

| | I. | II. | Gemenge |
|-----------------|--|--|-----------------------------|
| Base | Sdp. 173 ⁰ (uncorr.) | Sdp. 177 ⁰ (uncorr.) | Schmp. 174—178 ⁰ |
| Platinsalz | Trikline Prismen Schmp. 182 ⁰ , ohne Zersetzung | Rechtwinklige Tafeln Schmp. 183 ⁰ , unter lebhafter Zersetzung | Schmp. 180 ⁰ |
| Goldsalz | Schmp. 87 ⁰ | Schmp. 115 ⁰ | Schmp. 69—72 ⁰ |
| Quecksilbersalz | {Tafeln, Schmp. 168 ⁰ Nadeln, » 64 ⁰ | Prismen Schmp. 116 ⁰ | ölig |
| Pikrat | Schwer lösliche Blättchen Schmp. 164 ⁰ | Leicht lösliche Nadeln Schmp. 123 ⁰ | Schmp. 157 ⁰ |

Ich werde nunmehr die beiden Basen einzeln der Oxydation unterwerfen, um zu prüfen, ob die oben beschriebenen, unerwartet entstandenen Säuren aus der neuen Base stammen. Ist dies der Fall, so muss dieselbe ein Trimethylpyridin, und zwar, da das symmetrische schon bekannt ist, ein unsymmetrisches Trimethylpyridin sein. Die Stellung der drei Methylgruppen muss sich aus der näheren Untersuchung jener Oxydationsproducte ergeben, über die ich demnächst berichten werde.

516. Friedrich Auerbach: Ueber eine Pipecolincarbonsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Dezember.)

Nachdem es Ladenburg gelungen war, die Anwendung seiner Reductionsmethode auf die Carbonsäuren des Pyridins auszudehnen, und von ihm¹⁾, Wendler²⁾ und Karau³⁾ die 3 Piperidinmonocarbonsäuren dargestellt worden waren, unternahm ich es, auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg, die beiden aus dem Aldehydcollidin durch Oxydation erhältlichen Säuren, die α' -Methylnicotinsäure und die Isocinchomeronsäure in ihre Hexahydroderivate überzuführen.

α' -Methylnicotinsäure wurde aus Aldehydcollidin nach der von Dürkopf⁴⁾ angegebenen Methode durch langsame Oxydation in der

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 640.

²⁾ Diese Berichte XXV, 2768.

³⁾ Diese Berichte XXV, 2772.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 920: 3432.

Kälte dargestellt und in gelb gefärbten compacten Krystallen vom Schmelzpunkt 206—207° erhalten. Da bei einem Reductionsversuche mit Natrium und absolutem Aethylalkohol auf dem Wasserbade die Ausbeute nur gering war und der grössere Theil der unveränderten Säure als Chlorhydrat zurückgewonnen wurde, ging ich zur Anwendung von absolutem Amylalkohol und höherer Temperatur über. Unter diesen Bedingungen wird die Säure fast quantitativ in α' -Methylnipecotinsäure verwandelt. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten mit Salzsäure zerlegt, vom Chlornatrium abgesaugt, der Amylalkohol durch Destillation im luftverdünnten Raum entfernt und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine bald erstarrende Masse, die in heissem Wasser aufgenommen und durch Ausschütteln mit Aether von den Schmierer befreit wird. In der wässrigen Lösung befindet sich das Chlorhydrat der reducirten Säure, welches zur Isolirung von geringen Mengen nicht hydrirter Säure durch die Nitrosoverbindung geführt wird. Dieselbe fällt beim Zusatz von Natriumnitrit und Salzsäure schon in der Kälte ölig aus, und hinterbleibt, mit Aether aufgenommen, beim Verdunsten des letzteren als schwach gelb gefärbtes Oel, ohne Neigung zum Erstarren; es besitzt den charakteristischen Geruch der Nitrosamine und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction. Chlorwasserstoff regenerirt daraus das Chlorhydrat der Methylnipecotinsäure, welches bei geeigneter Concentration seiner wässrigen Lösungen in weissen Nadeln (Schmp. 221 bis 222°) krystallisirt. Dieselben sind in Wasser, concentrirter Salzsäure, Methyl- oder Aethylalkohol ausserordentlich leicht löslich, in Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und Benzin unlöslich. Aus einer äusserst concentrirten wässrigen Lösung krystallisirte das Salz bei monatelangem Stehen in grossen, durchsichtigen, farblosen Prismen. Aus den Mutterlaugen können durch Kochen mit Thierkohle, vollständiges Eindunsten und Aufstreichen des Rückstandes auf porösen Thon noch grössere Mengen fast reinen Chlorhydrates gewonnen werden. Dasselbe giebt beim Erhitzen kein Krystallwasser ab und hat die Formel $C_5H_9N \cdot (CH_2) \cdot COOH \cdot HCl$.

| Ber. für $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$ | | Gefunden | | | | |
|------------------------------------|-------|----------|-------|------|-------|------|
| C | 46.79 | 46.45 | 46.83 | — | — | pCt. |
| H | 7.82 | 7.82 | 8.15 | — | — | » |
| N | 7.82 | — | — | 8.03 | — | » |
| Cl | 19.75 | — | — | — | 20.16 | » |

Zur Darstellung der freien Säure wurde die wässrige Lösung ihres Chlorhydrates mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd geschüttelt, nach beendigter Umsetzung abfiltrirt, das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und das klare Filtrat bis zur Syrup-

consistenz eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure bildeten sich Krystalle, die, durch Waschen mit einer geeigneten Mischung von Alkohol und Aether von der anhaftenden Mutterlauge befreit, wasserhelle, beiderseitig zugespitzte kleine Prismen darstellten. Dieselben geben beim Erhitzen auf 100° Krystallwasser ab, gleichzeitig aber tritt sehr leicht theilweise Zersetzung ein; die Analysen wurden daher mit vacuumtrockner Substanz ausgeführt:

| Ber. für $C_7H_{13}NO_2 + \frac{1}{2} H_2O$ | | Gefunden | |
|---|-------|----------|-----------|
| H ₂ O | 5.92 | 5.93 | — — pCt. |
| C | 55.23 | — | 55.00 — > |
| H | 9.23 | — | 9.35 — > |
| N | 9.23 | — | — 9.05 > |

Die α' -Methylpiperocotinsäure (α' -Methylhexahydronicotinsäure, α -Piperocolin- β' -carbonsäure) zeigt in beiderseitig geschlossener Capillare den Schmelzpunkt 239°, während im offenen Röhrchen allmähliche Zersetzung eintritt. Sie ist ausserordentlich hygroskopisch, in Wasser Methylalkohol, Aethylalkohol sehr leicht, in anderen organischen Flüssigkeiten nicht löslich; aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Aether ausgefällt. Ihre wässrige Lösung reagirt nur in einigermaassen concentrirtem Zustande deutlich sauer. Sie ist eine sehr schwache Säure, welche Ammoniak beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht festzuhalten vermag. Metallsalze konnten nicht erhalten werden.

Dagegen zeigt sie gleich ihren Homologen basische Eigenschaften. Die Salze, in denen sie als Base fungirt, haben jedoch mit der freien Säure die ausserordentliche Leichtlöslichkeit gemeinsam, so dass sie nur schwer in gut krystallinischem Zustande erhältlich sind.

Das Bromhydrat bildet feine Nadeln, die von Wasser und Alkohol spielend gelöst werden.

Das Platindoppelsalz bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen fast immer als Syrup zurück; nur einmal bildeten sich einige hübsche Krystalle; nach ihrem optischen Verhalten, welches Hr. Prof. Hintze zu prüfen die Güte hatte, gehören dieselben dem asymmetrischen System an. Sie enthalten Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 100—110° entbunden wird, und schmelzen bei 199° unter Zersetzung. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

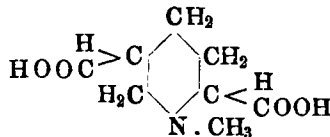
Das Golddoppelsalz erhält man, wenn man das Gemenge der Lösungen der Componenten mit etwas Salzsäure bis zur beginnenden Krystallisation eindampft, in ziemlich compacten Krystallen. Aus salzsäurehaltigem Wasser vorsichtig umkrystallisirt, zeigt es sich

wasserfrei und schmilzt bei 185°, nachdem es schon vorher zusammen-
gesintert ist. Die Analysen bestätigen die Reinheit der Substanz:

| Ber. für $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ | | Gefunden | |
|---|-------|----------|---------|
| Au | 40.82 | 40.78 | — pCt. |
| C | 17.39 | — | 17.99 » |
| H | 2.91 | — | 3.24 » |

Seine neutrale Lösung zersetzt sich schon in der Kälte leicht; beim Kochen mit Wasser findet momentan reichliche Goldabscheidung unter gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung statt. Setzt man das Kochen nach der Entfärbung unter Hinzufügen von neuem Goldchlorid fort, so muss unter der Annahme, dass die Reaction nach der Gleichung verläuft: $(H_6)C_3H_3N(CH_3)COOH \cdot HCl + 2 AuCl_3 = 2 Au + 6 HCl + CO_2 + C_3H_4N(CH_3) \cdot HCl$ die Lösung α -Picolin enthalten. Beim Concentriren des Filtrates tritt jedoch weitergehende Zersetzung ein und es konnte nur eine geringe Menge eines Goldsalzes vom Schmelzpunkt des α -Picolingoldes nachgewiesen werden.

Die Reduction der Isocinchomeronsäure, welche ich ebenfalls in Angriff genommen habe, bietet auch deshalb Interesse, weil dem n -Methylderivat der zu erwartenden Piperidinverbindung diejenige Constitution zukommen muss, welche Merling¹⁾ für die Tropinsäure in Anspruch nimmt:



Doch macht gerade hier die Hydrirung wegen der ausserordentlich geringen Löslichkeit der Isocinchomeronsäure in gewöhnlichem oder Amylalkohol Schwierigkeiten. Bis jetzt wurden nur kleine Mengen eines Chlorhydrates erhalten, das in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 235° krystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3114.