

**431. A. Matzdorff: Ueber  $\alpha$ -Picolyläthylalkin und einige seiner Derivate.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

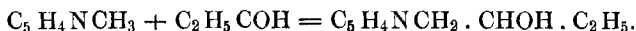
(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem es Ladenburg gelungen war, eine Methode zur Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin und Piperidinbasen zu finden, indem er nämlich die Bedingungen ermittelte, unter denen sich Formaldehyd und Acetaldehyd ohne Wasserabspaltung mit  $\alpha$ -substituirten Pyridinbasen verbinden<sup>1)</sup>, habe ich auf seine Veranlassung die Einwirkung von Propionaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin bei Gegenwart von Wasser untersucht. Ich erhielt so das

$\alpha$ -Picolyläthylalkin,  $C_5H_4NCH_2 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$ .

Molekulare Mengen von Propionaldehyd und  $\alpha$ -Picolin — Siedepunkt  $126-132^\circ$  — werden bei Gegenwart von Wasser — etwas mehr als die Hälfte des angewendeten Picolins — 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf  $160-170^\circ$  erhitzt. Der vorher farblose Röhreninhalt ist nach dem Erhitzen gelb gefärbt. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich kein Druck. Man spült den Röhreninhalt mit Wasser in einen Rundkolben, giebt wenig Natriumhydroxyd zu und destillirt mit Wasserdampf, bis alles nicht an der Reaction betheiligte Picolin in die Vorlage gegangen ist, was leicht durch den Geruch constatirt werden kann. Die Lösung der Base, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, macht man salzsauer, und schüttelt sie zur Entfernung anderer Producte längere Zeit und wiederholt mit Chloroform aus. Dann setzt man überschüssiges Natriumhydroxyd zu, filtrirt von etwa sich ausscheidendem Chlornatrium ab und schüttelt das Filtrat wiederholt — etwa 4 mal je 10 Minuten. — mit Chloroform. Den Auszug trocknet man 24 Stunden über geschmolzener Potasche und destillirt nun das Chloroform ab. Es hinterbleibt ein rothbraunes Oel. Durch Destillation desselben im Vacuum gewinnt man das Picolyläthylalkin.

Entstanden ist es nach der Gleichung:



Dasselbe stellt in reinem Zustande ein farbloses, an der Luft etwas gelb werdendes Oel dar, welches unter 18 mm Druck bei  $125-127^\circ$  siedet. Die Base ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Getrocknet kann sie nur über geschmolzenem kohlen-saurem Kali werden, da sie mit Aetzkali zusammengebracht Wasser abspaltet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2583.

Bei der Destillation kalibaltiger Base zerfällt dieselbe selbst unter niederem Druck in Wasser und Crotylpyridin.

Die Ausbeute ist eine sehr geringe; sie beträgt aus 16 Röhren mit zusammen 256 g Picolin 22 g Picolyläthylalkin, d. h. 8.6 pCt. von der Menge des angewandten Picolins. Sie kann nur dadurch etwas gebessert werden, dass man das nicht an der Reaction betheiligte Picolin wiedergewinnt.

Die Analysen führten zur Formel  $C_9H_{13}NO$ .

I. 0.1545 g Substanz gaben 0.4045 g Kohlensäure und 0.1268 g Wasser.

II. 0.2175 g Substanz gaben 0.57 g Kohlensäure und 0.1749 g Wasser.

III. 0.1871 g Substanz gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 15.5° C. und 742.8 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	71.4	71.46	—	71.52 pCt.
H	9.17	8.93	—	8.61 »
N	—	—	9.48	9.27 »

Alle Versuche, die Base krystallisirt zu erhalten, waren ohne Erfolg. Wahrscheinlich besitzt sie ebenso wie das Picolylmethylalkin die Eigenschaft, sehr lange im Zustande der Ueberschmelzung zu bleiben. Das von Ladenburg dargestellte  $\alpha$ -Picolylmethylalkin <sup>1)</sup>, welches derselbe als eine nie farblose, sondern immer etwas gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten hatte, wurde bei meinen Versuchen fest und krystallisirte in schönen grossen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 32° liegt. Auch der Siedepunkt letzterer Base ist früher <sup>2)</sup> zu hoch angegeben, sie siedet unter 13 mm Druck bei 113.5°.

Das Platindoppelsalz des Picolyläthylalkins fällt aus der salzsauren Lösung der Base nicht sofort aus, sondern krystallisirt nach kurzer Zeit in schönen, würfelähnlichen Krystallen aus, die bisweilen eine beträchtliche Grösse erreichen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Die Analysen gaben mit der Formel  $(C_9H_{13}NOHCl)_2PtCl_4$  übereinstimmende Zahlen.

I. 0.1527 g Substanz gaben 0.1693 g Kohlensäure und 0.0568 g Wasser.

II. 0.1022 g Substanz gaben 0.028 g Platin.

III 0.1527 g Substanz gaben 0.0432 g Platin.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	30.22	—	—	30.25 pCt.
H	4.13	—	—	3.92 »
Pt	—	27.39	27.46	27.59 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2583.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2583.

Das Golddoppelsalz ist ziemlich schwer löslich und fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Goldchlorid als feinkörniger Niederschlag aus, welcher beim Stehen lange Nadeln bildet. Es schmilzt bei 97.5—99°. Die Analysen bestätigen die Formel  $C_9H_{13}NOHCl \cdot AuCl_3$ .

I. 0.1441 g Substanz gaben 0.1162 g Kohlensäure und 0.0389 g Wasser

II. 0.1321 g Substanz gaben 0.053 g Gold.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	21.99	—	22.03 pCt.
H	3.00	—	2.85 »
Pt	—	40.12	40.12 »

### Crotylpyridin, $C_5H_4NCH=CH \cdot C_2H_5$ .

Dasselbe entsteht aus dem  $\alpha$ -Picolyläthylalkin durch Abspaltung von Wasser. Um dies zu erreichen, wurden folgende Versuche gemacht.

Man giebt zum  $\alpha$ -Picolyläthylalkin etwas festes Kali und einige Tropfen Wasser und destillirt im Vacuum so, dass man den Druck nicht allzusehr vermindert und dafür die Temperatur höher hält. Dieses Destilliren wiederholt man. Da die wasserärmere Base in Wasser fast gar nicht löslich ist, so scheidet sie sich im Destillat als ein auf dem Wasser schwimmendes, farbloses Oel aus. Neben dem Abspaltungsprozess von Wasser scheint ein Regenerationsprozess vor sich zu gehen, da neben dem Conyringeruch des Crotylpyridins auch deutlich Picolingeruch wahrzunehmen ist. Man hebt die Base im Scheidetrichter ab, trocknet sie mit Kali, wobei sie sich und das Kali röthet und destillirt unter normalem Druck. Bei 204—207° geht eine kleine Menge eines farblosen Oeles über, während vorher das Thermometer andauernd steigt und die einzelnen Fractionen stark nach Picolin riechen. Sie bestehen wahrscheinlich aus Gemengen von  $\alpha$ -Picolin und Crotylpyridin.

Der bei 204—207° übergehende Theil zeigt starken Conyringeruch. Analysen ergaben aber, dass auch er noch nicht reines Crotylpyridin war, sondern wahrscheinlich noch Wasser enthielt. Versuche, dasselbe durch Kali zu entfernen, blieben erfolglos, indem der Conyringeruch immer mehr verschwand und Picolingeruch auftrat.

Um bessere Resultate zu erzielen, wurde die Wasserabspaltung auf anderem Wege versucht.

1 Theil Picolyläthylalkin wurde mit 3—4 Theilen concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 160—170° 4 Stunden erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt mit Natriumhydroxyd übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Es schied sich auf dem Wasser des

Destillats ein farbloses Oel ab. Das Destillat wurde in einen Scheidetrichter gebracht, mit einem dem Oelvolumen gleichen Volumen Aether versetzt und einmal ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde, da sich andere Trockenmittel als unzureichend erwiesen, mit Natrium getrocknet; dann wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt.

Das Crotylpyridin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Conyringeruch, in Wasser fast unlöslich, in Chloroform, Alkohol, Aether leicht löslich. Der Siedepunkt liegt unter 75 mm Druck bei 147—149°.

Ausbeute: Aus 10 g  $\alpha$ -Picolyläthylalkin 1 g Crotylpyridin. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die Formel  $C_9H_{11}N$  stimmten.

I. 0.1267 g Substanz gaben 0.3767 g Kohlensäure und 0.0952 g Wasser.

II. 0.1077 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff bei 20° und 751.2 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	81.08	—	81.2 pCt.
H	8.35	—	8.27 »
N	—	10.54	10.52 »

Das Platindoppelsalz fällt fast momentan beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid aus. Es krystallisirt in schönen Nadeln und in Tafeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 140°. Die Analysen gaben folgende Zahlen.

I. 0.1436 g Substanz gaben 0.2247 g Kohlensäure und 0.0633 g Wasser.

II. 0.1041 g Substanz gaben 0.0298 g Platin.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	42.67	—	42.75 pCt.
H	4.89	—	4.75 »
Pt	—	28.62	28.63 »

Das Golddeppelsalz krystallisirt in schönen Nadelchen. Es fängt bei längerem Stehen im Exsiccator und beim Erhitzen auf 100° an, sich etwas zu schwärzen und schmilzt bei 127.5—130°.

Eine Goldbestimmung lieferte folgende Zahl.

0.1328 g Substanz gaben 0.055 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NHClAuCl_3$
	I.	
Au	41.41	41.65 pCt.

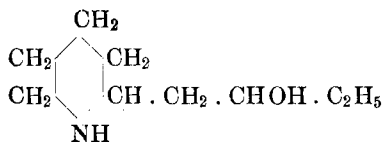
#### $\alpha$ -Pipicolyläthylalkin, $C_9H_{19}NO$ .

Nach der Ladenburg'schen Methode wurde das  $\alpha$ -Picolyläthylalkin mit Natrium und absolutem Alkohol bei Siedehitze schnell reducirt. Die alkoholische Lösung färbte sich nur schwach gelb, Ab-

spaltung von Ammoniak war weder durch Geruch noch durch Lakmuspapier wahrzunehmen. Nach Beendigung der Reduction und Abdestilliren des durch Zersetzen des Natriumäthylats entstandenen Alkohols wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit Salzsäure gewaschen; dadurch ging die Base in salzsaure Lösung, andere Producte blieben im Aether gelöst. Die salzsaure Lösung wurde mit Natriumhydroxyd übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer Auszug wurde mit geschmolzenem kohlensaurem Kali 24 Stunden getrocknet, dann wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand fractionirt.

Das  $\alpha$ -Pipecolyläthylalkin ist eine fast farblose, bei 242—243° unter normalem Druck siedende Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich.

Die Analysen führten zur Formel  $C_9H_{19}NO$ .



I. 0.115 g Substanz gaben 0.2895 g Kohlensäure und 0.1273 g Wasser.

II. 0.1413 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 22° und 750.5 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	68.65	—	68.78 pCt.
H	12.29	—	12.1 »
N	—	9.02	8.91 »

Mit den üblichen Reagentien gab die Base keine Salze.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch darauf hinzuweisen, dass ich auch das Crotylpyridin nach der Ladenburg'schen Methode reduciren werde. Ich hoffe so ein Homoconiin zu erhalten, das Butylpiperidin, dessen physiologische Eigenschaften untersucht werden sollen.

Breslau, im Juli 1890. Chemisches Universitäts-Institut.