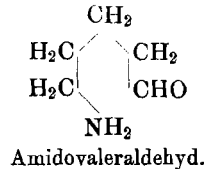
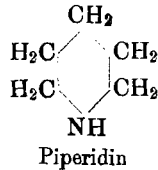


565. Richard Wolfenstein: Oxydation des Piperidins und des  $\alpha$ -Pipicolins mit Wasserstoffsperoxyd. II.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 13. November.)

Aus einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung berechneter Mengen Wasserstoffsperoxyd auf Piperidin der Amidovaleraldehyd entsteht:



Was zunächst seine Reindarstellung betrifft, so habe ich neuerdings dazu seine Eigenschaft, auch aus saurer Lösung mit Aether extrahirt zu werden, erfolgreich benutzt. So habe ich den Aldehyd in demantglänzenden Krystallen erhalten, die bei 39° C. schmelzen und bei 55 mm Druck von 110—111° sieden. Bei der Destillation im Atmosphärenraum zersetzt er sich etwas; auch liegt dabei die stete Gefahr vor, dass er sich unter Wasserabspaltung in das l. c. erwähnte Tetrahydropyridin umsetzt.

Mit Phenylhydrazin bildet der Amidovaleraldehyd ein Hydrazon. Behandelt man ein moleculares Gemenge von Amidovaleraldehyd und Phenylhydrazin mit so viel Essigsäure, als zur Bildung der essigsauren Salze nöthig ist, so scheiden sich aus der syrupdicken Flüssigkeit nach einigen Tagen Krystalle ab, die mit Aetheralkohol gewaschen, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 130° schmelzen und sich bei der Analyse als das essigsaure Hydrazon des Amidovaleraldehyds erwiesen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: N 16.7.

Gef. » » 16.9.

Es ist bemerkenswerth, dass hierbei durch die im Aldehyd befindliche Amidogruppe das Hydrazon zur Bildung eines essigsauren Salzes befähigt wird.

Lässt man auf Piperidin mehr Wasserstoffsperoxyd einwirken, als zur Bildung des Amidovaleraldehyds nöthig ist, so lassen sich aus dem Reactionsproduct ausser der schon erwähnten<sup>1)</sup> Glutarsäure auch flüchtige Fettsäuren in erheblichen Mengen gewinnen, und zwar Ameisensäure und Buttersäure. Diese beiden konnten durch die ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2777.

schiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze in verdünntem Alkohol von einander getrennt werden.

Analyse: Ber. für  $\text{HCO}_2\text{Ba}$ .

Procente: C 10.6, H 0.88, Ba 60.3.

Gef. » » 10.4, » 1.1, » 60.3.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ba}$ .

Procente: C 30.8, H 4.5.

Gef. » » 30.5, » 4.3.

Der Amidoaldehyd, der sich einerseits so leicht bis zu den Fettsäuren oxydiren lässt, kann aber auch durch Reductionsmittel quantitativ wieder in Piperidin zurückverwandelt werden und stellt so in charakteristischer Weise ein Bindeglied zwischen der Fettreihe und Pyridinreihe dar. 2 g salzsaurer Amidovaleraldehyd, in 50 g Wasser gelöst, werden unter allmählichem Hinzufügen von 7 g Zink und der nöthigen Menge Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Wasserdampf übergetrieben, das basische Destillat salzsauer gemacht, eingedampft und das salzsaure Salz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt. Schmp.  $243.5^\circ\text{C}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: C 49.4, H 9.8.

Gef. » » 49.5, » 9.7.

Hierbei will ich bemerken, dass auch das Oxynicotin, dessen sonstige Analogie zum Amidovaleraldehyd schon früher<sup>1)</sup> hervorgehoben wurde, durch dasselbe Reductionsmittel zum Nicotin<sup>2)</sup> reducirt werden kann.

Salpetersäure bildet, mit dem Amidovaleraldehyd in molecularem Verhältnisse zusammengebracht, ein salpetersaures Salz. Im geringsten Ueberschuss aber wirkt die Salpetersäure intensiv oxydirend ein; unter Entwicklung von salpetriger Säure entsteht dabei Bernstein-säure, die aus ihrem Verhalten und aus der Analyse als solche erkannt wurde.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ .

Proc.: C 40.6, H 5.08.

Gef. » » 40.3, » 5.03.

$\alpha$ -Piperidinsulfosäure. — Fügt man zu einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Amidovaleraldehyd (2 g) eine concentrirte filtrirte Lösung von Natriumbisulfid (2 g), so tritt Erwärmung ein, und nach einigen Stunden scheiden sich prismatische Nadeln ab. Diese werden auf der Saugpumpe abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt (1 g).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2777.

<sup>2)</sup> Pinner, Arch. f. Pharm. 1893, 378.

Diese Krystalle haben ihr Reductionsvermögen gänzlich eingebüsst, sind nicht im Stande, die geringste Menge Jodstärkeblau zu entfärben, mit Chlorbaryum geben sie erst nach dem Kochen mit rauchender Salpetersäure einen Baryumsulfatniederschlag. Durch alle diese Reactionen charakterisiren sie sich als eine Sulfosäure, die sich nach der Analyse als Piperidinsulfosäure erwies. In Uebereinstimmung damit bildet sie eine Nitrosoverbindung. Die Säure schmilzt bei 180°.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}NSO_3$ .

Procente: C 36.3, H 6.7, N 8.4, S 19.4.

Gef. » » 36.5, » 6.6, » 8.2, » 19.7.

Versetzt man den freien Amidovaleraldehyd mit Natriumbisulfatlösung, so scheidet sich das in Wasser äusserst leicht lösliche Natriumsalz der Sulfosäure ab.

Oxydation des  $\alpha$ -Pipicolins mit Wasserstoffsperoxyd.

Das hierzu verwandte  $\alpha$ -Pipicolin sott innerhalb eines Grades von 118—119° bei 753 mm und war nach der Ladenburg'schen Reductions-methode aus einem  $\alpha$ -Picolin gewonnen, welches durch fractionirte Destillation und Hindurchführung durch das Quecksilbersalz gereinigt war. Zur Oxydation wurden je 30 g  $\alpha$ -Pipicolin mit 800 g dreiprocentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt; das ist ein Drittel mehr, als zur theoretischen Einführung eines Atoms Sauerstoff in das Piperidinmolekül nöthig ist. Zuerst tritt eine lebhaft Reaction ein, die sich durch Sauerstoffentwicklung äussert. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist das Wasserstoffsperoxyd verbraucht und der Geruch nach Pipicolin fast ganz verschwunden. Durch das Reactionsproduct wird dann ein Dampfstrom geleitet und das alkalische, kräftig reducirende Destillat mit Salzsäure eingedampft. Daraus resultirt ein Syrup, der auch beim längeren Verweilen im Exsiccator nicht krystallisirt. Zur Gewinnung der freien Base aus dem so erhaltenen salzsauren syrupösen Salz wird dasselbe in wenig Wasser aufgenommen, zur theilweisen Abstumpfung der Salzsäure Natronlauge hinzugefügt und mit Aether extrahirt. Durch diese Extraction in saurer Lösung wird die neugebildete schwache Base vom unveränderten  $\alpha$ -Pipicolin quantitativ getrennt. Es wurden 9 g einer Verbindung gewonnen, die bei 60 mm Druck von 116—117° unzersetzt destillirt. Die Analyse des Destillats ergab:

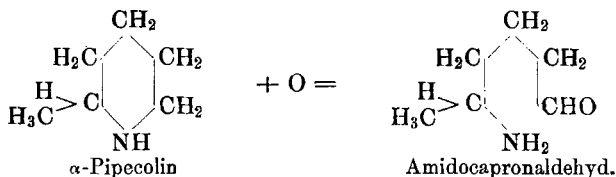
Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}NO$ .

Procente: C 62.6, H 11.3, N 12.1.

Gef. » » 62.9, » 10.9, » 12.4.

Die Base übt dieselben Reductionswirkungen aus, wie der Amidovaleraldehyd, hat einen, demselben ganz ähnlichen Geruch und zeigt in ihrem übrigen Verhalten auch die grösste Analogie mit dem-

selben. Dieser Amidocapronaldehyd ist aus dem  $\alpha$ -Pipicolin durch Ringsprengung in folgender Weise entstanden:



Das salzsaure Salz des Amidocapronaldehyds schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aceton-Alkohol bei 116°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO HCl}$ .

Procente: C 47.5, H 9.2, N 9.2, Cl 23.4.

Gef. » » 47.7, » 9.1, » 9.4, » 23.2.

Dieses salzsaure Salz ist aber im krystallisirten Zustande nur dann zu erhalten, wenn man den reinen Amidoaldehyd mit Salzsäure rasch eindampft, während beim längeren Eindampfen nur ein syrupöses Salz entsteht. Da bei der Gewinnung des salzsauren Amidocapronaldehyds aus dem ursprünglichen Reactionsproduct das Eindampfen, wegen der grossen Wassermenge, stets längere Zeit in Anspruch nahm, so war das salzsaure Salz auch immer syrupös. Nun wurde, in dem Bestreben, aus diesem Syrup doch Krystalle zu erhalten, derselbe auf dem Wasserbade noch längere Zeit erwärmt und mit Alkohol behandelt. Bei einem solchen Versuche schieden sich beim Erkalten auch Krystalle ab; zugleich aber war die reducirende Wirkung der ganzen Masse verschwunden.

Diese Erscheinung liess sich nur durch eine spontane Ringschliessung des Amidocapronaldehyds unter Wasseraustritt erklären.

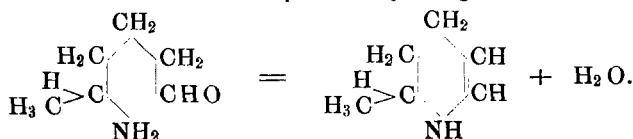
Zur Untersuchung der so entstandenen Base wurde der dunkel gefärbte Krystallbrei mit Wasser aufgenommen, durch Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, mit Aether extrahirt und der getrocknete ätherische Auszug, nach dem Verdunsten des Aethers, der fractionirten Destillation unterworfen. Die Base sott von 118–130°. Da die ersten Antheile noch unverändertes  $\alpha$ -Pipicolin enthalten mussten, wurde nur die von 123–130° übergegangene Portion nochmals destillirt, die jetzt den Siedepunkt 124–127° zeigte.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ .

Procente: C 74.2, H 11.3, N 14.4.

Gef. » » 73.9, » 11.6, » 14.4.

Das so entstandene secundäre Tetrahydro- $\alpha$ -picolin oder  $\alpha$ -Pipicolin leitet sich vom Amidocapronaldehyd folgendermaassen ab:



Diese Ringschliessung, die, wie wir soeben gesehen haben, ohne besonderen äusseren Einfluss vor sich gehen kann, lässt sich aber jederzeit bewirken, wenn man den trockenen Amidocapronaldehyd mit festem Kali über freier Flamme destillirt. Es tritt dabei eine Reaction ein, die sich durch Aufwallen der Flüssigkeit und weiteres Ueberdestilliren der Base auch ohne weitere Erwärmung äussert. Zur quantitativen Umwandlung in das Tetrahydropicolin muss der Amidocapronaldehyd noch zweimal über Kali destillirt werden. Die Base siedet dann von 123.5—125.5° C. bei 750 mm. Sie steht in ihrem Geruche zwischen dem  $\alpha$ -Picolin und  $\alpha$ -Pipecolin.

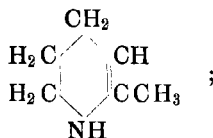
Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}N$ .

Procente: C 74.2, H 11.3.

Gef. » » 74.1, » 11.7.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 204° und krystallisirt in weissen Nadeln; das Pikrinsalz fällt ölig aus.

Ein Tetrahydropicolin secundärer Natur hat bereits Ladenburg<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -Pipecolin dargestellt, während Lipp<sup>2)</sup> zu einem solchen durch Behandlung von Brombutylenmethylketon mit Ammoniak gelangte. Das Lipp'sche Pipecolein unterscheidet sich von den beiden anderen durch seinen hohen Siedepunkt. Das hier neu erwähnte Pipecolein ist im Geruch milder, wie das Lipp'sche, auch sind die Eigenschaften der oben angegebenen Salze von denjenigen der Lipp'schen Base verschieden. Diese Unterschiede finden ihre Begründung in der verschiedenen Structurformel der beiden Pipecoleine. Nach seiner Bildungsweise kommt dem Lipp'schen Pipecolein folgende Formel zu:



der Ort der doppelten Bindung ist aber ein anderer, wie bei dem hier besprochenen Pipecolein. Mit diesem letzteren ist wohl auch das Ladenburg'sche, seinem Siedepunkte nach, identisch.

Aus dem ursprünglichen Reactionsproduct bleibt nach dem Abdestilliren des Amidocapronaldehyds ein dunkel gefärbter, äusserst hygroskopischer Rückstand von schwach saurer Reaction. Die verschiedensten Bemühungen, daraus analysenfähige Körper zu bekommen, misslingen; nur durch Chloroform konnte ein Syrup entzogen werden, aus dem sich allmählich Krystalle abschieden, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aceton bei 103.5° C. schmelzen, in sternförmig gruppirtten Nadelchen erscheinen und sauer reagiren.

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte 20, 1645.

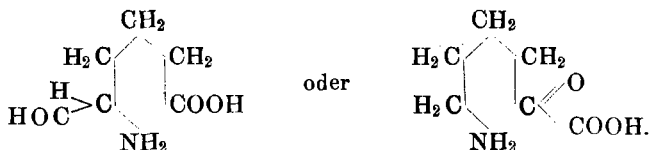
<sup>2)</sup> Lipp, diese Berichte, 25, 2190.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}NO_3$ .

Procente: C 49.6, H 7.5, N 9.6.

Gef. » » 49.7, 49.7, » 7.2, 7.3, » 9.9.

Diese, nur in geringer Menge auftretende Säure ist als Aldehyd- oder Ketosäure zu betrachten:



Behandelt man das  $\alpha$ -Pipecolin mit mehr Wasserstoffsperoxyd, als zur Bildung des Amidocapronaldehyds benöthigt wird, so wird dieser leicht weiter oxydirt. Das ist auch der Grund, weshalb die mannigfachen Versuche, eine bessere Ausbeute am Amidoaldehyd zu erhalten, nur einen geringen Erfolg hatten, da die Sprengung des Pipecolinringes durch Wasserstoffsperoxyd schwieriger vor sich geht, als die Weiteroxydierung des gebildeten Aldehyds. Bei genügend langer Einwirkungsdauer nimmt das Reactionsproduct stark saure Eigenschaften an und es sind dann in reichlicher Menge stickstofffreie Säuren entstanden. So lassen sich aus dem mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Einwirkungsproduct des Wasserstoffsperoxyds auf Pipecolin Ameisensäure und Essigsäure übertreiben. Die sauren Destillate werden an Barythydrat gebunden, die wässrige Lösung eingeengt und die Baryumsalze durch Alkohol gefällt. Dieses Baryum-salz charakterisirt sich als ein Gemenge von essigsäurem und ameisen-säurem Baryum; es hat einerseits stark reducirende Eigenschaften, andererseits bildet es mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure den Essigäther, etc.

Analyse: Ber. für  $HCOO$ ba.

Procente: Ba 60.3,

Ber. für  $C_2H_3O_2$ ba.

Procente: Ba 53.7,

Gef. » » 55.9.

Der Destillationsrückstand dieser flüchtigen Säuren wurde mit Barythydrat von freier Schwefelsäure befreit und das Filtrat vom Baryumsulfat auf dem Wasserbade eingeengt. Es hinterblieb ein Syrup, aus dem sich allmählich Krystalle abschieden, die zur Reinigung auf Thon gestrichen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt bei  $182^{\circ}$  schmolzen und sich als Bernsteinsäure erwiesen.

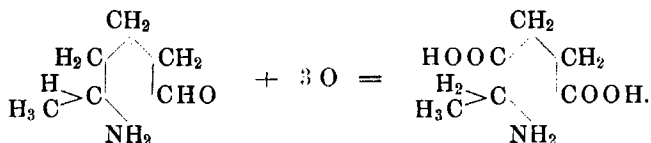
Analyse: Ber. für  $C_4H_6O_4$ .

Procente: C 40.6, H 5.1,

Gef. » » 40.59, » 5.08.

Beim  $\alpha$ -Pipecolin war es also nicht möglich, eine noch alle sechs Kohlenstoffatome enthaltende Säure, entsprechend der Bildung

der Glutarsäure aus dem Piperidin, zu erhalten. Das Vorhandensein der Essigsäure, die unter den Oxydationsproducten des Piperidins hinwiederum nicht bemerkt wurde, lässt vielmehr darauf schliessen, dass der Amidocapronaldehyd durch Wasserstoffsperoxyd eine Spaltung im folgenden Sinne erfährt:



$\alpha$ -Picolin zeigt sich gegen Wasserstoffsperoxydeinwirkung viel widerstandsfähiger, wie das  $\alpha$ -Pipicolin. Selbst bei langer Einwirkungsdauer bleibt es zum Haupttheil unverändert, nur ein kleiner Theil wird zur Ameisensäure oxydirt.

Vorversuche, die mit dem Coniin und  $\beta$ -Pipicolin gemacht wurden, stellten eine ähnlich leichte Aufspaltbarkeit der Ringe fest, wie beim  $\alpha$ -Pipicolin.

Wir sehen also, dass die Amidoaldehyde, von denen mehrere auch von E. Fischer<sup>1)</sup> auf anderem Wege erhalten wurden, die wahren Bindeglieder zwischen der Fettreihe und den stickstoffhaltigen Ringen, im Speciellen hier mit dem Piperidinring, sind und durch einfache Eingriffe sich in charakteristische Glieder dieser beiden Körperklassen umsetzen lassen. Der Piperidinring ist schon wiederholt durch Oxydationsmittel aufgespalten worden, es ist aber hier ganz besonders auffallend, mit welcher Leichtigkeit das Piperidin durch Einwirkung von dreiprocentigem Wasserstoffsperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in einfache Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure zerfällt und dadurch seinen nahen Zusammenhang zu diesen documentirt. Hierfür spricht aber nicht allein diese Abbaumethode, sondern auch die Synthese von Pyridinderivaten, die im Allgemeinen auf der Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde, Ketone oder Ketosäuren beruht<sup>2)</sup>. In noch hellerem Lichte erscheinen diese Beziehungen durch Arbeiten von Schotten<sup>3)</sup>, Bunzel<sup>4)</sup>, Aschan<sup>5)</sup> und besonders von Gabriel<sup>6)</sup>, aus denen der ausser-

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 26, 92 und 464.

<sup>2)</sup> Ador und Baeyer, Ann. d. Chem. 155, 294; Pechmann und Stockes, diese Berichte, 19, 2694; Hantzsch, Ann. d. Chem. 215, 1; Pechmann und Welsh, diese Berichte, 17, 2389; Hofmann und Behrmann, diese Berichte, 17, 2681; Ost. J. pr. 29, 65; Guthzeit und Dressel, diese Berichte 22, 1413.

<sup>3)</sup> Schotten, diese Berichte 21, 2241.

<sup>4)</sup> Bunzel, diese Berichte 22, 1053.

<sup>5)</sup> Aschan, diese Berichte 24, 2445.

<sup>6)</sup> Gabriel, diese Berichte 23, 1769.

ordentlich einfache Uebergang der Amidofettsäuren zu Pyridinderivaten hervorgeht. Wir sind gewöhnt, das Piperidin als den Repräsentanten einer besonders scharf abgeschlossenen Körperklasse anzusehen, hier erscheint es uns aber nur als ein ringförmig constituirtes, durch ein Stickstoffatom geschlossenes Derivat der Fettsäure. Von diesem Gesichtspunkt aus lässt sich auch die Bildung des Pyridinringes in den Alkaloiden auf einfache und natürliche Weise verstehen.

### 566. F. Kohlrausch: Noch einige Beobachtungen über Glas und Wasser.

(Eingegangen am 12. December.)

#### 1. Analyse von Glassubstanz, die in kaltem Wasser gelöst ist.

Eine solche scheint für eigentliche Gläser niemals ausgeführt worden zu sein. Die beiden folgenden Beispiele beziehen sich auf Gläser für chemischen Gebrauch mit extrem grossem bezw. kleinem Gehaltsverhältniss von Alkali zu Kieselsäure.

Aus dem elektrischen Leitvermögen der Lösung, nämlich sowohl aus dem Verhältniss desselben zu der gelösten Menge wie aus dem Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen, ergab sich als wahrscheinlich, dass aus einem Glase, welches ungewöhnlich reich an Kieselsäure ist, von der letzteren relativ ausserordentlich viel gelöst wird<sup>1)</sup>, während bei anderen Gläsern, wenn auch keineswegs ausschliesslich, doch relativ viel Alkali in Lösung geht.

Um dies direct zu entscheiden, wurden Glaspulver etwa eine Woche lang mit kaltem Wasser ausgelaugt, dann zum Absitzen ruhig in kohlenstoffreier Umgebung hingestellt. Hr. Schirmacher analysirte die Lösungen.

Sehr lösliches alkalireiches Flaschenglas (No. 5 meiner früheren Mittheilung<sup>2)</sup>). 9 g waren mit 250 g Wasser behandelt worden. 220 g der abgossenen klaren Lösung gaben 124 mg Trockensubstanz, der Gehalt der Lösung betrug also  $c = 560 \text{ mg/l}$ . Das elektrische Leitvermögen der Lösung ( $Hg = 10^{10}$ ) war bei  $18^\circ \text{ k} = 1650$ , also ist  $c/k = 0.34$ . Hieraus kann man schliessen, dass ein beträchtlicher Ueberschuss von Alkali gegen Kieselsäure zu erwarten ist. Die (mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ausgeführte) Analyse ergab im Gelösten:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3562; Wied. Ann. 44, 614.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 44, 577.