

### 319. Oscar Bally: Einwirkung von Chlor auf Pyridin, Piperidin und Derivate derselben.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach der Untersuchung von A. Hantzsch<sup>1)</sup> »über die Spaltung von Benzolderivaten durch Chlor« entsteht mit besonderer Leichtigkeit durch die Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches Phenol in alkalischer Lösung eine Trichlordioxyamylcarbonsäure von der Formel  $\text{COOH} \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ; es wird also das Benzolderivat ohne Absonderung von Kohlenstoffatomen in einen Fettkörper verwandelt. Hierdurch wurde es nahe gelegt, auch andere Substanzen, besonders stickstoffhaltige Kerne einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen und daher die Einwirkung von Chlor auf einige Pyridin- und Piperidinderivate zu studiren.

Einwirkung von Chlor auf Pyridin. Dass das Pyridin durch Chlor in wässriger Lösung zum Theil in Stickstoff, Kohlensäure und Dichloressigsäure gespalten wird, ist bereits von Keiser<sup>2)</sup> festgestellt worden. Auch mir gelang es nicht, hierbei näherstehende Spaltungsproducte zu erhalten; der Pyridinring widersteht einmal der spaltenden Wirkung des Chlors energisch, fällt aber, einmal gelöst, sofort der totalen Zerstörung anheim.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Pyridin in Chloroform-Lösung entsteht eine weisse, flockige, nicht krystallisirende Substanz, die beim Zusatz von Alkali zum Theil verharzt wird, hauptsächlich aber Pyridin regenerirt. Dieselbe ist jedenfalls ein Chloradditionsproduct des Pyridins  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{Cl}_2$  und als solches den bereits von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> beschriebenen Bromderivaten analog.

Es lag der Gedanke nahe, dass das Pyridin nach Sättigung seiner basischen Eigenschaften leichter angegriffen werden könnte. Nun wirkt Chlor auf Pyridin in neutraler oder saurer Lösung allerdings nicht ein; günstigeren Erfolg hat dagegen die

#### Einwirkung von Chlor auf Pyridinjodmethylat.

Leitet man in die wässrige Lösung des Einwirkungsproductes von Jodmethyl auf Pyridin einen Chlorstrom, so scheidet sich nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung ein schwarzes, schweres Oel ab. Beim weiteren Durchleiten von Chlor schlägt die Farbe plötzlich in ein helles Gelb um und das Oel wird rasch und vollständig in gelbe Krystalle verwandelt. Das mit kaltem Wasser gewaschene und aus

1) Diese Berichte XX, 2780.

2) Americ. chem. Journ. VIII, 308.

3) Diese Berichte XII, 988.

warmem Alkohol krystallisirte Product bildet schöne, grosse, jodoform-ähnliche Blätter vom Schmelzpunkt  $90^{\circ}$ .

Halogenbestimmung sowie Verbrennung erwiesen, dass der Körper durch Anlagerung von zwei Atomen Chlor an das ursprüngliche Pyridinjodmethylat entstanden war.

Berechnet		Gefunden	
für $C_5H_5N(CH_3J)Cl_2$		I.	II.
Cl	24.31	24.29	— pCt.
J	43.49	43.47	— »
C	24.66	—	25.10 »
H	2.73	—	3.08 »

Dieses Additionsproduct ist identisch mit dem von Ostermayer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von einer salzsauren Chlorjodlösung auf eine wässerige Lösung von Pyridinchlormethylat erhaltenen

Pyridinchlormethylat-Chlorjod,  $C_5H_5N(CH_3Cl)JCl$ .

Obschon der von Ostermayer angegebene Schmelzpunkt  $82^{\circ}$  etwas tiefer liegt, als der von mir stets zu  $90^{\circ}$  beobachtete, zeigt die Verbindung doch durchaus das gleiche Verhalten. Ihre Entstehung geht jedenfalls so vor sich, dass sich das Chlor an die Stelle des Jods in dem Ammoniumjodid begiebt, das freiwerdende Jod sich mit neuem Chlor zu Chlorjod verbindet und so das Additionsproduct bildet. Beim Kochen mit Wasser entbindet der Körper freies Jod in grosser Menge; nach anhaltendem Kochen wird der Rückstand völlig jodfrei und enthält dann nur noch Pyridinchlormethylat, was folgendermassen nachgewiesen wurde: Die rückständige Lösung wurde mit Platinchlorid versetzt; das niederfallende Platindoppelsalz krystallisirte aus concentrirter, heisser, wässriger Lösung in orangerothern Blättchen, welche nach dem Trocknen bei  $110^{\circ}$  den Schmelzpunkt  $205-207^{\circ}$  zeigten; dasselbe ist das Platinsalz des Pyridinchlormethylats:  $(C_5H_5NCH_3Cl)_2PtCl_4$ .

Ber. für $(C_5H_5N, CH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	32.60	32.43 pCt.

Denn als andererseits Pyridinjodmethylat mittels Chlorsilber in das Chlormethylat verwandelt und aus diesem das Platindoppelsalz dargestellt wurde, krystallisirte dasselbe ebenfalls in Blättchen und zeigte constant den Schmelzpunkt  $205-207^{\circ}$ , während ihn Ostermayer zu  $188^{\circ}$  angiebt. Ein zweites Product konnte in dem Rückstand der Destillation des Chlorjodderivates mit Wasserdampf nicht gefunden werden. Wenn nach alledem das Chlorjod-Additionsproduct des Pyridinchlormethylats beim Kochen mit Wasser glatt in Pyridin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 591.

chlormethylat unter Entbindung von Jod verwandelt wird, so wirkt das betreffende Chloratom des Chlorjods wahrscheinlich auf einen Theil des Jods oder der organischen Substanz oxydirend.

Ganz ähnlich wie dieses Jodmethylat verhalten sich die verwandten Ammoniumjodide des Piperidins, Chinolins u. s. w. Da bereits Zincke und Lawson<sup>1)</sup> auf ähnliche von ihnen nach einer etwas modificirten Methode erhaltene Verbindungen aufmerksam gemacht haben, so wurden dieselben nicht näher untersucht.

Da der ursprüngliche Zweck des oben beschriebenen Versuches der war, womöglich eine Spaltung des Pyridinkerns durch das Chlor zu bewerkstelligen, so wurde obiges Chlorjodproduct weiter mit Chlor behandelt; diesmal aber, da das Halogen für sich allein nicht mehr wirkte, unter Zusatz von Alkali. Beim Versetzen mit Kali fällt aus der Lösung des Pyridinchlormethylat-Chlorjods ein zinnberrother Niederschlag. Wird unbeschadet dieser Fällung direct Chlor eingeleitet, so löst sich dieselbe unter Wärmeentwicklung, während die Flüssigkeit erst schmutzig braun, dann schwarzbraun und schliesslich hellgelb und klar wird.

Beim Ansäuern fällt ein hellgelber, krystallinischer Körper in Form feiner Nadeln heraus; derselbe schmilzt bei 179—180° unter Zersetzung und enthält zufolge der Halogenbestimmung noch zwei weitere additionelle Halogenatome d. h. er erscheint als

Pyridinchlormethylat-Jodtrichlorid:  $C_5H_5N(CII_3Cl)$ ,  $JCl_3$ .

Ber. für $C_6H_5NJCl_4$	Gefunden
Cl 39.11	39.05 pCt.
J 34.98	34.90 »

Die beiden neu hinzugetretenen Chloratome sind äusserst locker gebunden; denn schon beim Versuch, den Körper aus Alkohol umzukrystallisiren, erhält man wieder das ursprüngliche Pyridinchlormethylat-chlorjod vom Schmelzpunkt 90°. Der weitem Chlorirung widerstehen diese Producte unter allen Bedingungen sehr energisch; nur ganz spurenweise treten ölige Substanzen von sauren Eigenschaften auf. Eine Spaltung des Pyridinrings vollzieht sich hiernach also nicht und wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung daher abgesehen; ich schritt vielmehr zur Untersuchung des analogen Verhaltens von Piperidin und Derivaten desselben und studirte zunächst die

Einwirkung von Chlor auf Piperidin. Chlor wirkt auf reines, trockenes Piperidin explosionsartig unter Feuererscheinung und starker Russabscheidung ein. Aus der theilweise verkohlten Masse zieht Wasser etwas Piperidinchlorhydrat aus. Glatter wirkt das Halogen auf Piperidinlösungen. Durch Chloriren in wässriger,

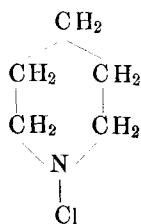
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 124.

alkalischer oder Chloroformlösung erhält man ein schweres, gelbliches Oel, welches sich bisweilen selbst unter Wasser explosionsartig, indess stets in ungefährlicher Weise zersetzt. Am besten und reinsten wird es durch Mischen einer klaren, concentrirten Chlorkalklösung mit einer ebensolchen Lösung von Piperidin erhalten. Das im letzteren Falle sofort abgeschiedene, in Aether aufgenommene und rasch mit Pottasche getrocknete Oel besitzt nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum die Zusammensetzung eines Monochlorderivates.

Ber. für  $C_5H_{10}ClN$   
Cl 29.71

Gefunden  
30.42 pCt.

Wie schon zufolge der Entstehung zu vermuthen war, ist das gebildete Product nicht ein am Kohlenstoff substituirtes Piperidin, sondern vielmehr ein Chlorstickstoffderivat von der Formel:



Dasselbe besitzt den stechenden, unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch dieser Körperklasse. Ebenso ist es sehr leicht zersetzlich; schon nach einigem Stehen scheidet es weisse Nadeln ab, die als salzsaures Piperidin erkannt wurden; es wird bei sehr vorsichtigem Erwärmen fast vollständig in dieses Salz verwandelt, zersetzt sich aber bei etwas rascherem Erhitzen und beim Destillationsversuch unter Verkohlung mit explosionsartiger Heftigkeit und liefert überhaupt mit Ausnahme des oben erwähnten Piperidinchlorhydrates keine glatten Zersetzungsproducte. Da, hiernach also beim Chloriren von freiem Piperidin das Chlor die Stelle des Imidwasserstoffs einnimmt, so wurde in Folgendem der Versuch gemacht, Chlor auf ein am Stickstoff substituirtes Piperidin reagieren zu lassen.

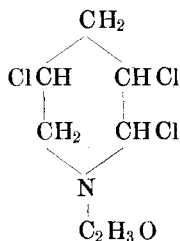
Einwirkung von Chlor auf Acetylpiperidin. Wird in das durch Kochen von Piperidin mit Essigsäureanhydrid, Neutralisiren des Reactionsproductes mit Pottasche und Destilliren des abgeschiedenen Oeles gewonnene Acetylpiperidin vom Siedepunkt  $224^{\circ}$  Chlor eingeleitet, so wird das Oel unter starker Temperaturerhöhung und Salzsäureentwicklung immer zähflüssiger und bildet schliesslich beim Erkalten eine halb feste Masse. Für den glatten Verlauf der Reaction ist es nothwendig, anfänglich gut zu kühlen und erst beim allmählichen Festwerden der Masse Erwärmung eintreten zu lassen, bezw. durch Erwärmung von aussen die Masse wieder in Fluss zu bringen. Das

Reactionsproduct besteht zum grösseren Theile wahrscheinlich aus einem Trichloro-derivat (siehe unten), zum kleinern Theile aus salzsaurem Piperidin. Es wird hierauf im Wasserbad dünnflüssig gemacht — wobei auch das überschüssige Chlor entweicht — und dann in Wasser gegossen. Beim Schütteln scheidet sich ein weisses Krystallpulver ab, welches aus Alkohol in schönen, derben, farblosen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt  $122^{\circ}$  krystallisirt. In Alkohol, Benzol, Aether, Aceton ist dasselbe leicht löslich, ebenso in warmem Wasser. Der Analyse zufolge ist der Körper ein

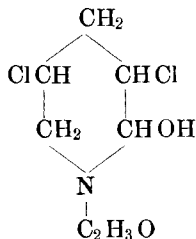
Dichloroxyacetylpiperidin,  $C_5H_7\overset{(OH)}{Cl_2}NC_2H_3O$ .

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_7H_{11}NCl_2O_2$	I.	II.	
C	39.62	39.59	—	
H	5.18	5.42	—	»
Cl	33.49	—	33.67	»

Die Reaction dürfte demnach so vor sich gehen, dass sich erst ein Trichloroacetylpiperidin — das oben erwähnte Oel — bildet; dabei werden sich zufolge aller analogen Reactionen<sup>1)</sup> zwei Halogenatome zuerst in die  $\beta$ -Stellungen und das dritte in eine  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff begeben, d. h., das Trichloro-product hätte folgende Constitution:



Dasselbe würde dann, analog der Bildung des von Pfeiffer<sup>1)</sup> beschriebenen Dijodoxyppiperidins, dieses dritte, in der  $\alpha$ -Stellung befindliche Chloratom bei der Behandlung mit Wasser gegen Hydroxyl austauschen, d. h. das Dichloroxyderivat wird der Formel



entsprechen. Dieses letztere Dichloroxyderivat ist jedenfalls analog

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1352.

einem von Schotten<sup>1)</sup> aus Piperylurethan und Brom erhaltenen Dibromoxykörper, an welchen dasselbe auch in chemischer Hinsicht sehr erinnert. In Alkalien ist es vermöge seiner stark sauren Natur leicht löslich und durch Säuren unverändert fällbar. Ammoniakalische Silberlösung wird durch dasselbe leicht reducirt. Beim Versuch, die Acetylgruppe durch Kochen mit Alkalien zu entfernen, wurde dem Körper nicht das Acetyl, wohl aber das Chlor entzogen, wobei jedoch trotz aller Sorgfalt nur unerquickliche Substanzen resultirten. Auch wurde durch minder heftig wirkende Agenzien, wie z. B. Barythydrat, nur ein brauner Syrup erhalten, der in Wasser leicht löslich war und stark sauer reagirte, indess weder an sich noch in Form von Salzen in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte.

Es mussten daher auch hier weitere Versuche aufgegeben werden, ächte hydroxyilirte Piperidine zu gewinnen, welche gewiss in mancher Hinsicht interessant sein würden und von denen bis jetzt nur ein künstlich dargestellter Repräsentant, nämlich das von E. Fischer<sup>2)</sup> beschriebene Triacetonalkamin bekannt ist. Ebenso wurden nach den bisherigen ungünstigen Ergebnissen die Versuche zur Spaltung des Piperidinmoleküls durch Chlor abgebrochen; denn gleich demjenigen des Pyridins liefert es, wenn überhaupt, jedenfalls nur schwierig Spaltungsproducte der Fettreihe.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

### 320. Fr. Kehrman: Ueber die Einwirkung von Alkalinitrit auf die halogensubstituirten Chinone.

(Eingegangen am 14. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer kürzlich in diesen Berichten XXI, 1195 erschienenen Abhandlung von S. Meerson »Ueber einige Derivate des Diamido- $\alpha$ -naphthols« wird eine Reihe auf die Darstellung des noch unbekanntes Tetraketonaphthalins  $C_6H_4(CO)_4$  hinzielender Versuche beschrieben. Obwohl dieselben noch nicht zu dem gewünschten Resultate geführt haben, so sehe ich mich doch, um Collision zu vermeiden, veranlasst, schon jetzt meine Versuche mitzuthellen, welche z. Th. in der gleichen Absicht unternommen sind, um mir zugleich dadurch das Recht des Weiterarbeitens im angedeuteten Sinne zu sichern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 646.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 649.