

500. E. Dürkopf: Ueber die bei der Condensation von Aldehydammoniak mit Aceton entstehenden Pyridin- und Piperidinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die glatte Synthese des Collidins aus Aldehydammoniak und Paraldehyd machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass man zu Pyridinbasen gelangen möchte, wenn man anstatt des Aldehyds Aceton auf Aldehydammoniak einwirken lassen würde. Die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, waren dieselben, welche sich bei der Condensation des Collidins bewährt hatten; nach dem Erhitzen auf 200° während 9—10 Stunden bildet das Reactionsproduct eine ganz hellbraune, gleichmässige Masse, ohne Spuren von Verkohlung zu zeigen, aus welchem die Basen durch überhitzten Wasserdampf abgetrieben wurden. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade erwärmt um das Aceton zu verjagen. Der Rückstand besteht aus einer braun gefärbten Masse, die zum Theil aus Salmiak besteht; diese wurde wieder mit Wasser aufgenommen und anhaltend gekocht, um die Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Aus dem Chlorhydrat wurde alsdann die Base durch Natronlauge abgeschieden und mit Wasserdämpfen abdestillirt. Nach dem Trocknen über Kali wurde dieselbe fractionirt und zeigte den Siedepunkt 163—164°. Da ich annahm, dass hier die Condensation zwischen Aceton und Aldehydammoniak der Collidinsynthese analog verlaufen würde, so erwartete ich eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_{13}N$, entstanden gemäss der Gleichung:



Die Analysen stimmten auch annähernd auf diese Formel.

	Berechnet für $C_8H_{13}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	78.0	78.6	78.2 pCt.
H	10.6	10.3	11.1 »

Ein Theil der Base wurde in das Platindoppelsalz übergeführt und analysirt.

	Berechnet für $(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	29.4	29.1	29.3	— pCt.
H	4.3	4.5	4.7	— »
Pt	29.7	—	—	29.1 »

Als ich jedoch einen Theil des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit behandelte, um zu constatiren, ob eventuell ein Imidwasserstoff

vorhanden sei, stand die sich bildende Nitroverbindung in keinem Verhältnisse zu der angewandten Menge des Chlorhydrats. Der Rest der Base wurde nun in das salzsaure Salz übergeführt und ebenso behandelt, wodurch es gelang die secundäre Base mittels der Nitroverbindung abzuscheiden. Nachdem diese durch Ausschütteln mit Aether aus der sauren Lösung entfernt war, wurde letztere durch Natronhydrat alkalisch gemacht, und die abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und überschüssiges Quecksilberchlorid hinzugefügt; es entsteht sofort ein starker Niederschlag, der aus Nadeln oder Blättchen besteht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, erhält man es in grossen, sägeförmigen Nadeln, die bei 155—156° schmelzen. Die Analysen konnten hier noch nicht entscheiden, ob ein Salz der Base $C_8H_{11}N$ oder $C_8H_{13}N$ vorlag:

	Berechnet		Gefunden	
	für $(C_8H_{13}NHCl)2HgCl_2$	für $(C_8H_{11}NHCl)2HgCl_2$	I.	II.
C	13.7	13.9	13.9	— pCt.
H	2.0	1.7	2.2	— »
Hg	57.1	57.2	—	57.3 »

Das Quecksilbersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Quecksilbersulfid abfiltrirt; nach dem Eindampfen wurde das Chlorhydrat mit Natronlauge zerlegt, und die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach dem Trocknen über Kali destillirt die Base glatt zwischen 167—168° (uncorr.) über.

Aus den Resultaten der Analysen ging jetzt mit Bestimmtheit hervor, dass eine tertiäre Base vorlag und zwar von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_8H_{11}N$	I.	II.	III.	IV.
C	79.3	79.5	79.4	79.2	— pCt.
H	9.1	9.5	9.3	—	— »
N	11.6	—	—	—	11.6 »

Dieses Collidin bildet eine ölige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche im Geruch leicht an die Pyridinbasen erinnert. Die Base ist im Wasser ziemlich löslich und wird aus demselben durch gelindes Erwärmen (es genügt Handwärme) wieder abgeschieden. Ist die Base nicht chemisch rein, so tritt nach kurzer Zeit Bräunung ein. Das durch das Quecksilbersalz gereinigte Collidin blieb auch nach Monaten wasserhell. Das specifische Gewicht bestimmte ich zu 0.9312 bezogen auf Wasser von +4° C.

Das Chlorhydrat erhält man in langen Nadeln, wenn man die Base vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt und die Lösung bei ge-

wöhnlicher Temperatur verdunsten lässt; in Wasser ist es sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ scheidet sich sofort auf Zusatz von Platinchlorid zum Chlorhydrat aus; in Wasser ist es verhältnissmässig schwer löslich und kann daraus ohne grossen Verlust umkrystallisirt werden, bei 240^0 ist es vollständig verkohlt.

Die Elementaranalysen sowie die Platinbestimmungen bestätigten die Zusammensetzung:

Berechnet		Gefunden				
für $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	29.5	29.5	29.7	29.8	—	— pCt.
H	3.7	4.1	4.1	3.9	—	— »
Pt	29.9	—	—	—	29.4	29.6 »

Das Pikrat, $C_8H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zum Chlorhydrat in kleinen Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, goldglänzenden Nadeln sich abscheiden, es schmilzt bei $155—156^0$.

Eine Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung:

Berechnet		Gefunden
für $C_8H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$		
N	16.0	16.2 pCt.

Das Golddoppelsalz, $(C_8H_{11}NHCl)AuCl_3$, welches aus verdünnten Lösungen in langen Nadeln krystallisirt, schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 106^0 .

Berechnet		Gefunden
für $(C_8H_{11}NHCl)AuCl_3$		
Au	42.7	42.6 pCt.

Das Sulfat bildet weisse Nadeln, die zwar luftbeständig, in Wasser aber leicht löslich sind, es schmilzt bei 205^0 .

Versetzt man das Chlorhydrat mit gelbem Blutlaugensalz, so entsteht eine blauweisse Fällung, welche sich im Ueberschuss des Reagenzes wieder löst.

Im Vorhergehenden wurde erwähnt, dass die Trennung der tertiären Base von der secundären mittels der Nitrosoverbindung durchgeführt wurde. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wurde diese in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres in der bekannten Weise zerlegt. Nach dem Trocknen über Kali wurde die Base destillirt und ging grösstentheils zwischen $145—146^0$ über. Die ölige, alkalisch reagirende Flüssigkeit besitzt den widerlichen und unangenehmen Geruch der Basen der Piperidinreihe, wie überhaupt ihr ganzes Verhalten auf eine nähere Verwandtschaft mit der genannten Körperklasse

hindeutet, in Wasser ist sie weniger löslich als die tertiäre Base. Das spezifische Gewicht beträgt 0.8475, bezogen auf Wasser von $+ 4^{\circ} \text{C}$.

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$, krystallisirt in Prismen und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei $242\text{--}244^{\circ}$. Die Analysen lehrten, dass hier eine Collidinhexahydrürverbindung vorlag.

	Berechnet	Gefunden		
	für $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$	I.	II.	III.
C	29.06	28.9	29.2	— pCt.
H	5.4	5.7	5.4	— »
Pt	29.2	—	—	29.2 »

Das Chlorhydrat bildet weisse, farblose, luftbeständige Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Bemerkenswerth zum Unterschiede von dem Collidin ist, dass das Copellidin mit Quecksilberchlorid und Pikrinsäure keine Salze bildet.

Die weitere Untersuchung hat demnach gelehrt, dass eine Base von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ nicht entstanden war, sondern dass hier ein Gemenge von einem Collidin $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ und einem Copellidin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ vorlag. Die Reaction war also in folgender Weise verlaufen:



Dieses Dihydrür ist nicht beständig, sondern zerfällt nach folgender Gleichung:



Dies ist meines Wissens der einzige Fall, dass synthetisch sich Piperidinbasen neben Pyridinbasen bilden.

Um nachzuweisen, dass dieses Copellidin sich nur durch ein Plus von 6 Wasserstoffatomen von dem erwähnten Collidin unterscheidet, wurde die letztere Base nach dem bekannten Verfahren des Hrn. Prof. Ladenburg durch Natrium in alkoholischer Lösung reducirt. Die hexahydrürte Base siedet zwischen $145\text{--}146^{\circ}$ und besitzt denselben unangenehmen Geruch wie das vorher beschriebene Copellidin; das spezifische Gewicht beträgt 0.8430, während das der obengenannten Base gleich 0.8475 ist, beide bezogen auf Wasser von $+ 4^{\circ} \text{C}$.

Das Chlorhydrat bildet dieselben luftbeständigen Nadeln, welche bei 300° ebenfalls noch nicht geschmolzen waren.

	Berechnet	Gefunden
	für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NHCl}$	
Cl	21.8	22.1 pCt.

Die Analysen der Base ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$	I.	II.	III.
C	75.6	75.3	75.1	75.4 pCt.
H	13.4	13.5	13.4	13.7 »

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in vierkantigen Prismen und zersetzt sich gleichfalls bei 242—244°.

Berechnet		Gefunden
für $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$		
C	29.0	29.1 pCt.
H	5.4	5.9 »

Mit Pikrinsäure giebt das Chlorhydrat keine Fällung, ebenso nicht mit Quecksilberchlorid. Da demnach beide Copellidine identisch sind, so muss auch dem ersten, das bei der Synthese des Collidins entsteht, die Constitution dieser Base zukommen.

Oxydation.

Um die Stellung der Alkylgruppen im Collidin festzustellen, wurde ein Theil der Base, etwa 6 g, mit so viel 1procentiger Kaliumpermanganatlösung behandelt, um die drei Methylgruppen, welche im Kern angenommen wurden, in die Carboxylgruppen überzuführen. Ich liess die Oxydation mehrere Tage in der Kälte vor sich gehen; als eine Einwirkung nicht mehr zu beobachten war, wurde auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die Kaliumpermanganatlösung entfärbt war, wozu 4—5 Tage erforderlich waren. Die Säure wurde in der bekannten Weise abgeschieden und durch Ueberführung in das Silbersalz von schwefelsaurem Kali getrennt. Aus diesem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff freigemacht, scheidet sich die Säure beim Eindampfen als weisses, mehliges Pulver ab, das selbst in kochendem Wasser kaum löslich ist; sie besteht aus mikroskopisch kleinen Nadeln, die bei 250° verkohlt sind; ein Schmelzen wurde bei höherer Temperatur nicht beobachtet.

Berechnet		Gefunden	
für $C_8H_9N(CH_3)(COOH)_2$		I.	II.
C	53.0	52.2	52.9 pCt.
H	3.9	4.2	4.3 »

Wurde eine grössere Menge dieser Säure im Oelbad auf 274° erhitzt, so sublimirt ein Theil unter Verkohlung. Die Eigenschaften dieser Methylpyridindicarbonsäure stimmen im Grossen und Ganzen mit denen der Uvitoninsäure überein, für welche Hr. Altar¹⁾ den Schmelzpunkt 274° angiebt. Berücksichtigt man, dass von den Salzen des Collidins das Quecksilberdoppelsalz, das Sulfat und das Pikrat dieselben Eigenschaften und dieselben Schmelzpunkte besitzen, welche Mohler für diese Salze des symmetrischen Trimethylpyridins angiebt, dass ferner die Basen die gleichen specifischen Gewichte haben, so wird die Vermuthung, dass die Base, welche ich durch Einwirkung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 191.

von Aceton auf Aldehydammoniak erhalten habe, identisch ist mit dem symmetrischen Trimethylpyridin von Hantzsch fast zur Gewissheit. Den Siedepunkt der Base fand ich um 4° niedriger und den Schmelzpunkt des Goldsalzes bestimmte ich zu 106° , während Mohler¹⁾ $114-115^{\circ}$. Die Siedepunkte der secundären Basen stimmen dagegen überein, Jaechle²⁾ giebt $145-148^{\circ}$ an, während ich $145-146^{\circ}$ beobachtete. Dagegen soll das Platinsalz dieser Base bei 205° schmelzen, während dasselbe sich nach meinen Beobachtungen bei $242-244^{\circ}$ zersetzt.

501. K. Löscher und R. Kusserow: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Bromfumarimid.

(Eingegangen am 14. August.)

Das Bromfumarimid, welches bei der Anfertigung dieser Arbeit verwandt wurde, erhielten wir durch Erhitzen von Brom mit Succinimid in zugeschmolzenen Röhren auf 120° ; gereinigt wurde es nach der von Ciamician und Silber³⁾ angegebenen Methode.

Dieses bei 155° schmelzende Bromfumarimid wurde mit einem Ueberschuss von Anilin nur bis zum Eintritt der Reaction erwärmt, die sich dann unter höherer Steigerung der Temperatur von selbst vollendet. Die nach dem Erkalten sich abscheidende Krystallmasse wurde zur Entfernung des Anilins mit Aether, dann zum Ausziehen des bromwasserstoffsäuren Anilins mit kaltem Wasser gewaschen und aus verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so eine in goldgelben Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 202° , die neutrale Reaction zeigt und in heissem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol wenig, in kaltem Wasser garnicht löslich ist. Eisessig und siedender Alkohol lösen sie leicht auf.

Analyse:

- I. 0.2016 g Substanz lieferten 0.4724 g Kohlensäure und 0.087 g Wasser.
 II. 0.2835 g gaben bei 21° und 760 mm Bar. 37 ccm \equiv 0.0421 g Stickstoff.

	Ber. auf $C_{19}H_8O_2N_2$	Gefunden
C	63.8	63.9 pCt.
H	4.3	4.8 >
N	14.9	14.9 >

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1011 u. folg.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **246**, 43, 44.

³⁾ Diese Berichte XVII, 577.