

Unterwirft man die Cytisinalkyljodide der gleichen Behandlung, so werden alkylirte Ammoniake abgespalten.

Die Untersuchung der sonstigen, bei den beschriebenen Reactionen entstehenden Körper ist im Gange. Ich hoffe, demnächst über dieselben berichten zu können. Ebenso bin ich mit dem Studium der Spaltungsproducte, welche das Cytisin bei der Einwirkung von starker Salzsäure liefert, beschäftigt.

Marburg, im Februar 1891.

Pharm. chem. Institut.

112. A. Ladenburg: Ueber die Piperidincarbonensäuren.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Noch in Kiel habe ich wiederholt die Reduction der Pyridin-carbonsäuren von jüngeren Chemikern in meinem Laboratorium versuchen lassen. Da deren Bemühungen aber erfolglos blieben, so habe ich im letzten Sommer selbst die Reduction der Picolinsäure nach der früher von mir beschriebenen Methode ausgeführt und dabei ohne besondere Schwierigkeiten die Pipecolinsäure oder α -Piperidincarbon-säure isolirt ¹⁾.

Wenn man in der richtigen Weise arbeitet, so erhält man nahezu theoretische Ausbeute. Die Säure wird als Chlorhydrat isolirt. Dieses ist in absolutem Alkohol löslich und kann so von dem Kochsalz getrennt werden. Das direct erhaltene Chlorhydrat ist krystallisirt und schmilzt bei 259—261°. Bei nochmaliger Krystallisation aus ganz verdünnter Salzsäure erhält man es in hübschen warzenförmigen Krystallen, die bei 264° schmelzen und bei der Analyse sich als rein erwiesen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2HCl$
C	43.42	43.53 pCt.
H	6.96	7.25 »
N	8.66	8.46 »
Cl	21.56	21.40 »

¹⁾ Die Picolinsäure wurde durch Oxydation von α -Picolin dargestellt. Wendet man dazu reine, aus dem Quecksilberdoppelsalz isolirte Base an, so erhält man die Picolinsäure in hübschen glänzenden Blättchen krystallisirend, die bei 137—139° schmelzen. Diese reine Säure zeigt, wie Hr. Prof. Ostwald constatirt hat, die Anomalien nicht mehr, welche er früher bei offenbar unreiner Säure hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit beobachtet hatte.

Diese Verbindung ist übrigens schon von Ost (Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 287) durch Behandlung von Chlorpicolinsäure mit Jodwasserstoff bei 160° erhalten worden. Doch scheint er nur kleine Mengen eines nicht ganz reinen Products in Händen gehabt zu haben, da er die in dem Chlorhydrat enthaltene Säure als einen Syrup beschreibt, während sie, wie ich gefunden habe, kleine weisse Krystalle bildet, die bei 259° schmelzen.

Da die Abscheidung der Säure durch Silberoxyd Schwierigkeiten darbietet, so habe ich dieselbe aus dem Sulfat durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt hergestellt.

Zur Reinigung wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt. Sie ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, reagirt sauer und bildet ein schön blaues, leicht lösliches Kupfersalz. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{11}NO_2$
	I.	II.	
C	55.98	56.27	55.81 pCt.
H	8.11	8.17	8.53 »

Das Platinsalz, welches auch von Ost schon analysirt worden ist, bildet grosse, wohlausgebildete Krystalle, welche bei 184° schmelzen und unter Leitung des Hrn. Prof. Hintze von Hrn. St. Jander gemessen wurden.

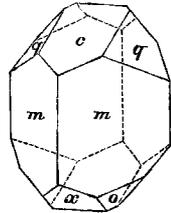
Pipicolinsäure-Platin.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.2880 : 1 : 1.0902$$

$$\beta = 66^{\circ} 37'.$$

Beobachtete Formen: $c = (001) \infty P$; $m = (110) \infty P$;
 $o = (\bar{1}11) + P$; $x = (\bar{1}01) + P \infty$; $q = (011) \infty P$.



	Berechnet	Beobachtet
$c : m = (001) (110)$	—	$75^{\circ} 9'$
$m : m = (110) (\bar{1}\bar{1}0)$	—	$99^{\circ} 33'$
$c : o = (001) (\bar{1}\bar{1}1)$	—	$62^{\circ} 20'$
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$88^{\circ} 47'$	$88^{\circ} 52'$
$m : o = (110) (1\bar{1}\bar{1})$	$42^{\circ} 31'$	$42^{\circ} 32'$
$m : o = (110) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$70^{\circ} 39\frac{1}{2}'$	$70^{\circ} 37'$
$c : q = (001) (011)$	$45^{\circ} 1'$	$44^{\circ} 59'$
$m : q = (110) (011)$	$43^{\circ} 50\frac{1}{2}'$	$43^{\circ} 47'$
$m : q = (110) (0\bar{1}\bar{1})$	$68^{\circ} 58'$	$68^{\circ} 58'$
$c : x = (011) (\bar{1}01)$	$49^{\circ} 28\frac{1}{2}'$	—
$m : x = (110) (10\bar{1})$	$73^{\circ} 30'$	$73^{\circ} 39'$

Die orangeröthen Krystalle sind säulenförmig ausgebildet; bisweilen herrscht die eine Prismenfläche vor. Die Flächen $x = (\bar{1}01)$ und $q = (011)$ wurden nur an einem Individuum beobachtet.

Deutliche Spaltbarkeit war nicht vorhanden.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Basis gesehen tritt eine Axe nahezu in der Mitte des Gesichtsfeldes aus. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, ist gegen die Verticale etwas nach hinten geneigt. Eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie ergab für monochromatisches Licht von

	Li	Na	Tl
2Ha =	44° 4'	44° 8'	42° 56'
2E =	66° 40	66° 56	65° 8.

Das Goldsalz ist leicht löslich und wird beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung reducirt, verhält sich also wie die Hygrinsäure von Liebermann.

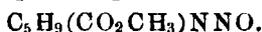
Wird in die methylalkoholische Lösung von Pipecolinsäurechlorhydrat gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach zwölfstündigem Stehen wieder verschwunden ist. Die Lösung wurde dann zur Vertreibung der Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, zur Trockne verdampft und der Rückstand einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Derselbe stellt dann feine weisse Nadelchen dar, die bei 191° unter stürmischer Zersetzung schmelzen und ist das Chlorhydrat des Pipecolinsäuremethylesters, $C_7H_{13}NO_2HCl$, wie folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}NO_2HCl$
C	46.85	46.82 pCt.
H	7.88	7.80 »

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol. Es bildet ein leicht lösliches Goldsalz und ein in schön ausgebildeten Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Platinbestimmung die Reinheit erwies.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	28.09	28.00 pCt.

Dass hier wirklich ein Ester und nicht eine am Stickstoff methylirte Säure vorliegt, wurde durch die Darstellung der Nitrosoverbindung erwiesen. Diese entsteht beim Erwärmen des Pipecolinsäureesterchlorhydrats mit salpétrigsaurem Kali auf dem Wasserbad. Es scheidet sich ein Oel aus, das durch Schütteln mit Aether entzogen wurde. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium ward der Aether abdestillirt und so ein nicht erstarrendes Oel als Rückstand erhalten. Die Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Formel



	Gefunden	Ber. für $C_7H_{12}N_2O_3$
N	16.41	16.28 pCt.

Die Darstellung und Untersuchung der Hexahydronicotinsäure oder Nipicotinsäure habe ich Hr. stud. Wendler übertragen. Ich kann aus der noch nicht beendigten Untersuchung jetzt schon mittheilen, dass das Chlorhydrat der Nipicotinsäure in ähnlicher Weise gewonnen wird, wie das der Pipecolinsäure. Es bildet kleine, hübsche Krystalle, die bei 235° schmelzen und bei der Analyse folgende Resultate gaben:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2HCl$
C	43.63	43.53 pCt.
H	7.67	7.25 »

Auch das Platindoppelsalz dieser Säure krystallisirt gut und schmilzt zwischen 210 und 212° .

Die Untersuchung soll fortgesetzt und auf die anderen Pyridin-carbonsäuren ausgedehnt werden.

Hrn. Dr. Ruer, der mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich besten Dank.

113. Robert Otto: Bemerkung zu dem Aufsätze des Hr. M. Georgescu: Ueber Schwefligsäureester der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In dem bezeichneten Aufsätze, welcher kürzlich auf S. 416—418 des laufenden Jahrganges dieser Berichte veröffentlicht worden ist, sagt Hr. Georgescu u. A., dass, während die Einführung des Phenylsulfonrestes für die Hydroxylwasserstoffe einiger fetten Alkohole in den sogar bereits seit langer Zeit bekannten Phenylsulfonsäureäthern ($C_6H_5SO_2 \cdot OC_2H_5$ u. s. w.) vorläge, von den aromatischen Phenolen diese Abkömmlinge bisher nicht beschrieben worden seien. Demgegenüber erlaube ich mir darauf hinzuweisen, dass ich den einfachsten dieser Ester und eins der nächsthomologen Glieder der Reihe bereits im Jahre 1886 (vergl. den betreffenden Aufsatz über den Benzolsulfonsäurephenyläther und den Paratoluolsulfonsäurephenyläther in diesen Berichten, XIX, 1832), sogar unter Anfügen der Ergebnisse der im mineralogischen Institute des Hr. Prof. Dr. Groth ausgeführten eingehenden krystallographischen Untersuchung der Verbindungen, als