

319. Georg Karau: Ueber ein Tetravinylpyridin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bei der in der vorstehenden Abhandlung von Ladenburg und mir erwähnten Darstellung des γ -Aethyl-Pyridins wurde eine früher nicht beobachtete Fraction zwischen 275—290° erhalten, deren Untersuchung ich hier beschreibe. Beim wiederholten Fractioniren dieses Antheils wurde zwischen 279—284° 32 g Base gewonnen. Die Reindarstellung dieser Base, welche nach dem vorliegenden Analysenmaterial die Zusammensetzung $C_{13}H_{13}N$ besitzt, gelingt mit Hilfe des Platinsalzes, aus dem die Base regenerirt wurde.

Diese ist ein hellgelbes Oel, welches in Wasser wenig löslich ist und bei 276—278° unzersetzt siedet. Das spec. Gewicht wurde zu 1.0515 bei 0° bestimmt.

Die gewonnenen Analysenresultate ergeben die Formel $C_{13}H_{13}N$.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{13}H_{13}N$ |
|----------|----------|----------|--------------------------|
| 1) 84.85 | 2) 85.07 | 3) 85.08 | 85.24 pCt. |
| 7.56 | 7.41 | 7.35 | 7.10 » |
| | Gefunden | | Ber. für $C_{13}H_{13}N$ |
| | N | 8.15 | 7.56 pCt. |

Das Platindoppelsalz krystallisirt in feinen orangegelben, seidenglänzenden Nadelchen, die in Wasser schwer löslich sind und bei 175° schmelzen.

Die Analysen bestätigten die Formel $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

| Ber. für $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
|--|------------|
| C 40.21 | 40.09 pCt. |
| H 3.61 | 3.9 » |
| Pt 25.14 | 25.35 » |

Das Goldsalz fällt als Oel, welches bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus salzsaurer Lösung sich in schönen hellgelben Nadeln, die bei 148° schmelzen, abscheidet.

Die Analysenresultate stimmten auf die Formel $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

| Ber. für $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ | Gefunden |
|---|-----------|
| H 2.67 | 3.03 pCt. |
| C 29.89 | 29.97 » |
| Au 37.66 | 37.65 » |

Das Quecksilbersalz bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus salzsaurer Lösung bis 3 cm lange, weisse, glänzende Nadeln, die bei 146° schmelzen.

Die Analysen bestätigten die Formel $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$.

| Ber. auf $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ | Gefunden |
|---|-----------|
| H 2.86 | 3.22 pCt. |
| C 31.80 | 32.04 » |
| Hg 40.77 | 40.91 » |

Zahlreiche Versuche durch andere Reactionen wie Oxydation, Reduction, Bromaddition etc. einen besseren Einblick in die Constitution der Base zu gewinnen blieben erfolglos.

Da nun die Base vom Pyridin durch Einwirkung von Jodäthyl bei 300° derivirt, so kann unter der Annahme intermediär gebildeten Aethylens ein Tetravinylpyridin $C_5H(C_2H_3)_4N$ vorliegen ¹⁾.

320. Richard Wolfenstein: Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsperoxyd.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. August.)

In neuerer Zeit hat man die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Alkaloide zur Constitutionserforschung der letzteren wiederholt in Anwendung gebracht. Die dabei erhaltenen Verbindungen waren aber indifferenten chemischer Natur und liessen sich ausserdem auf schon bekannte Substanzen in keine Beziehung bringen. Da nun das Piperidin und das Pyridin als Stammsubstanzen der Alkaloïdreihe gelten, untersuchte ich die Reaction des Wasserstoffsperoxyds auf diese Basen, um dadurch zu charakteristischen Atomgruppierungen zu gelangen.

Versetzt man Piperidin mit der doppelten Menge Wasserstoffsperoxyd in dreiprocentiger Lösung, so nimmt dieses Gemenge erst neutrale dann stark saure Reaction an und verliert den Piperidingeuch vollkommen. Beim Eindampfen der Lösung bleibt ein gelblich gefärbter, nach Fettsäuren riechender Syrup zurück.

Zur Isolirung der Reactionsproducte wurde derselbe mit Chloroform behandelt, wodurch etwa ein Drittel der Reactionsmasse in das Extractionsmittel ging. Da aus diesem sauren Syrup krystallisirte Salze auf keine Weise gewonnen werden konnten, so wurde derselbe mit Baryhydratlösung gekocht, wodurch eine Spaltung eintrat, einerseits in Piperidin und Ammoniak, die mit den Wasserdämpfen übergerissen

¹⁾ Diese Berichte XX, 1643.