

268. C. Paal und C. Demeler: Ueber $\alpha\alpha'$ -Diphenyl-Pyridin
und -Piperidin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

In der ersten Mittheilung des Einen von uns wurde gezeigt¹⁾, dass das von C. Paal u. C. Strasser²⁾ aus Diphenacylmalon- und -essigsäure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak und nachfolgende Kohlensäureabspaltung dargestellte $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin mit der später von M. Scholtz³⁾ aus dem Oxim des Cinnamylenacetophenons erhaltenen Base identisch sei. Die Identität ergab sich aus der vollkommenen Uebereinstimmung der Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften der nach beiden Methoden dargestellten Basen, ihrer Gold- und Platin-Doppelsalze und des Pikrates. Wenn auch schon auf Grund der drei Bildungsweisen nach den Methoden von Paal u. Strasser (l. c.), Doebner u. Kuntze⁴⁾ und M. Scholtz (l. c.) über die Constitution der Base kaum ein Zweifel herrschen konnte, so schien es uns doch wünschenswerth, die Structur des Diphenylpyridins durch Ueberführung in ein bekanntes Pyridinderivat mit vollständiger Sicherheit festzustellen. Die schon von Paal u. Strasser bei der Diphenylpyridincarbonsäure, von M. Scholtz beim Diphenylpyridin versuchte Oxydation mittels Chromsäure scheiterte an der grossen Beständigkeit der genannten Verbindungen. Kaliumpermanganat bewirkt dagegen nach den Angaben von Scholtz (l. c.) einen zu weit gehenden Zerfall des Diphenylpyridins. Da erfahrungsgemäss aromatische Amine durch Oxydationsmittel viel leichter angegriffen werden, als die ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, so versuchten wir das Diphenylpyridin in eine Diamidoverbindung überzuführen. Bei der schwierigen Nitrirbarkeit des Pyridinringes war schon a priori zu erwarten, dass im Falle des Gelingens der Nitrirung die Nitrogruppen in einen oder beide Phenylreste eintreten würden. Diese Annahme fanden wir auch bestätigt. Durch Einwirkung conc. Salpetersäure auf die Base entstanden zwei isomere Dinitroverbindungen, von denen die in grösserer Menge entstehende, höher schmelzende näher untersucht wurde. Es gelang leicht, diese Substanz durch Reduction in Diamido- $\alpha\alpha'$ -diphenylpyridin überzuführen, das bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali ziemlich glatt Dipicolinsäure ($\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure) lieferte. Damit ist die Constitution des nach verschiedenen synthe-

1) Diese Berichte 29, 798.

2) Diese Berichte 20, 2756.

3) Diese Berichte 28, 1726.

4) Ann. d. Chem. 249, 121, 252, 349.

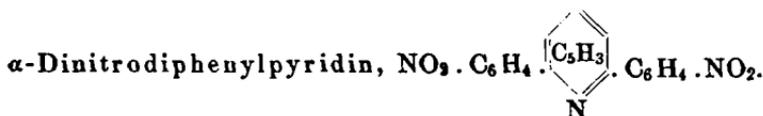
tischen Methoden darstellbaren $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridins mit vollkommener Sicherheit festgestellt.

In der Eingangs erwähnten ersten Mittheilung des Einen von uns wurde auch angegeben, dass das bisher nur in flüssiger Form bekannte $\alpha\alpha'$ -Diphenylpiperidin nun auch krystallisirt erhalten wurde. Einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Dr. Scholtz zu Folge hat er dasselbe krystallisirte Diphenylpiperidin durch Reduction des aus Cinnamylacetophenonoxim dargestellten Diphenylpyridins erhalten.

Da nach unseren Versuchen die Ausbeute an krystallisirter Base mit zunehmender Reinheit des Ausgangsmaterials steigt und ferner aus dem Chlorhydrat des flüssigen Diphenylpiperidins nach erfolgtem Umkrystallisiren ebenfalls leicht die feste Piperidinbase erhalten werden kann, so ist die Ursache des Flüssigbleibens mancher nicht weiter gereinigter Präparate auf die Beimischung geringer Verunreinigungen zurückzuführen.

Nitrirung des Diphenylpyridins.

Die Nitrirung der Base vollzieht sich ziemlich schwierig und nimmt längere Zeit in Anspruch. Wir versuchten anfänglich durch Eintragen von fein gepulvertem Salpeter in die concentrirte schwefelsaure Lösung der Base zu einer Nitroverbindung zu gelangen. Dabei wurde jedoch stets, selbst wenn längere Zeit erwärmt wurde, ein schwer trennbares Gemisch von unveränderter und nitrirter Base erhalten. Besseren Erfolg hatten wir, als das Pyridinderivat mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt wurde. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich amorphe, gelbe Flocken ab, die keine unveränderte Base mehr enthielten. Die Fällung (Schmp. 150—220°) erwies sich als ein Gemisch zweier Nitroverbindungen, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit durch wiederholte Krystallisation aus Essigsäure und Behandlung mit Alkohol-Aether in reiner Form gewonnen werden konnten. Die Verbindungen sind isomer und besitzen die Zusammensetzung eines Dinitrodiphenylpyridins. Da die Stellung der eingetretenen Nitrogruppen unbekannt ist, so bezeichnen wir behufs Unterscheidung, das in grösserer Ausbeute entstehende, höher schmelzende Isomere als α -, das andere als β -Verbindung. Erstere wurde durch Reduction in das entsprechende Diamidodiphenylpyridin verwandelt und dieses mit Kaliumpermanganat zu Dipicolinsäure oxydirt. Aus dem leichten Uebergang der Diamidobase in die Pyridindicarbonsäure, ohne dass hierbei als Zwischenproduct eine monophenylirte Pyridincarbonsäure auftritt, lässt sich der Schluss ziehen, dass in der Base die beiden Amingruppen und dementsprechend auch die Nitroreste auf beide Phenylkerne vertheilt sind.



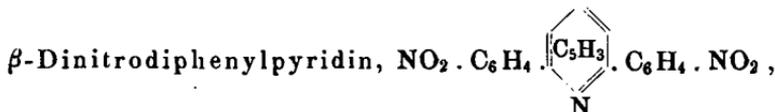
Nach Behandlung des Gemisches der beiden Nitrokörper mit wenig warmem Alkohol und Aether hinterbleibt ein schwer löslicher Rückstand, welcher fast ausschliesslich aus der α -Verbindung besteht, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigsäure gereinigt und so in Form eines hellgelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Pulvers erhalten wird, welches nicht ganz scharf bei 210—220° schmilzt.

Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders in der Kälte schwer löslich und besitzt kaum mehr basische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 13.08.

Gef. » » 13.21.

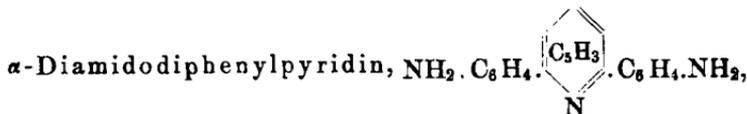


geht, wie erwähnt, beim Digeriren des Gemisches der beiden Isomeren in die alkoholisch-ätherische Lösung über. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine dunkelgelbe, krystallinische Masse, welche neben der β -Verbindung auch noch etwas von dem schwer löslichen Isomeren enthält. Kocht man den Rückstand mit wenig verdünntem Alkohol aus, so geht fast nur die β -Verbindung in Lösung und wird nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren in gelben, bei 110—111° schmelzenden, aus kurzen Nadeln zusammengesetzten Körnern oder Wärrchen erhalten, die sich leicht in Eisessig, Benzol und Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 13.09.

Gef. » » 13.08.



entsteht durch Reduction des in siedendem Alkohol suspendirten α -Dinitrokörpers mittels Zinn und Salzsäure. Die fast farblose Lösung wurde mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreit und eingeengt.

Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat (s. u.) der neuen Base aus. Sie wird durch Natronlauge aus der wässrigen Lösung des Salzes ölig ausgeschieden und mit Aether extrahirt. Nach dem

Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Die festgewordene Substanz wurde in wenig heissem Wasser gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt und diese durch Zusatz einiger Tropfen Aether wieder beseitigt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Base in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 75—76° aus, die sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren lösen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_3$.

Procente: N 16.09.

Gef. » » 15.86.

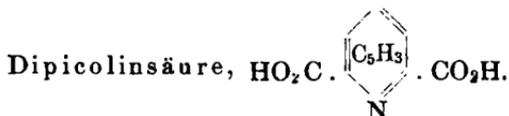
Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}N_3 \cdot 3HCl$, wurde, wie schon erwänt, durch Reduction der Dinitroverbindung und auch aus der freien Base mittels alkoholischer Salzsäure dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser, von dem es reichlich gelöst wird, in weissen, aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzten, kugeligen Gebilden, die sich sehr schwer in heissem absolutem Alkohol lösen und dadurch leicht von färbenden Verunreinigungen befreit werden können. Das reine, in fester Form ganz weisse Salz schmilzt unter Zersetzung bei 300° und löst sich in Wasser mit gelber Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_2 \cdot 3HCl$.

Procente: N 11.33, HCl 29.55,

Gef. » » 10.96, » 29.42,

Das Diamidodiphenylpyridin bildet ein unbeständiges Platin-doppelsalz, welches auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates in gelben Flocken ausfällt. Der Niederschlag erwies sich als sehr schwer löslich in Alkohol. Beim Versuche, ihn aus diesem Lösungsmittel umzukrystallisiren, trat vollständige Zersetzung ein. Auch wenn das Doppelsalz ohne Anwendung von Wärme auf porösem Thon zu trocknen versucht wird, verharzt es in kurzer Zeit. Als noch leichter zersetzlich erwies sich das Golddoppelsalz, das sich beim Vermischen der Componenten in wässriger Lösung in käsigen, gelben Flocken ausscheidet, die sich rasch unter Verharzung dunkel färben.



Zur Oxydation wurde entweder die freie Diamidobase oder ihr Chlorhydrat in mit Kalilauge versetztem, heissem Wasser durch Schütteln fein vertheilt und 2procentige Kaliumpermanganatlösung in kleinen Antheilen eingetragen, bis die Flüssigkeit längere Zeit roth gefärbt bleibt. Nach Zerstörung des unangegriffenen Permanganats mit Alkohol wurde vom Braunstein abfiltrirt, eingeengt, die Lösung mit verdünnter Salpetersäure genau neutralisirt und Silbernitrat hinzu-

gegeben. Es fiel ein weisser, schleimiger Niederschlag von dipicolinsaurem Silber aus, welcher nach gutem Auswaschen mit heissem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten, heissen, wässrigen Lösung schied sich bei geeigneter Concentration die freie Dipicolinsäure während des Erkaltes in weissen, krystallinischen Krusten ab. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wurde sie bei langsamer Ausscheidung in weissen Nadelchen erhalten. Die Säure schmolz, den Angaben Ladenburg's¹⁾ entsprechend, bei 226—227° unter Dunkel-färbung. Die wässrige Lösung gab auf Zusatz von Eisenvitriol die charakteristische, intensiv rothgelbe Farbenreaction.

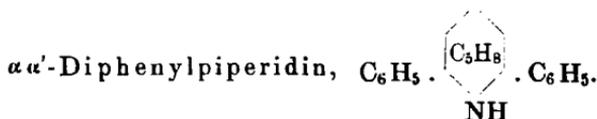
Das Silbersalz, $C_5H_3N(CO_2Ag)_2$, wurde, wie schon erwähnt, in Form eines weissen Niederschlages von schleimiger Beschaffenheit erhalten, der durch Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt und bei Lichtabschluss getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_7H_3NO_4Ag_2$.

Procente: Ag 56.69.

Gef. » » 56.11.

Versetzt man die verdünnte, wässrige Lösung der freien Dipicolinsäure mit essigsurem Kupfer, so fällt nach kurzer Zeit das blaugrüne, mikrokrySTALLINISCHE, dipicolinsäure Kupfer aus (Ladenburg, loc. cit.).



Wird möglichst reines Diphenylpyridin mit metallischem Natrium in Alkohol reducirt, so erstarrt das zuerst ölige Reductionsproduct in kurzer Zeit mehr oder minder vollständig zu einer aus grossen, wasserhellen Tafeln zusammengesetzten Krystallmasse. Auch aus den flüssig gebliebenen Antheilen lässt sich, wie schon erwähnt, durch Ueberführung derselben in das Chlorhydrat und Umkrystallisiren desselben das krystallisirte Diphenylpiperidin gewinnen. Schliesslich haben wir die feste Base auch aus der von Paal und Strasser (loc. cit.) durch Synthese erhaltenen Diphenylpiperidincarbon-säure durch Erhitzen mit gebranntem Kalk dargestellt. Das ölige Destillat ist durch amorphe, färbende Producte verunreinigt und wird von diesen durch Ueberführung in das salzsaure Salz, Behandlung mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren befreit. Aus dem Chlorhydrat gewannen wir das freie Diphenylpiperidin in farblosen, bei 69° schmelzenden Tafeln.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 32.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}N$.

Procente: C 86.07, H 8.02.

Gef. » » 86.01, » 8.10.

Das Chlorhydrat der flüssigen Base schmilzt, wie schon angegeben, bei 296° . Durch öfteres Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf $315-316^{\circ}$, bei welcher Temperatur auch das aus der krystallisirten Base bereitete Salz schmilzt.

Platinsalz, $(C_{17}H_{19}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Setzt man zur concentrirten, warmen, wässrigen Lösung des Chlorhydrates Platinchlorid, so scheidet sich das Doppelsalz als orange gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Aether erhielten wir die Substanz in orangerothen, zu Drusen vereinigten Nadeln, welche bei $206-207^{\circ}$ schmelzen, Krystallwasser enthalten und beim Liegen an der Luft verwittern.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{40}N_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$.

Procente: H_2O 3.91, Pt 21.19.

Gef. » » 4.06, » 20.73.

Das Golddoppelsalz, $C_{17}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, wurde wie die vorstehende Verbindung dargestellt. Es scheidet sich als amorpher gelber Niederschlag ab, der rasch krystallinische Form annimmt und aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 202° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die sich als frei von Krystallwasser erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}NAuCl_4$.

Procente: Au 34.09.

Gef. » » 34.11

Beide Doppelsalze wurden aus den Chlorhydraten der flüssigen wie auch der krystallisirten Base dargestellt und aus beiden Salzen identische Gold- und Platin-Doppelsalze erhalten.

269. R. Stoermer und Fr. Prall: Ueber disubstituirte Amidoacetale und die Darstellung einiger homologer Betaïne und Choline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Von tertiären Acetalbasen ist bisher nur das Triacetalamin¹⁾, das Benzalacetalamin²⁾ und das Piperidoacetal³⁾ beschrieben worden. Wir haben einige neue Körper dieser Klasse dargestellt, theils aus secundären Aminen und Chloracetal, theils aus Alkylammoniumhydroxyden dieser neuen Substanzen nach der A. W. Hofmann'schen Reaction.

¹⁾ Wohl, diese Ber. 21, 616. ²⁾ E. Fischer, diese Ber. 26, 467.

³⁾ R. Stoermer und Burkert, diese Ber. 27, 2016 u. 28, 1247.