

	<i>m</i> -Methyl- α -oxy- β -methylhydrochin- oxalin	Anhydrobase aus Mandelsäure und Toluyldiamin
Löslich in Aether	leicht	schwer
HCl + NaNO ₂	Nitrosamin	kein Nitrosamin
AgNO ₃	Oxydation	unverändert
Schmelzpunkt	157°	176 — 77°

Freiburg i/Br. Universitätslaboratorium von Prof. Baumann.

349. L. Rügheimer: Ueber die Producte der Condensation zwischen Aldehyden und Benzoylpiperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer vor etwa Jahresfrist erschienenen vorläufigen Notiz¹⁾ theilte ich mit, dass es mir gelungen sei, Benzoylpiperidin mit Aldehyden unter Wasserabspaltung zu condensiren, und beschrieb einen Körper, den ich aus Benzoylpiperidin und Benzaldehyd darstellen konnte. Es erschien mir wünschenswerth, zunächst die Constitution dieses leicht zugänglichen Körpers aufzuklären, um die Resultate für eine rationelle Gestaltung der Methode verwerthen zu können, ehe ich dazu überging, die Reaction auf ihre Ausdehnbarkeit weiter zu prüfen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche, über welche im Nachstehenden berichtet werden soll, haben zu gänzlich unerwarteten, interessanten Resultaten geführt. Ehe ich mich denselben jedoch zuwende, sei einiges Nähere über die Darstellung jenes Körpers gegeben.

6 Theile Benzaldehyd werden mit 5 Theilen Benzoylpiperidin in geschlossenen Röhren erhitzt. Bereits über 200° wirken die Körper auf einander ein, jedoch thut man gut, die Temperatur höher zu wählen. Nach 6stündigem Erhitzen auf 240—250° ist der Röhreninhalt, in ein dickes, fluorescirendes Oel verwandelt, in welchem sich Wassertropfen befinden. Die Röhren öffnen sich ohne oder doch mit sehr geringem Druck. Der Inhalt wird in Aether aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Diese entzieht derselben Benzoëssäure, die sich bei der Reaction in Folge der Abspaltung der

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2186.

Benzoylgruppe aus demjenigen Theil des Benzoylpiperidins gebildet hat, welcher an dem Processe theilnimmt. Ich werde auf diesen Punkt unten zurückkommen.

Die von Benzoëssäure befreite ätherische Lösung wird jetzt mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 g und 3 Vol. Wasser) durchgeschüttelt. Die entstandene Base geht in die wässrige Schicht in Form des salzsauren Salzes, das als schweres Oel zu Boden sinkt. Trennt man von der grünfluorescirenden ätherischen Lösung und lässt stehen, so erstarrt das salzsaure Salz nach und nach zu grossen Krystallblättern. Die Krystalle werden auf Thontellern bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und zur vollständigen Reinigung mehrmals aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Für die Zwecke der Weiterverarbeitung des Körpers kann man sich indessen meist diese lästige Operation — das salzsaure Salz schmilzt unter dem kochenden Benzol und geht nur äusserst schwer in Lösung — sparen; es genügt, das Salz mit einer nicht zu kleinen Menge Benzol auszukochen und wieder krystallisiren zu lassen. Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich aus 40 g Benzoylpiperidin ca. 45 g in solcher Weise gereinigtes salzsaures Salz.

Wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes und der freien Base in Wasser gelingt eine vollständige Zerlegung des Salzes durch wässrige Natronlauge nur schwierig. Man löst zu dem Behufe am besten das Salz in Chloroform, in dem es spielend leicht löslich ist, und schüttelt mit Natronlauge durch. Die Chloroformlösung hinterlässt die Base nach dem Verdunsten in krystallisirtem Zustand.

Dibenzylpyridin, $C_5 H_3 N (CH_2 C_6 H_5)_2$.

Die Base wird durch Krystallisation aus Alkohol, event. unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Sie krystallisirt daraus in grossen, dünnen Tafeln und Säulen; aus verdünnterem Alkohol fällt sie in dünnen Blättchen. Sie ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in Aether und in Chloroform, und schmilzt bei 89° .

Es wurde früher¹⁾ angenommen, dass sie die Formel $C_{19} H_{19} N$ besitzt, und die Vermuthung ausgesprochen, dass sie als Dibenzylpiperidin, $C_6 H_5 CH : C_5 H_5 NH : CH C_6 H_5$, anzusprechen sei. Die weitere Untersuchung des Körpers hat jedoch zu dem unerwarteten Resultat geführt, dass ihr die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_{19} H_{17} N$ zukommt und dass sie als Dibenzylpyridin, $C_6 H_5 CH_2 \cdot C_5 H_3 N \cdot CH_2 C_6 H_5$, aufzufassen ist.

Körper von der Formel $C_{19} H_{19} N$ und $C_{19} H_{17} N$ unterscheiden sich in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig von einander; die Formel $C_{19} H_{19} N$ erfordert 87.36 pCt. Kohlenstoff, 7.28 pCt.

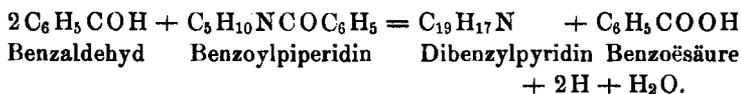
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2186.

Wasserstoff, 5.36 pCt. Stickstoff, die Formel $C_{19}H_{17}N$ 88.03 pCt. Kohlenstoff, 6.56 pCt. Wasserstoff und 5.41 pCt. Stickstoff, und bei den Salzen tritt der Unterschied noch mehr zurück. Die erste Analyse der Base (s. unten Analyse IV) hatte einen zwischen beiden Werthen liegenden Kohlenstoffgehalt und einen Wasserstoffgehalt ergeben, der für die wasserstoffreichere Formel sprach, und da zudem das Entstehen eines Körpers dieser Zusammensetzung erwartet werden musste, so wurde die Formel $C_{19}H_{19}N$ für richtig gehalten, trotz der auffallenden Thatsache, dass bei allen Analysen der Salze, sowohl den in der erwähnten vorläufigen Notiz veröffentlichten, als auch den noch nachträglich ausgeführten, der Kohlenstoffgehalt im Hinblick auf diese Formel verhältnissmässig hoch, der Wasserstoffgehalt verhältnissmässig niedrig gefunden wurde.

Das Studium des Verhaltens der Base musste mich jedoch überzeugen, dass ich ein Dibenzylpyridin in Händen hatte, und veranlasste mich, die frühere Analyse der Base durch neue zu kontrolliren. Denn wenn auch Körper von der Formel $C_{19}H_{19}N$ und $C_{19}H_{17}N$ in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig differiren, so ist die Differenz doch immerhin gross genug, um in der Analyse sehr sorgfältig gereinigten und getrockneten Materials Anhaltspunkte für die Entscheidung zu gewinnen. Diese neuen Analysen sprechen nun zweifellos für die Formel $C_{19}H_{17}N$.

	Gefunden				Ber. f. $C_{19}H_{17}N$	Ber. f. $C_{19}H_{19}N$
	I	II	III	IV ¹⁾		
C	88.23	88.32	88.14	87.68	88.03	87.36 pCt.
H	6.80	6.94	6.90	7.32	6.56	7.28 »
N	—	—	—	5.30	5.41	5.36 »

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoylpiperidin findet demnach im Sinne der Gleichung statt:



Ueber den Verbleib der beiden Wasserstoffatome kann ich zur Zeit noch keine Auskunft geben.

Bevor ich den Verlauf der Reaction richtig erkannt hatte, behandelte ich das erste Product der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoylpiperidin mit alkoholischem Kali, um die Benzoylgruppe abzuspalten. Diese Operation erwies sich als unnöthig, denn wenn bei jener Einwirkung Dibenzylpyridin entsteht, musste die Benzoylgruppe desjenigen Antheils Benzoylpiperidin, der an dem Processe theilnimmt, während desselben bereits abgespalten werden. Das ist in der That der Fall.

¹⁾ Bereits in diesen Berichten XXIV, 2186 veröffentlicht.

Da das Aldehydmolekül für den Aufbau der Base nur Benzenylgruppen, $C_6H_5CH=$, und nicht Benzylgruppen, $C_6H_5CH_2-$, liefern kann, so muss bei dem Prozesse der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoylpiperidin ausser dem bereits erwähnten Austritt von zwei Wasserstoffatomen auch noch eine Verschiebung zweier Wasserstoffatome stattfinden.

Dass die Base in der That als Dibenzylpyridin zu betrachten ist, geht aus ihrem Verhalten unzweideutig hervor. Der Stickstoff ist tertiär gebunden, denn es gelang weder durch Einwirkung von Benzoylchlorid die Benzoylgruppe, noch durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° die Acetylgruppe einzuführen. Sie besitzt nicht die Benzenylgruppe, wie aus dem Mangel der Additionsfähigkeit für Halogenwasserstoff und der grossen Beständigkeit hervorgeht. Bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° auf dieselbe ein, ja selbst beim Erhitzen damit auf $175-180^{\circ}$ wird die Base fast vollständig in unverändertem Zustande zurückerhalten. Ebensowenig wirkt verdünnte Salzsäure bei 210° , concentrirte Natronlauge (1 : 4) bei 125° .

Das Dibenzylpyridin ist eine schwache Base; die Salze werden bereits durch Wasser zersetzt.

Das salzsaure Salz ist bereits früher a. a. O. beschrieben. Wie dort erwähnt ist, krystallisirt es aus Benzol in grossen Tafeln und Säulen, die bei längerem Liegen an der Luft zu einem glanzlosen Pulver zerfallen. Das Salz schmilzt unter kochendem Benzol. Als bei einem Versuch jedoch, das Salz aus Benzol umzukrystallisiren, längere Zeit mit wenig des Lösungsmittels erhitzt worden war, erstarrte dasselbe während des Kochens plötzlich zu farblosen, glänzenden Blättchen, die nach dem Abfiltriren ihren Glanz behielten. Da das Salz in trockenem Zustande erst bei $164.5-166^{\circ}$ schmilzt, so ist die Erscheinung des Schmelzens unter kochendem Benzol vielleicht durch Spuren vorhandenen Wassers bedingt, die in jenem Falle während des längeren Kochens entwichen sind.

Das salzsaure Salz hat so charakteristische Eigenschaften, dass es für die Identificirung der Base ganz besonders geeignet ist. Versetzt man eine alkoholische Lösung derselben mit Salzsäure und lässt eindampfen, so hinterbleibt das Salz meist in Form breiter Nadeln, die sich federfahnenartig aneinandersetzen. Dazu kann es in kleinen Mengen bequem aus Benzol umkrystallisirt und an seinem Schmelzpunkt erkannt werden.

Analyse:

Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N \cdot HCl$	Ber. für $C_{19}H_{19}N \cdot HCl$
C 77.17	77.18	76.67 pCt.
H 6.29	6.09	6.73 »
N 5.15	4.74	4.71 »

Das Bromhydrat wurde gelegentlich der oben erwähnten Versuche über die Einwirkung bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf die Base erhalten. Nach dem Erhitzen der letzteren mit der Säure in geschlossenen Röhren im Wasserbade findet man das Salz als schweres Oel vor, das nach dem Eintragen des Röhreninhalts in Wasser zu blättrigen Krystallen erstarrt. Das Bromhydrat krystallisiert aus Benzol in dünnen Täfelchen, die beim Liegen an der Luft nach und nach ihren Glanz verlieren und zerfallen. Es ist ebenso wie das Chlorhydrat in Chloroform leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 148.5° (uncorr.).

Analyse:

	Gefunden	Ber. für C ₁₉ H ₁₇ N . HBr
BrH	23.81	23.82 pCt.

Das Nitrat ist bereits früher beschrieben. Es sollen daher hier nur die analytischen Daten mit den für die Formeln C₁₉H₁₇N . HNO₃ und C₁₉H₁₉N . HNO₃ berechneten Procentzahlen zusammengestellt werden.

	Gefunden		Berechnet	Berechnet
	I.	II.	für C ₁₉ H ₁₇ N . HNO ₃	für C ₁₉ H ₁₉ N . HNO ₃
C	70.83	70.62	70.81	70.37 pCt.
H	6.05	5.45	5.59	6.17 »

Die analytischen Daten für die Salze sprechen ohne Zweifel ebenso wie diejenigen für die freie Base für die Richtigkeit der Formel C₁₉H₁₇N. Dass aber in der That ein Dibenzylpyridin vorliegt, folgt nicht nur aus dem oben erörterten Verhalten des Körpers gegen eine Reihe von Agentien, sondern vor Allem auch aus demjenigen gegen Oxydationsmittel, worauf ich weiter unten zu sprechen kommen werde.

Dibenzylpyridin - Methyljodid.

Durch dreistündiges Erhitzen von Dibenzylpyridin mit Jodmethyl im Ueberschuss im Wasserbade entstand ein Oel, das auch nach mehrwöchigem Stehen nicht erstarren wollte. Nimmt man dasselbe jedoch in Chloroform auf und lässt eindunsten, so hinterbleibt ein aus blättrigen oder tafelförmigen Krystallen bestehender Kuchen. In diesem Körper scheint eine lose Verbindung des Jodmethylats mit Chloroform vorzuliegen. Im Exsiccator über Schwefelsäure sind die Krystalle haltbar. An der Luft verwandeln sie sich bald in ein Oel, ebenso in Berührung mit Wasser.

Dibenzylpyridin-Aethyljodid, C₁₉H₁₇N . C₂H₅ J.

Erhitzt man Dibenzylpyridin mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr im Wasserbade, so erhält man ein auf dem unveränderten Aethyljodid schwimmendes Oel, das nach und nach krystallinisch erstarrt. Der Körper wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 137°.

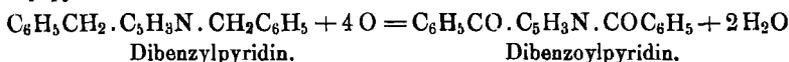
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{32}NJ$
J	30.25	30.52 pCt.

Der Körper ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus solchem in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadeln. In Wasser ist er schwer löslich. Er schmilzt unter kochendem Wasser und scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten in Form eines nach und nach zu Nadelchen erstarrenden Oels ab. In Benzol ist er selbst in der Hitze sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Chloroform. Die Chloroformlösung hinterlässt ihn beim Verdunsten in Form dreiseitiger Täfelchen.

Dibenzoylpyridin, $C_6H_5CO \cdot C_5H_3N \cdot COC_6H_5$.

Unterwirft man das Dibenzylpyridin der Oxydation, so bilden, wie beim Diphenylmethan, $C_6H_5CH_2C_6H_5$,¹⁾ und bei den Dibenzylbenzolen, $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_5$,²⁾ die Methanreste die ersten Angriffspunkte des Oxydationsmittels; aus Dibenzylpyridin entsteht Dibenzoylpyridin:



Gegen übermangansaures Kalium ist das Dibenzoylpyridin sehr beständig; es wird selbst beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung auf dem Wasserbade nur langsam angegriffen. Leichter wird es von Chromsäure in saurer Lösung oxydirt.

Zur Oxydation des Dibenzylpyridins zu Dibenzoylpyridin verwendet man am besten auf 1 Th. Base 4.5 Th. Kaliumbichromat und 7 Th. roher Schwefelsäure, die man mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt. Nach 6—8stündigem Kochen am Rückflusskühler findet man das Dibenzoylpyridin als meist durch Chromverbindungen stark verunreinigte, braungrün gefärbte Masse in der Flüssigkeit.

Zur Reinigung von den Chromverbindungen wird dieselbe mit heissem Eisessig behandelt. Man filtrirt von dem in Eisessig Unlöslichen ab, verdünnt das Filtrat stark mit Wasser und versetzt mit Natronhydrat im Ueberschuss. Sobald die hierdurch bewirkten Ausscheidungen fest geworden sind, filtrirt man dieselben ab, lässt sie bei gew. Temperatur trocknen und zieht sie mit kochendem Aether aus. Das nach dem Abtreiben des Aethers bleibende Dibenzoylpyridin reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Dasselbe hält zuweilen Spuren von Chrom hartnäckig fest, so dass es auch durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol nicht gelingt, eine grünliche Färbung zu entfernen. In reinem Zustande ist es farblos.

1) Zincke, Ann. Chem. Pharm. 159, 377.

2) Zincke, diese Berichte 9, 31.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{13}NO_2$
C	78.83	79.44 pCt.
H	5.04	4.54 ›
N	4.98	4.88 ›

Das Dibenzoylpyridin schmilzt bei 123° . Es ist in Alkohol, namentlich in der Hitze leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Auch in heissem Wasser ist es etwas löslich. Beim Erkalten scheidet es sich daraus als Oel ab, welches mit der Zeit zu kleinen Nadelchen erstarrt.

Das Dibenzoylpyridin besitzt schwach basische Eigenschaften. In concentrirter Salzsäure löst es sich ziemlich leicht, ebenso in heisser, verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure. Diese salzsaure Lösung bleibt auch nach dem Erkalten lange Zeit klar, lässt aber bei längerem Stehen einen Theil des Dibenzoylpyridins in Form ziemlich grosser, aus Täfelchen bestehender Krystallaggregate wieder fallen.

Ein Platindoppelsalz lässt sich leicht gewinnen durch Versetzen der heissen salzsauren Lösung mit einer heissen salzsauren Platinchloridlösung. Dasselbe scheidet sich, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, in ziemlich langen und derben Nadeln von hellröthlichgelber Farbe ab. Es wurde durch Abwaschen mit verdünnter Salzsäure vom überschüssigen Platinchlorid befreit.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{19}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Pt	19.60	19.77 pCt.

Das Salz lässt sich, wie es scheint, nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Carbonsäuren aus Dibenzylpyridin.

Für die Frage nach der Constitution des vorliegenden Dibenzylpyridins war es wichtig, das Molekül desselben womöglich bis zur Bildung einer Pyridindicarbonsäure zu zertrümmern. Ich habe zu dem Behufe 8 g Dibenzylpyridin mit 75 g Chromsäureanhydrid in Gegenwart von 260 g mit 2 Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure oxydirt und konnte von Oxydationsproducten nachweisen: Dibenzoylpyridin, Benzoësäure, eine Benzoylpyridincarbonsäure, $C_6H_5COC_5H_3NCOOH$, und eine Pyridindicarbonsäure, $C_5H_3N(COOH)_2$. Die beiden letztgenannten Säuren bilden sich leider nur in sehr kleiner Menge, so dass ich sie nicht habe vollständig rein darstellen können. Aber trotzdem glaube ich nicht zu irren, wenn ich schon jetzt aus dem Verhalten der Dicarbonsäure Schlüsse auf deren Constitution ziehe. Die Säure zeigte nicht die für α -Pyridincarbonsäuren charakteristische Re-

action mit Eisenvitriollösung¹⁾. Beim Erhitzen im Capillarrohr war sie bei 290° noch nicht geschmolzen. Da nun von den Pyridindicarbonsäuren die $\beta\beta'$ -Säure, die Dinicotinsäure die einzige ist, welche einen so hoch liegenden Schmelzpunkt besitzt — die nächst dieser am höchsten schmelzende Cinchomeronsäure schmilzt bei 258 — 259°²⁾, resp. 266 — 268°³⁾, während die übrigen Pyridindicarbonsäuren einen noch weit niedriger liegenden Schmelzpunkt zeigen — so wird man nicht fehlgehen, wenn man annimmt, dass die fragliche Säure Dinicotinsäure ist. Denn es ist nicht wohl möglich, dass durch eine — wie die Analyse zeigt — nicht gerade sehr bedeutende Verunreinigung der Schmelzpunkt einer der anderen Pyridindicarbonsäuren in dem Maasse erhöht werden würde. Bei der Entstehung des Dibenzylpyridins findet der Eingriff des Aldehydmoleküls daher auffallender Weise nicht bei den α -, sondern den β -Kohlenstoffatomen des Piperidins statt.

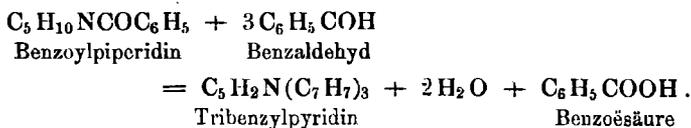
Der Versuch der Oxydation des Dibenzylpyridins zu Carbonsäuren soll jedenfalls noch einmal in grösserem Maasstabe ausgeführt werden, um die Säuren in reinem Zustand zu gewinnen. Ich sehe daher hier davon ab, näheres über die Isolirung der Oxydationsproducte und die Eigenschaften der Benzoylpyridincarbonsäure zu geben.

Tribenzylpyridin, $C_5H_2N(C_7H_7)_3$.

Als bei einem Versuch der Darstellung des Dibenzylpyridins Benzaldehyd in etwas grösserer Menge in Anwendung gebracht worden war, blieb beim Aufnehmen der Reactionsproducte in Aether ein Körper ungelöst, welcher nach der Reinigung durch Krystallisation aus Amylalkohol bei der Analyse für die Formel $C_{26}H_{23}N$ stimmende Zahlen ergab.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{26}N$
C	89.49	89.40 pCt.
H	7.12	6.59 >

Man wird nicht fehlgehen, wenn man ihn als Tribenzylpyridin, $C_5H_2N(CH_2C_6H_5)_3$, auffasst, welches sich nach einem der Entstehung des Dibenzylpyridins analogen Process aus Benzoylpiperidin und Benzaldehyd bilden kann:



¹⁾ Skraup, Wiener Monatsh. 7, 210.

²⁾ Skraup, Wiener Monatsh. 1, 186.

³⁾ v. Gerichten, diese Berichte XIII, 1636.

Ohne Zweifel wird man den Körper in grösserer Menge gewinnen können, wenn man die nöthige Menge Benzaldehyd anwendet.

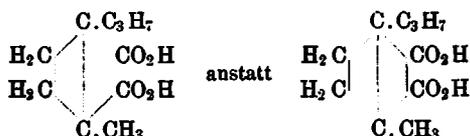
Das Tribenzylpyridin schmilzt bei 278—280°. Es ist in Amylalkohol selbst in der Hitze schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen und Täfelchen. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

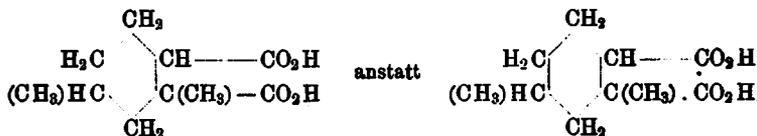
Kiel, im Juli 1892.

Berichtigungen:

Jahrg. XXV, No. 12, S. 2089, Z. 13 v. u. soll es heissen:



Jahrg. XXV, No. 12, S. 2092, Z. 1 v. o. soll es heissen:



Jahrg. XXV, No. 12, S. 2117, Z. 10 v. u. lies: »129°19'« statt 128°19'.

» » » » » 2118, Z. 5 v. o. lies: »0.4344 g« statt 0.3344 g.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Juli 1892, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.