

holen keinen Grund sehe. Man wird also neben dem Prisma auch das Sechseck gebrauchen müssen. Dagegen vermag ich der centrischen Formel, wenn sie von der Diagonalformel verschieden gedacht wird, die selbst ja den Thatsachen nicht entspricht, keine Berechtigung zuzuerkennen, da ihr die mechanische Grundlage fehlt (vergl. Ann. Chem. Pharm. 246, 382).

427. O. Klein: Ueber α -Picolylfurylalkin und α -Pipecolylfurylalkin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg habe ich Versuche angestellt, welche die Bedingungen ermitteln sollten, unter denen sich Furfurol direct ohne Wasserabspaltung mit α -Picolin verbindet. Es gelang auch einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_4NCH_2 \cdot CHOH \cdot C_4H_3O$ zu erhalten, aus welchem sich durch Anlagerung von 6 Atomen Wasserstoff eine Base von der Zusammensetzung $C_5H_9(CH_2CHOH \cdot C_4H_3O)NH$ ableitet. Diese Körper stehen zu einander in demselben Verhältniss, wie das kürzlich von Ladenburg beschriebene α -Picolylalkin und α -Pipecolylalkin. Ich nenne den ersteren Körper α -Picolylfurylalkin und sein Reductionsproduct α -Pipecolylfurylalkin.

α -Picolylfurylalkin.

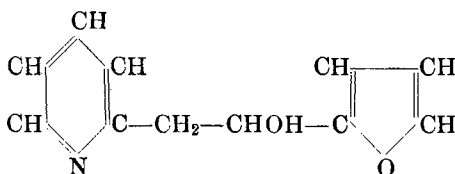
Dieser Körper wurde erhalten, indem ich gleiche Mengen α -Picolin und Furfurol mit dem halben Gewicht Wasser in zugeschmolzenen Röhren etwa 8—9 Stunden auf 140—150° erhitzte. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der rothbraune flüssige Inhalt, der stark nach Picolin roch, wurde herausgenommen und mit Wasserdämpfen destillirt, um ihn von etwa gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffen, überschüssigem Picolin und Furfurol zu befreien. Der Rückstand, aus dem sich ein schwarzes Oel abschied, wurde mit Chloroform ausgezogen, von der wässrigen Lösung getrennt und das Chloroform abdestillirt. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Oel, das nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillirbar ist; die Destillation geschah daher im Vacuum. Bei 164° unter einem Druck von 20 mm ging die grünlich gefärbte Base über. Sie erstarrte in der Vorlage zu einem etwas gelblich gefärbten Kuchen von hartem krystallinischem Gefüge. An der Luft, sowie im Exsiccator und

auch unter Lichtabschluss färbte sich die Masse an der Oberfläche und bald auch im Innern dunkelbraun.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt etwa 8—10 pCt. des angewandten Picolins.

Die Bildung dieses Körpers ging nach der Gleichung:

$C_5H_4NCH_3 + C_4H_3O \cdot COH = C_5H_4NCH_2 \cdot CHOH \cdot C_4H_3O$
 vor sich und seine Structur ist demnach:



Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

Die frisch destillierte Base riecht charakteristisch, nicht unangenehm, verschieden von Picolin und Furfurol. Der Schmelzpunkt liegt bei 41—43°. Die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	69.84	70.13	—	pCt.
H	5.82	6.06	—	»
N	7.41	—	7.52	»

Die Base bildet Salze.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus verdünnter, salzsaurer Lösung aus, der, in verdünnter, heisser Salzsäure gelöst, in bräunlich gelben Büscheln auskrystallisirt.

Die Analyse ergab für bei 110° getrocknetes Salz:

	Ber. für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	33.58	33.96	—	pCt.
H	3.05	3.21	—	»
Pt	24.68	—	24.55	»

Der Schmelzpunkt liegt bei 160—162° (unter Zersetzung).

Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe fällt als hellgelber Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren in schönen irisirenden Nadeln zu erhalten war. Das Salz wurde bei 110° getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2HClHgCl_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	26.61	26.32	—	pCt.
H	2.42	2.52	—	»
Hg	40.32	—	40.02	»

Der Schmelzpunkt liegt bei 147—150°.

Jodcadmiumdoppelsalz. Dasselbe krystallisirt in federförmig gezeichneten gelbrothen Blättchen. Die Cadmiumbestimmung ergab:

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2HJ \cdot CdJ_2$	Gefunden	
	I.	II.
Cd 16.42	15.98	16.19 pCt.

Pikrat. Dieses Salz krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 157—160°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2C_6H_5(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 13.4	13.86 pCt.

Das Goldsalz war seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht krystallisirt zu erhalten.

Ester des α -Picolylfurylalkin.

Das Benzoylpicolylfurylalkëin erhielt ich durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf α -Picolylfurylalkin in bräunlich gefärbten Krystallbüscheln, die durch Umkrystallisiren heller gefärbt wurden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 47—49°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{10}C_6H_5 \cdot CO \cdot NO_2$	Gefunden
C 73.72	73.5 pCt.
H 5.12	5.43 »

Dieser Körper giebt Salze:

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag, der ziemlich schwer aus wenig salzsäurehaltigem Wasser in kleinen braunen Nadeln auskrystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 140—145° (unter Zersetzung) liegt.

Die Platinbestimmung ergab:

Berechnet	Gefunden
für $(C_{11}H_{10} \cdot C_6H_5CO \cdot NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt 19.49	19.28 pCt.

Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in hellgelben Nadeln aus, die bei 110° getrocknet und dann analysirt wurden:

Berechnet	Gefunden
für $C_{11}H_{10} \cdot C_6H_5CO \cdot NO_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$	
C 36	35.9 pCt.
H 2.66	2.68 »

Das Acetylpicolylfurylalkëin erhielt ich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf α -Picolylfurylalkin als dunkelrothbraunes Oel, das nicht krystallisirt zu erhalten war, wohl aber Salze gab.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt aus salzsaurer Lösung der Base als gelber Niederschlag, der aus stark salzsäurehaltigem Wasser in bräunlichen Nadeln auskrystallisirt, die durch Umkrystallisiren gereinigt und bei 110° getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

für $(C_{11}H_{10}C_2H_3ONO_2HCl)_2PtCl_4$	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	35.82	35.4	—	»
H	3.21	3.28	—	»
Pt	22.27	—	22.05	»

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 163—165°.

Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag, der durch wiederholtes Behandeln mit viel heisser Salzsäure zu reinigen war, und im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen gelblichen Nadeln auskrystallisirt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 152—155° (unter Zersetzung).

Die Analyse ergab für bei 110° getrocknetes Salz:

für $C_{11}H_{10}C_2H_3ONO_2HClHgCl_2$	Berechnet	Gefunden	pCt.
C	28.99	28.65	»
H	2.6	2.75	»

α -Pipecolylfurylalkin.

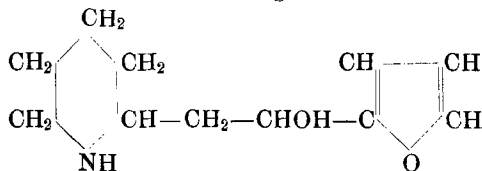
Durch Reduction von α -Picolylfurylalkin nach der bekannten Methode von Ladenburg durch Einwirkung von Natrium in absolutem Alkohol, lässt sich ein braunrothes Oel gewinnen, welches von der alkalischen Flüssigkeit mittelst Scheidetrichter getrennt und in ätherischer Lösung über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wird. Der Aether wurde abdestillirt und das zurückbleibende rothbraune Oel im Vacuum destillirt. Bei 118—123° unter einem Druck von 15 mm ging eine gelblich gefärbte ölige Base über, deren Geruch an den des Piperidins erinnert. Bei barometrischem Druck siedet sie bei 248—251°. Sie färbt sich allmählich ebenfalls dunkler.

Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{17}NO_2$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C	67.69	67.76	—	»
H	8.71	8.9	—	»
N	7.18	—	7.26	7.3 »

Die Bildung dieses Körpers ging nach der Gleichung:

$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_4H_3O + 6H = C_5H_9(CH_2CHOH \cdot C_4H_3O)NH$
vor sich; mithin kommt der Base folgende Structur zu:



Es gelang nicht, krystallisirte Salze dieser Base darzustellen, da sämtliche Versuche nur ölige Producte ergaben.