindung; bei dieser Reaction entsteht keine andere Verbindung.

Es wäre nun interessant gewesen, die Einwirkung von Jodmethyl auf die methylieren Basen weiter zu studiren. Leider wurde dies aus Mangel an Material verhindert.

Falls das Dipiperidyl sich analog verhält wie das Piperidin und das Coniin, so wäre die Bildung eines Tetra- und Pentamethyldipiperidyls zu erwarten; durch Einwirkung von Jodmethyl auf diesen Körper müsste dann das Jodür eines Hexamethyldipiperidyls entstehen, welches weiter bei geeigneter Behandlung in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff zerfallen würde.

Ein Versuch nach der Wertheim'schen Methode — durch Destillation der Nitroso-Verbindung mit Phosphorsäureanhydrid — zu dem betreffenden Kohlenwasserstoffe zu gelangen, war ohne Erfolg.

Die Existenz des Trimethyldipiperidyls ist wohl schon ein sicherer Beweis, dass die ursprüngliche Base, das Dipiperidyl, der Piperidinreihe angehört.

Oxydationsversuche.

Ich will von vornherein bemerken, dass beide Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden und zunächst ein sicheres Resultat versprachen, doch leider erfolglos blieben.

Von den Methoden, die es ermöglichen, von Piperidin zu Pyridin zu gelangen, ist wohl die beste die von Hofmann angegebene, wonach man bei der Destillation des Diacetpiperidins mit Brom reichliche Mengen Pyridin erhält. In analoger Weise wurde nun versucht, durch Einwirkung von Brom auf Diacetdipiperidyl und nachherige Destillation zu Dipyridyl zu gelangen.

Vier Mol. Brom wurden auf 2 Mol. Dipiperidyl einwirken gelassen; da die Reaction äusserst heftig verläuft, ist Kühlung erforderlich. Es entsteht eine dunkelbraune, syrupöse Masse, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade keine Veränderung zeigt. Erhitzt man nun langsam das Reactionsproduct im Oelbade, so beginnt bei ca. 270° eine heftige Entwicklung von Bromwasserstoff, während Acetylbromid abdestillirt. Nach beendigter Reaction wurde der Rückstand alkalisch gemacht, die Base mit überhitzten Wasserdämpfen abdestillirt und auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Sowohl durch den Siedepunkt, als auch durch ihre Salze konnte sie leicht als Dipiperidyl erkannt werden. —

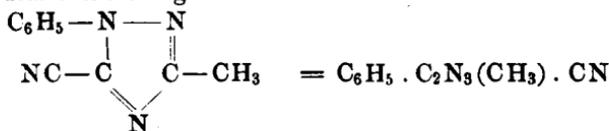
Der alkalische Rückstand wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kali wurde der Aether wieder abdestillirt, wobei ein krystallisirter Rückstand blieb, leider aber in so geringer Menge, dass derselbe nicht weiter untersucht werden konnte. —

Ein zweiter Versuch, der dahin ging, durch Destillation des salzsauren Dipiperidyls mit Zinkstaub eine Wasserstoff-Abspaltung zu bewirken, verlief in analoger Weise wie der früher erwähnte Versuch, der mit salzsaurem Nicotin ausgeführt wurde. —

558. J. A. Bladin: Ueber Verbindungen, welche sich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten. III. ¹⁾

(Eingegangen am 9. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten von diesen Mittheilungen habe ich einen Körper von der Zusammensetzung



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1544 und 2907.