

Es erscheint zweckmässig für solche Körper, die in einem gewissen Gegensatz zu den isomeren Verbindungen stehen, eine allgemeine Bezeichnung einzuführen, und ich schlage vor, sie isidiom zu nennen (von *ίσοσ* und *ιδίωμα*).

Bei dieser Untersuchung wurde ich durch meinen Assistenten cand. Matzdorff aufs beste unterstützt, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

342. G. Prausnitz: Ueber einige Derivate des α -Methyl- β' -äthylpyridylalkins, $C_9H_{13}NO$.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In den Berichten dieser Gesellschaft ¹⁾ wurde über die Eigenschaften eines Methyl-äthylpyridylalkins Mittheilung gemacht, welches bei dem Erhitzen von Aldehydcollidin und Formaldehyd bei Zusatz von ganz verdünnter Natronlauge in zugeschmolzenen Röhren auf 160—170° sich bildete.

Es seien an dieser Stelle mehrere Derivate dieses Körpers beschrieben.

Aethylvinylpyridin, $C_5H_3 \cdot (CHCH_2)(C_2H_5)$.

Das Alkin wurde mit 3—4 Theilen concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenem Rohre 4—5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, der Röhreninhalt mit Aetznatron übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging ein Oel über, das schwerer als Wasser war; dieses wurde mit wenig Aether ausgeschüttelt und der Auszug über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet.

Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Oel wurde alsdann unter vermindertem Luftdruck destillirt; es siedete zwischen 98—102° unter 21 mm Druck. Derselbe Körper wurde erhalten, wenn das Alkin über festem Aetzkali destillirt wurde; nach dem Trocknen des Destillates über Kaliumcarbonat siedete es bei 19 mm Druck bei 102°.

Das Oel selbst ist fast farblos und von einem unangenehmen Geruch; es ist in Wasser nicht leicht löslich, dagegen sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2725.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{11}N$, wie aus der Analyse hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet
C	80.81	81.1 pCt.
H	8.36	8.37 »
N	10.7	10.52 »

Von Salzen wurden dargestellt: Das Goldsalz, dasselbe schied sich ölig aus; das Platinsalz, dasselbe war in gut ausgebildeten Krystallen nicht zu erhalten; die Analysen dieser Salze gaben nur ungenaue Resultate.

Das Quecksilbersalz: dasselbe fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung des Aethylvinylpyridins mit Quecksilberchlorid sofort in schönen nadelförmigen Krystallen aus, es wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich.

Die Zusammensetzung ergibt die Formel $(C_9H_{11}NHCl)_2 \cdot 5HgCl_2$, wie die folgende Analyse zeigt.

	Gefunden	Berechnet
C	12.8	12.78 pCt.
H	1.6	1.42 »
Hg	59.0	59.20 »

α -Methyl- β' -Aethylpiperidylalkin, $C_5H_9NH(CH_2 \cdot CH_2OH \cdot C_2H_5)$.

Zur Reduction des Alkins wurden zu 40 g metallischem Natrium eine Lösung von 10 g Alkin in absolutem Alkohol und nach und nach etwa 300 g Alkohol zugefügt. Nach dem Erkalten des Reactionsproductes wurde dasselbe mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, das ausgefällte Chlornatrium abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung wurde alsdann bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit Chloroform in einem Scheidetrichter versetzt und concentrirte Natronlauge zugefügt, worauf längere Zeit ausgeschüttelt wurde. Die Lösung in Chloroform wurde über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und nach Verdunsten des Lösungsmittels unter vermindertem Drucke destillirt.

Die eine Fraction, welche bei 105—110° unter 18 mm Druck destillirte, ergab Zahlen, welche auf eine Formel $C_{17}H_{35}N_3$ passten, nämlich

	Gefunden	Berechnet
C	72.45	72.59 pCt.
H	12.75	12.49 »
N	14.9	14.49 »

bei der Unwahrscheinlichkeit der Formel ist anzunehmen, dass dieser Körper ein Gemenge verschiedener Substanzen sei; wenn die Ausbeute eine grössere gewesen wäre, wären weitere Untersuchungen vorgenommen worden.

Eine zweite Fraction sott bei 170—180°.

Die Analyse dieser führte zur Formel $C_9H_{19}NO$, welche das Methyläthylpiperidylalkin besitzt.

	Gefunden	Berechnet
C	68.59	68.78 pCt.
H	11.89	12.10 »
N	9.5	8.91 »

Es ist eine schwer bewegliche, dicke, fast farblose Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt; sie ist in Chloroform leicht, in Alkohol und Aether weniger leicht löslich. Von Salzen habe ich nur das Platinsalz erhalten und dieses nur nach langem Stehen in einer zur Analyse durchaus nicht ausreichenden Menge. Die Ausbeute an Base war auch nur gering.

Die Base ist ein secundäres Amin, welches beim Behandeln mit Natriumnitrit nach gelindem Erwärmen ein öliges Nitrosamin liefert.

Man kann dieses Piperidylalkin nur dann erhalten, wenn man die angegebene Methode einhält; wendet man nach stattgefundener Reduction ein anderes sonst übliches Verfahren an, so gelingt es nie, dasselbe zu isoliren, vielmehr erhält man einen anderen Körper, nämlich das

Diäthylpiperidin, $(C_2H_5)_2C_5H_8NH$.

Dieser Körper wurde in folgender Weise gewonnen: Nach stattgefundener Reduction, es ist gleichgültig, ob sie nach der Methode von Ladenburg oder nach den von Bamberger angegebenen Modificationen stattgefunden, lässt man das Reactionsproduct erkalten und zersetzt das gebildete Natriumäthylat mit viel Wasser, destillirt alsdann den Alkohol ab und in diesem Destillat hat man bereits einen Körper, den man durch den Geruch als einen fremdartigen wahrnimmt und der später unter A beschrieben werden wird. Der Rückstand wird mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug nach Verdunsten des Lösungsmittels mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat wurde durch Salzsäure sauer gemacht und bis zur Syrupconsistenz eingedampft; wenn der Syrup im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure einige Zeit steht, so erstarrt er zu einer krystallinischen Masse, das so gebildete salzsaure Salz zieht an der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an und zerfliesst. Zersetzt man das salzsaure Salz mit festem Aetzkali, trocknet das abgeschiedene Oel über Kaliumcarbonat und unterwirft

man es im luftverdünnten Raum der Destillation, so geht bei 100 bis 105° bei 22 mm Druck eine Flüssigkeit über; bei gewöhnlichem Luftdruck siedet dieselbe bei 190°.

Die Analysen des Diäthylpiperidins gaben die Formel $C_9H_{19}N$

	Gefunden	Berechnet
C	76.46	76.59 pCt.
H	13.12	13.4 >
N	10.15	9.9 >

Das alkoholische Destillat A wurde auch durch Salzsäure sauer gemacht, stark eingedampft und krystallisirte ebenfalls im Exsiccator über Schwefelsäure. Aus dem salzsauren Salze wurde die freie Base durch Aetzkali abgeschieden. Der Siedepunkt, sowie die bei der Analyse erhaltenen Zahlen erwiesen diesen Körper als identisch mit dem obigen; der letztere ist jedoch, um ihn ganz rein zu erhalten, mehrere Male zu destilliren.

Das Diäthylpiperidin stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche einen unangenehmen widerlichen Geruch besitzt. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 0° 0.8722.

Die Base ist in Chloroform und in Aether sehr leicht löslich; in ihrer wässrigen Lösung reagirt sie gegen Lakmus-Papier energisch blau. Sie ist ein secundäres Amin, welches ein öliges Nitrosamin beim Behandeln mit Natriumnitrit liefert.

Alle Versuche, Salze zu erhalten, waren erfolglos; die Salze schieden sich meist ölig aus. Die Ausbeute an dieser Base ist reichlich; man erhält etwa 36—37 pCt. des angewandten Alkins.

Wie bereits erwähnt, konnte bei dieser Darstellungsweise die Bildung eines reducirten sauerstoffhaltigen Körpers nicht nachgewiesen werden; das hier nothwendige oftmalige Kochen mit Aetznatron scheint die Zersetzung des letzteren und die Entstehung von Diäthylpiperidin zu bewirken. Ein solcher Körper ist bereits von Ladenburg¹⁾ dargestellt worden, nämlich das α - γ -Diäthylpiperidin, und zwar wurde es erhalten bei der Reduction von α - γ -Diäthylpyridin mit Natrium und absolutem Alkohol.

Zahlreiche Oxydationsversuche, welche mit dem Alkin vorgenommen wurden, haben zu positiven Resultaten nicht geführt. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat und bei der Behandlung des Alkins mit Ferricyankalium sind wohl Producte erhalten worden; die Ausbeute daran war aber stets so minimal, dass die Natur derselben nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 97.