

### 539. Felix B. Ahrens: Ueber Dipiperidyl und Dipicolyl.

(Aus dem phyto-chemischen Laboratorium des pflanzenphysiologischen Instituts.)

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

A. Liebrecht<sup>1)</sup> ist es bekanntlich gelungen, das Nicotin in ein zwölffach hydrirtes Dipyridyl, ein Dipiperidyl überzuführen und somit einen weiteren Beweis dafür zu geben, dass das genannte Alkaloid ein Hexahydrodipyridyl ist. Da es nun nicht ohne Interesse ist, die Isomeren dieses Dipiperidyls zu kennen, so habe ich das Anderson'sche Dipyridyl<sup>2)</sup> der Reduction unterworfen.

Das in bekannter Weise dargestellte  $\gamma$ -Dipyridyl wurde in absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erhitzt und allmählich das 3—4fache der theoretisch nöthigen Menge Natrium eingetragen.

Nach Beendigung der Reaction wurde das Natriumalkoholat durch viel Wasser zersetzt, der Alkohol verjagt und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure, Filtriren und Uebersättigen mit Alkali, wurde wieder mit Aether extrahirt und die weitere Reinigung der Base in gewöhnlicher Weise durch die Nitrosoverbindung vorgenommen.

Die neue Base wurde so in farblosen Nadeln oder auch, bei sehr schnellem Verdunsten des Lösungsmittels, als undurchsichtige, weisse, amorphe Masse gewonnen, die bei 120—122° schmolz, nachdem sie schon vorher gelb und etwas zusammengesintert war. In Wasser unlöslich, löst sie sich leicht in Alkohol und Aether; sie ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig. An der Luft, zieht sie augenblicklich Kohlensäure an, was sich durch Feuchtwerden und Zusammenbacken des Pulvers kundgiebt. Sie konnte daher leider zur Identificirung nicht direct, sondern nur in Form ihrer Doppelsalze benutzt werden.

Das Platindoppelsalz bildet mikroskopische Krystalle, die in Wasser schwer löslich und daraus umzukrystallisiren sind. Beim Erhitzen schwärzen sie sich gegen 195°.

0.10125 Salz hinterliess beim Glühen 0.03375 Platin.

0.14975 Salz gab bei der Elementaranalyse 0.113 Kohlensäure und 0.045 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HClPtCl_4$
C	20.58	20.72 pCt.
H	3.40	3.79 »
Pt	33.33	33.60 »

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Kiel 1886.

<sup>2)</sup> Weidel, Russo Mon. III, 850.

Das Golddoppelsalz bildet kleine gelbe Nadeln, die in heissem, salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich sind. Erhitzt, werden sie gegen 160° missfarbig und zersetzen sich allmählich.

0.10825 g Aurat lieferte bei der Elementaranalyse 0.093 Kohlensäure und 0.0275 Wasser oder in Procenten:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	23.43	23.66 pCt.
H	3.73	4.14 »

Das Dipiperidyl liefert ein aus heissem Wasser in beiderseits zugespitzten Nadeln krystallisirendes Pikrat, das sich beim Erhitzen gegen 200° bräunt, dann allmählich schwarz wird, um sich bei 257° unter Gasentwicklung völlig zu zersetzen.

Sublimat giebt mit der Lösung vom salzsaurem Dipiperidyl einen krystallinischen Niederschlag, der schwer löslich in kochendem Wasser ist, doch aus der Lösung nur schwierig wieder auskrystallisirt.

Phosphorwolframsäure giebt einen weissen, gelatinösen Niederschlag.

Ferrocyankalium ruft eine gelbgrüne Fällung hervor.

Im Anschluss hieran wurde auch eine Condensation von  $\alpha$ -Picolin versucht. Es wurde dabei in folgender Weise verfahren:

Picolin vom Siedepunkte 128—134° wurde auf dem Wasserbade auf 80—90° erwärmt und dann durch ein T-Rohr allmählich blankes Natrium eingetragen. Das Metall löst sich langsam auf, das Picolin dabei gelbbraun färbend; es tritt deutliche Wasserstoffentwicklung ein und die Flüssigkeit nimmt allmählich eine prachtvolle, tiefblaue Farbe an. Sobald keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde, wurde wiederum Natrium eingetragen und damit so lange fortgefahren, bis die Masse ganz dick und Natrium ohne Einfluss darauf war. Dann wurde das Reactionsgefäss zertrümmert und das Product auf einer flachen Schaal so lange feuchter Luft ausgesetzt, bis es sich zu einem hellgelben Oel und Natronlauge verflüssigt hatte. Nun wurde Wasser zugegeben, das schwere Oel von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt, um es von unverändertem Picolin möglichst zu befreien. Darauf wurde in Aether gelöst, von den nicht löslichen Schmierern die ätherische Lösung getrennt und dieser die Base durch verdünnte Salzsäure entzogen. Die durch Natron in Freiheit gesetzte Base wurde dann noch mehrere Male in derselben Weise behandelt und schliesslich ihre ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet; eine sehr langwierige Operation, da das Dipicolyl geringe Mengen Wasser hartnäckig zurückhält. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbliches Oel; ein Vorversuch zeigte, dass dasselbe beim Erhitzen Ammoniak entwickelte. Ein Versuch, durch Doppelsalze eine Reinigung herbeizuführen, scheiterte daran, dass dieselben nicht krystallisirt erhalten werden konnten.

Es wurde daher zunächst das Rohproduct analysirt und solches von zwei verschiedenen Darstellungen benutzt.

- I. 0.2021 Substanz lieferte 0.5634 Kohlensäure und 0.141 Wasser.  
 II. 0.1344 Substanz lieferte 0.3848 Kohlensäure und 0.101 Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$
	I.	II.	
C	76.02	78.07	78.26 pCt.
H	7.7	8.3	6.5 »

Der grösste Theil des Reactionsproductes war demnach augenscheinlich das gesuchte Dimethyldipyridyl oder Dipicolyl, die relativ geringen Verunreinigungen erschwerten aber die Reindarstellung der Base sehr erheblich. Es blieb nichts anders übrig, als trotz der Zersetzung eine Reinigung durch Destillation zu versuchen. Da übrigens auch beim Erhitzen im luftverdünnten Raume Ammoniak entwickelt wurde, wurde bei gewöhnlichem Druck und zwar möglichst schnell destillirt. Auf die niederen Fractionen wurde keine Rücksicht genommen, dagegen die Fraction 270—300° einer Rectification unterworfen. Diese Fraction stellte ein dickliches, gelbliches Oel dar und liess sich ohne Zersetzung destilliren. Es wurde dabei die Hauptmenge bei 295—298° aufgefangen. Das gelbliche Destillat erstarrte zum allgrössten Theile nach kurzer Zeit zu schwach gefärbten Nadeln, die jedoch an der Luft äusserst schnell zerflossen.

Diese Fraction, die für annähernd reines Dipicolyl gehalten wurde, wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0.098 g Substanz lieferte 0.2815 Kohlensäure und 0.062 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
C	78.33	78.26 pCt.
H	7.02	6.5 »

Die Ausbeute an reinem Product war allerdings sehr mässig.

Jetzt waren die Doppelsalze ohne Schwierigkeit schön krystallisirt zu erhalten. Das Platindoppelsalz bildet Blättchen oder krystallinisches Pulver; es ist in reinem Wasser sehr schwer, leichter in salzsäurehaltigem löslich und löst sich leicht in concentrirter Salzsäure. Es ist sehr beständig gegen Hitze; bei 235° wird es missfarbig, verträgt jedoch, ohne tiefgreifende, sichtbare Zersetzung eine Temperatur von 275°.

- I. 0.1005 g Chloroplatinat hinterliess beim Glühen 0.0325 g Platin.  
 II. 0.142 g Salz gab 0.046 g Platin.  
 III. 0.1225 g Substanz lieferte bei der Verbrennung 0.11 g Kohlensäure und 0.03 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
	I.	II.	III.	
C	—	—	24.4	24.29 pCt.
H	—	—	2.72	2.4 »
Pt	32.34	32.4	—	32.71 »

Das Golddoppelsalz lässt sich nur erhalten, wenn man die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Goldchlorid versetzt. Es fällt dann sofort. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen tritt sogleich Reduction ein. Man krystallisirt das Salz aus concentrirter Salzsäure, worin es in der Wärme leicht löslich ist, um. Beim Erkalten krystallisirte es langsam in kleinen Wäzchen heraus, die jedoch stets durch metallisches Gold verunreinigt waren. Die Goldbestimmungen fielen daher immer zu hoch aus. Beim Erhitzen zersetzt das Salz sich bei 200—201° vollständig.

0.0915 g Aurat lieferte 0.035 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	38.29	37.48 pCt.

Versetzt man wässrige Pikrinsäurelösung mit einer Lösung von salzsaurem Dipicolyl, so fällt nach kurzer Zeit ein gelbes Pikrat in kleinen, hübschen, moosähnlichen Gebilden heraus. Das Pikrat ist in heissem Wasser leicht löslich.

Quecksilberchlorid giebt mit dem Dipicolylchlorhydrat ein krystallinisches Pulver. Dasselbe löst sich leicht in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten sofort wieder aus. Beim Erhitzen schwärzt es sich gegen 184° und sintert bei 189° zusammen.

Das salzsaure Dipicolyl giebt ferner mit Jodjodkalium ein braunes Perjodid;

mit Phosphorwolframsäure eine weisse Fällung;

mit Ferrocyankalium einen gelben Niederschlag.

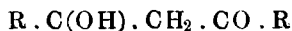
Breslau, im October 1888.

#### 540. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Bildung von Furfuranderivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die hydroxylierten  $\gamma$ -Diketone von der Formel



welche durch Aldolcondensation der  $\alpha$ -Diketone mit fetten resp. fettaromatischen Ketonen entstehen, sowie die daraus durch Wasserabspaltung zu erhaltenden, ungesättigten  $\gamma$ -Diketone von der Formel

