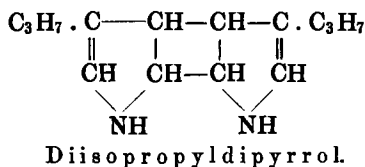
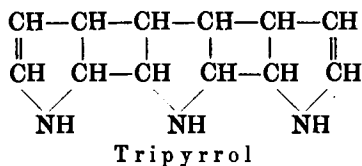


260. Eug. Lellmann: Ueber die Polymerisation von Verbindungen, welche unter einander doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten.

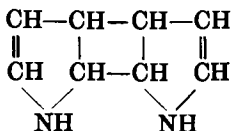
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die in den vorstehenden Abhandlungen beschriebene Polymerisation des Piperideins zu Dipiperidein ist nicht das einzige Beispiel dieser Art: in der Literatur finden sich einige analoge Fälle verzeichnet, die bei näherer Betrachtung die Auffassung entstehen lassen, dass die geschilderte Reaction allgemeinerer Art ist und sich an vielen Substanzen zeigt, welche den Atomcomplex $\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}$ (als Element eines Ringes) enthalten.

Am Besten untersucht sind wohl die von Dennstedt¹⁾ beschriebenen Polymerisationen des Pyrrols und des Isopropylpyrrols zu Substanzen vom dreifachen bzw. doppelten Moleculargewicht:



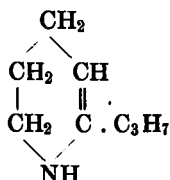
Diese Polymerisationen unterscheiden sich von der des Piperideins dadurch, dass sie nicht spontan erfolgen, sondern durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die absolut ätherische Lösung des Pyrrols bzw. des Isopropylpyrrols bewirkt werden müssen. Hierbei ist es nun besonders interessant, dass das erstere zu drei, das letztere nur zu zwei Moleculen sich zusammenlagert. Offenbar beruht diese Erscheinung auf dem Umstande, dass das zuerst entstehende Dipyrrol



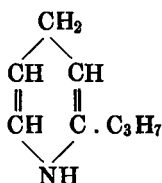
¹⁾ Diese Berichte XXI, 3429; Dennstedt und Zimmermann, diese Berichte XX, 856; XXI, 1478.

noch die Gruppe $\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}$ enthält und sich daher mit einem weiteren Molekül Pyrrol, in welchem dieselbe Gruppe vorkommt, zusammenlagern kann, während das Diisopropyldipyrrol diesen Atomcomplex nicht mehr besitzt und daher nicht reactionsfähig ist.

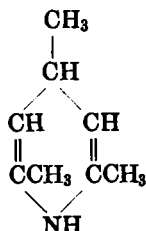
Ein Analogon zu dieser letzten Erscheinung bildet, wie ich kürzlich in diesen Berichten mittheilte, das von A. W. Hofmann entdeckte γ -Coniceïn, dem sehr wahrscheinlich die Constitution:



zukommt, und welches, da die Gruppe $\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}$ fehlt, sich ebenfalls nicht zu polymerisiren vermag. Das um 2 Wasserstoffe ärmere Coniceïdin polymerisirt sich hingegen leicht zu Diconiceïdin und wird daher die reactionsfähige Atomgruppe enthalten, also vielleicht:



Ueber die Lage der zweiten Doppelbindung lässt sich nichts bestimmtes aussagen. Dass die Einführung von Alkylgruppen am Kohlenstoff das Polymerisationsvermögen herabsetzt, ergibt sich auch aus dem Verhalten des von Hantzsch ¹⁾ beschriebenen Dihydrocollidins von der Constitution:

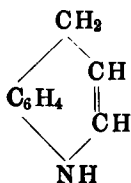


Diese Substanz ist für sich beständig, kann jedoch durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in Tetrahydrocollidin und, wie es scheint, sogar in Hexahydrotricollidin übergeführt werden.

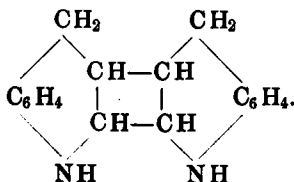
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 44; diese Berichte XVIII, 2579.

Die grösste Aehnlichkeit mit dem Piperidein zeigt wohl das sogenannte Hydrochinolin, welches man sich aus dem vollständig hydrirten Chinolin in derselben Weise entstanden denken kann wie das Piperidein aus dem vollständig hydrirten Pyridin, nämlich durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen.

Dass auch dem Hydrochinolin nicht das einfache Moleculargewicht C_9H_9N zukommt, ergibt sich schon aus dessen physikalischen Eigenschaften, besonders aus dem hohen Schmelzpunkt; da die Grösse des Moleküls indessen noch nicht festgestellt war, so habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen. Die Bestimmungen wurden nach Raoult sowohl in Eisessig wie in Benzol ausgeführt, und ergaben im ersten Falle 262, im zweiten 254 als Moleculargewicht; für die Doppelformel $(C_9H_9N)_2$ berechnen sich 262. Die Verbindung müsste demnach richtiger als Didihydrochinolin¹⁾ bezeichnet werden. Ebenso wie sich also das Piperidein sogleich polymerisirt, mag es aus Chlorpiperidin oder aus Acetylpipeidein gewonnen sein, so lagert sich auch das Dihydrochinolin sofort, nachdem es durch Wasserstoffaddition an das Chinolin gebildet ist, zu einem Doppelmolekül zusammen. Die Analogie mit dem Piperidein tritt ausserdem durch die secundäre Natur, sowie durch die relativ geringe Basicität beider Substanzen zu Tage, die sich auch am Coniceidin und Tetrahydrocollidin durch die leichte Bildung basischer Salze zeigt. Man ist daher wohl berechtigt anzunehmen, dass das nur im Augenblick des Entstehens vorhandene Dihydrochinolin folgende Constitution hat:

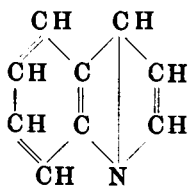


und dass dem Didihydrochinolin folgende Formel zukommt:



¹⁾ Uebrigens vermuthet Koenigs (diese Berichte XIV, 100) in der Substanz schon ein Tetrahydrochinolin.

Das obige Dihydrochinolin kann sich aber, Umlagerungen ausgeschlossen, aus Chinolin nur bilden, wenn man diesem die Constitution:



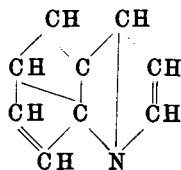
zuschreibt ¹⁾.

Es würde bei der Reduction des Chinolins also die einfache Kohlenstoffstickstoffbindung leichter gelockert werden als die doppelte zwischen zwei Kohlenstoffatomen; dass aber auch die letztere verhältnissmässig leicht in die einfache übergeht, ergibt sich aus der Reduction des salzsauren Piperideins zu Piperidinchlorhydrat und aus der des Chinolins zu Tetrahydrochinolin, welche sich durch Zinn und Salzsäure leicht ausführen lassen.

Die Bildung eines dimolecularen Dihydroproductes würde möglicher Weise geradezu als Prüfstein dienen können, um festzustellen, ob in einem Abkömmling des Chinolins die obige Constitution des Pyridinringes mit transversaler Bindung vorhanden sei.

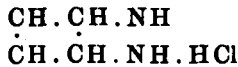
Dass das Vorhandensein des Wasserstoffes am Stickstoff in der Gruppe CH:CH.NH nicht eine unerlässliche Bedingung für die Fähigkeit der Polymerisation ist, dass also auch die Gruppe CH:CH.N die Zusammenlagerung vermitteln kann, ergibt sich aus einigen Beispielen. Bei der Einführung von zwei Acetylgruppen in das Dipiperidein tritt allerdings eine Spaltung zu zwei Molekülen Acetylpiperidein ein, so dass der Rest CH:CH.NCOCH₃ der Zusammenlagerung nicht günstig zu sein scheint; die Einführung von zwei *p*-Nitrobenzylresten in die Imidogruppen des Dipiperideins ruft indessen keine Spaltung hervor, dieselbe erfolgt vielmehr erst beim Uebergang der Stickstoffatome in den fünfwerthigen Zustand durch Aufnahme von Salzsäure. Die Verminderung der Polymerisations-

¹⁾ Vielleicht wird man auch im Benzolringe des Chinolins eine transversale Bindung annehmen dürfen, denn die Constitution



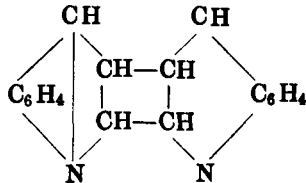
würde in einfacher Weise erklären, weshalb der Pyridinring des Chinolins nur vier Wasserstoffatome aufzunehmen vermag.

fähigkeit durch Einführung der Nitrobenzylgruppe in den Rest $\text{CH}:\text{CH}.\text{NH}$ ergibt sich indessen doch aus der Thatsache, dass das aus seinem Salze abgeschiedene *p*-Nitrobenzylpiperidein im Gegensatz zum Piperidein eine Zeit lang beständig ist und sich erst allmählich polymerisirt. Hier bewirkt also die Anlagerung von Salzsäure einen Zerfall des Moleküls, und dasselbe scheint, wie in den vorstehenden Abhandlungen besprochen wurde, auch schon bei der Anlagerung von zwei Molekülen Salzsäure an das Dipiperidein stattzufinden; demnach würden zwei Atomgruppen $\text{CH}:\text{CH}.\text{NH}.\text{HCl}$ nicht zur Polymerisation neigen, während die Gruppen $\text{CH}:\text{CH}.\text{NH}$ und $\text{CH}:\text{CH}.\text{NH}.\text{HCl}$, wie sich aus dem Existiren von basischen Salzen des Dipiperideins, des Tripyrrols und des Diisopropylpiperideins ergibt, sich zu der Atomgruppe



zu vereinigen vermögen.

In Uebereinstimmung mit dem oben Gesagten, dass nämlich das Vorhandensein des Wasserstoffs am Stickstoff der öfters erwähnten Atomgruppe zur Polymerisation nicht unbedingt erforderlich sei, steht die Thatsache, dass auch das Chinolin, wenn auch erheblich schwerer als Piperidein, Pyrrol und Isopropylpyrrol, sich unter geeigneten Bedingungen polymerisiren kann, und man wird dem Dichinolin, welches durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin entsteht, die folgende Constitution:



zuschreiben dürfen. Hier sind noch mannigfache Ausgangspunkte für neue Untersuchungen gegeben.

Schliesslich kann noch auf die Verbindungen Metastyrol und Nitrometastyrol, sowie auf die von Liebermann¹⁾ kürzlich beschriebenen Truxillsäuren als Analogiefälle hingewiesen werden, obwohl hier die Moleculargewichte noch nicht feststehen.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 782.