

Rang einer Ansicht zuzusprechen, der man durch exacte Versuche, der Natur der Sache nach, nicht beikommen kann oder die mit anderen Worten, experimentell weder zu beweisen noch zu widerlegen ist. Damit ist aber die s. Z. behandelte Angelegenheit endgültig für mich erledigt.

Bonn, im April 1889.

### 217. Hugo Bunzel: Ueber die Oxydation des $\alpha$ -Pipicolins. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kiel.]

(Eingegangen am 24. April.)

Aus einer Reihe von Oxydationsversuchen, welche Schotten und Baum <sup>1)</sup> am Piperidin und Coniin ausführten, ist das Resultat hervorgegangen, dass, wenn man der Piperidinbase den basischen Charakter genommen, die Oxydation unter Sprengung des Ringes verläuft; jedoch nicht immer gleichartig. Verwandelt man die Base in das Urethan und oxydirt mit rauchender Salpetersäure, so entsteht eine um einen Kohlenstoff ärmere Amidosäure. Dagegen behält die Benzoylverbindung der Piperidinbase bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat alle Kohlenstoffatome.

Um zu erfahren, ob auch bei anderen Homologen des Piperidins die Oxydation in gleicher Weise von statten gehen würde, unternahm ich es, das von Ladenburg <sup>2)</sup> entdeckte  $\alpha$ -Pipicolin nach Ueberführung in die Benzoylverbindung durch Permanganat der Oxydation zu unterwerfen.

Die von Ladenburg angegebene allgemeine Methode zur Gewinnung von Piperidin- aus Pyridinbasen setzte mich in den Besitz grösserer Mengen von  $\alpha$ -Pipicolin. Hierbei möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass man am schnellsten, ohne Vermittelung des Nitrosamins, zu einem reinen Product gelangt, wenn man sich die Eigenthümlichkeit des Pipicolins, mit Alkoholdämpfen überzugehen, zu Nutze macht. Nachdem man das Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt hat, destillirt man aus dem Wasserbade ab. Das mit dem Alkohol übergehende  $\alpha$ -Pipicolin ist nur durch eine sehr geringe Menge unangegriffenen Picolins und Kohlenwasserstoffs verunreinigt, so dass das hieraus erhaltene Chlorhydrat gleich als Rohproduct ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1947; XVI, 643; XVII, 2544; XIX, 500; XXI, 2235.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 388; XVIII, 47.

festes, nur ganz schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver darstellt. Die aus diesem durch Kali abgeschiedene Base geht nach zweimaligem Fractioniren zwischen 118 und 120° über. Aus 120 g  $\alpha$ -Picolin (128—131°) wurden 96 g, also 80 pCt., innerhalb zweier Grade siedendes  $\alpha$ -Pipecolin erhalten.

Benzoyl- $\alpha$ -pipecolin,  $C_6H_{12}NCO C_6H_5$ .

Zur Darstellung des Benzoyl- $\alpha$ -pipecolins wurden 20 g  $\alpha$ -Pipecolin in einem Rundkolben mit einer Lösung von 16 g Natronhydrat in 16 g Wasser zusammengebracht. Hierzu wurden tropfenweis, unter beständigem Kühlen und Umschwenken 30—35 g Benzoylchlorid zugeführt. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Wasser versetzt und bis zur vollständigen Verflüssigung auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit Aether aufgenommene Oel wird je zweimal abwechselnd mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure, zuletzt mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung trocknet man mit Chlorcalcium und destillirt den Aether ab. Das Benzoyl- $\alpha$ -pipecolin hinterbleibt als farbloses Oel, das nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade und häufigem Umrühren später in der Kälte krystallinisch wird. Wasser ausgenommen, ist das Benzoyl- $\alpha$ -pipecolin in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus absolutem Alkohol bildet es festzusammenhaftende weisse Krystallmassen vom Schmelzpunkt 44—45°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO$	Gefunden	
		I.	II.
C	76.85	76.89	— pCt.
H	8.37	8.67	— »
N	6.90	—	7.31 »
O	7.88	—	— »

Benzoyl- $\delta$ -amidocaprönsäure,  $C_{13}H_{17}NO_3$ .

10 g Benzoyl- $\alpha$ -pipecolin werden in 450 g Wasser suspendirt. Während man auf dem Wasserbade erwärmt, trägt man allmählich eine Lösung von 32—35 g Kaliumpermanganat in 450 g Wasser unter häufigem Umschütteln ein, wobei zu beachten ist, dass man den nächstfolgenden Antheil nicht eher hinzufügt, als bis die Farbe des Permanganats möglichst schwach geworden ist. Die Oxydation ist nach 10—15 Stunden beendet. Man schüttelt dann zur Entfernung von etwa unangegriffenem Benzoylpipecolin einmal mit Aether aus und wiederholt es nach dem Absaugen des Braunsteins abermals. Aus dem Filtrat wird der aufgenommene Aether entfernt und durch Ansäuern mit Schwefelsäure die Benzoyl- $\delta$ -amidocaprönsäure gewonnen. Sie krystallisirt hierbei langsam in kleinen Nadelchen, deren Ausscheidung durch wiederholtes Umrühren beschleunigt wird. Diese

zeigen einen Schmelzpunkt von  $143^{\circ}$ . Die Ausbeute an roher Säure war eine sehr wechselnde, die höchst erreichte betrug 75 pCt. des angewandten Pipecolins, für gewöhnlich aber überschritt sie nicht 50 pCt. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Essigäther bezw. Wasser wurde der Schmelzpunkt auf  $148^{\circ}$  erhöht. Die Analysen der aus Essigäther umkrystallisirten Säure zeigten durchweg einen zu hohen Kohlenstoffgehalt. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure dagegen lieferte eine gut stimmende Analyse.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_3$	Gefunden			
		I. Aus	II. Essigäther	III. Aus	IV. Wasser
C	66.38	—	66.75	66.14	— pCt.
H	7.23	7.34	7.65	7.20	— »
N	5.96	—	—	—	6.39 »
O	20.43	—	—	—	— »

Die Säure ist aus dem Benzoyl- $\alpha$ -pipecolin in der Weise hervorgegangen, dass sich bei der Oxydation die Bindung zwischen dem Stickstoff und der in  $\alpha'$ -Stellung stehenden  $CH_2$ -Gruppe löst, und diese in Carboxyl verwandelt wird.

Die gleichzeitig gebildete Amidogruppe tritt in der Kette in  $\delta$ -Stellung zum Carboxyl. Die 6 Kohlenstoffatome enthaltende Säure ist demnach als Benzoyl- $\delta$ -Amidocaprinsäure anzusprechen. Dieselbe ist in heissem Essigäther sehr viel leichter löslich als im kalten und wird daraus in kurzen, gedrunghenen, weissen Krystallbüscheln erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in langen Nadeln. Von kaltem Alkohol wird sie leicht, von Aether nicht gelöst. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, auch konnte nicht bemerkt werden, dass sie beim Aufkochen Benzoësäure bildete, das geschah vielmehr erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf  $180^{\circ}$ . Nach drei Stunden war alle Benzoësäure abgespalten. Sie besitzt saure Eigenschaften und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus. Von ihren Salzen ist das

#### Z i n k s a l z

gut charakterisirt. Es entsteht, wenn man zu der Lösung der Säure in vielem heissen Wasser Zinkcarbonat im Ueberschuss hinzufügt, heiss filtrirt und auf dem Wasserbade langsam abdampft. Das Salz scheidet sich dann meist an der Oberfläche in flachen, weissen, gebogenen Nadeln ab, welche sich gegenseitig durchwachsen. Sie besitzen den Schmp.  $212-213^{\circ}$ . Getrocknet zeigen sie einen schönen Glanz, welchen sie beim langen Stehen über Schwefelsäure im Vacuum verlieren. Dieser Verlust des Glanzes ist verknüpft mit dem eines Moleküles Krystallwasser, mit dem das Salz krystallisirt.

Das ergaben die Verbrennungen.

Berechnet für (C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn + H <sub>2</sub> O		Gefunden	Berechnet für (C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn		Gefunden
Zn	11.79	11.24	12.19		— pCt.
C	56.62	56.61	58.54		58.52 >
H	6.17	6.63	6.00		6.50 >

### Das Silbersalz

entsteht aus leicht löslichen Salzen der Säure, ja sogar aus dem Zinksalz durch Fällung mit Silbernitrat als amorpher Niederschlag. Werden beide Lösungen in der Wärme zusammengebracht, so krystallisirt das Silbersalz beim Erkalten in kleinen, weissen Krystallwarzen aus, welche selbst nach monatelangem Aufbewahren ihre Farbe nicht ändern.

Die Silberbestimmung ergab ein wasserfreies Salz.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> Ag		Gefunden
Ag	31.58	31.60 pCt.

Das Kupfersalz fällt aus Lösungen von Salzen der Säure durch Kupferacetat als blauer, später grün werdender voluminöser Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und beim Kochen Kupferoxydul absetzt.

Das Barytsalz, aus dem Carbonat erhalten, ist in Wasser und absolutem Alkohol äusserst leicht löslich. Beim Verdunsten des letzteren bleibt es als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, aus welchem später Krystallkugelchen strahliger Structur oder Blättchen sich ausscheiden; schliesslich erstarrt alles zu einer gleichmässig festen weissen Masse.

Das Ammoniaksalz hinterbleibt beim Eindampfen der Säure mit Ammoniakflüssigkeit als ein zähflüssiger Körper, der beim wiederholten Abdampfen mit Wasser alles Ammoniak wieder abspaltet.

### α'-Oxy-α-pipecolin.

Destillirt man die Benzoyl-δ-amidocaprönsäure aus einer Retorte, so geht der grösste Theil zwischen 165—168° über. Zurück bleibt nur wenig Kohle. Das Destillat erstarrt schon im Ausflussrohr und muss mit der Flamme weiter übergetrieben werden.

Es wird dann mit einer verdünnten Sodalösung einmal aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt. Das benzoösäure Natron hinterbleibt in wässriger Lösung, während aus der Chloroformlösung nach Entfernung des Chloroforms ein schnell krystallinisch werdender Körper gewonnen wird. Derselbe ist in Wasser und allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am relativ schwersten in Essigäther, aus welchem er analysenrein in Blättchen resp. Tafeln vom Schmelzpunkt 84° krystallisirend er-

halten wird. Seine Lösungen zeigen auf Lakmus ein neutrales Verhalten.

Die Analyse stimmt auf einen Körper, der entstanden ist aus der Benzoyl- $\delta$ -amidocaprinsäure durch Austritt von Benzoësäure, indem das Carboxyl für die Benzoylgruppe das Hydroxyl hingiebt. Das so entstandene innere Anhydrid, ein Lactam, bildet einen sechsgliedrigen Ring mit einer Seitenkette und ist zu betrachten als  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ -pipercolin.

Zahlen der Analyse:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für $C_8H_{11}NO$	I.	II.	III.	
C	63.72	64.39	63.77	—	
H	9.73	9.97	9.96	—	»
N	12.39	—	—	12.80	»
O	14.16	—	—	—	»

### 218. Gottfried Plath: Ueber $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Stilbazol und einige seiner Derivate.

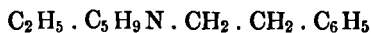
(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 24. April.)

In der vor einiger Zeit<sup>1)</sup> von mir in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung habe ich über eine Base  $C_{15}H_{15}N$ , das  $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Stilbazol berichtet, die durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Aldehydcollidin entstanden war. Durch Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure konnte daraus eine Base  $C_{15}H_{17}N$ , und nach der bekannten Ladenburg'schen Reductionsmethode eine solche von der Formel  $C_{15}H_{23}N$  erhalten werden.

Was die erste derselben betrifft, so kann ich noch hinzufügen, dass die aus Ligroin erhaltenen, derben Krystalle dem monoklinen System angehören und die Symmetrieebene senkrecht zur Tafelfläche und parallel zur längeren Kante haben. Leider sind die Flächen der Krystalle etwas matt, so dass eine Messung der Winkel nicht ausgeführt werden konnte.

Ferner möchte ich über die dritte der oben genannten Basen, das  $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Stilbazolin, von der Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3086.