

51. A. Ladenburg: Ueber das α -Aethylpiperidin und sein Methylderivat.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Wie in der vorhergehenden Mittheilung ausgeführt wurde, hatte ich geglaubt, durch Reduction der von Lipp dargestellten und von ihm Methyl- α -Vinylpiperidin genannten Base, die jetzt als Methyl- α - β -Aethylenpiperidin erkannt wurde, das Methyl- α -Aethylpiperidin und daraus durch Entmethylierung das α -Aethylpiperidin zu erhalten.

Nun sind diese beiden Basen allerdings früher von mir beschrieben worden¹⁾, doch waren sie damals nicht aus chemisch reinem α -Aethylpyridin dargestellt worden, sodass die früheren Angaben einer Controlle bedurften.

Ich habe daher jetzt wieder nach der früher schon beschriebenen Methode α -Aethylpyridin dargestellt und dies von dem gleichzeitig entstehenden γ -Aethylpyridin zunächst durch vielfache Fractionirung gereinigt. Der bei 146—152° siedende Theil wurde dann in Quecksilbersalz verwandelt und dieses durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt. Schliesslich erhält man ein nicht scharf bei 105° schmelzendes Salz, aus dem das bei 147—150° siedende α -Aethylpyridin abgeschieden wurde²⁾.

Diese Base wurde durch Natrium und Alkohol reducirt. Zur Reinigung wurde das Chlorhydrat stark gepresst, dann in wenig Alkohol gelöst und durch Aether gefällt. Die daraus abgeschiedene Base sott von 141—143° und hatte ein spec. Gewicht von 0.8666 bei 0°. (Früher war der Sdp. 142—145° und das spec. Gewicht zu 0.8674 angegeben worden.)

Das Chlorhydrat wurde aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirt und so in ganz weissen feinen Prismen erhalten, die bei 178—181° schmelzen.

Der Schmelzpunkt des Platinsalzes, den ich früher zu 178° angegeben hatte, wurde jetzt zu 189° gefunden. Der Zersetzungspunkt liegt bei 191°.

Das Goldsalz, das früher überhaupt nicht im krystallinischen Zustande dargestellt werden konnte, wurde jetzt als krystallinischer Niederschlag beim Zusammenbringen der concentrirten Lösungen erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt, erhält man schöne gelbe Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 129—130° schmelzen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 72.

²⁾ Diese Methode ist offenbar nicht so gut, wie die früher angegebene, bei welcher das Goldsalz getrennt wurde.

Die Goldbestimmung ergab:

Ber. Au 43.36. Gef. Au 43.10.

Die Methylierung der Base geschah durch Erwärmung der wässrigen Lösung, der etwas Alkohol zugesetzt wurde, mit der 8-fachen Menge methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade. Nach dem Verschwinden der alkalischen Reaction wurde angesäuert und der Alkohol abdestillirt, dann aus alkalischer Lösung die Base mit Wasserdampf übergetrieben, diese in das Chlorhydrat verwandelt und dann mit NaNO_2 erwärmt. Das ausgeschiedene Nitrosamin wurde durch Aether aus saurer Lösung entfernt und aus dem Rückstand die Base abermals mit Wasserdampf destillirt; diese wurde über Kali getrocknet und destillirt.

Sie siedet bei $150-151.5^\circ$ (früher $147-151^\circ$), das spec. Gewicht bei 0° ist 0.8515 (früher 0.8495). Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln, ist aber etwas zerfließlich.

Das Platinsalz habe ich nicht krystallisirt erhalten.

Das Goldsalz, das früher nicht untersucht wurde, ist schwer löslich und fällt als amorphes Pulver, das sich aber bald in undeutliche Krystalle verwandelt. Beim Umkrystallisiren erhält man kleine Körner, die sich bei näherer optischer Untersuchung als gut ausgebildete monokline Krystalle ergeben, die bei $122-123^\circ$ schmelzen.

Die Goldbestimmung ergab:

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. 42.06. Gef. 42.22.

Auch das Quecksilbersalz ist schwer löslich und krystallisirt in kleinen, würfel-ähnlichen, rhomboëdrischen Krystallen.

52. A. Ladenburg: Ueber das *N*-Methylpipercolin.

(Eingegangen am 16. Februar.)

So lange ich noch der Meinung war, dass die Verschiedenheit der von Lipp dargestellten Alkine mit den von mir gewonnenen auf Stereoisomerie beruhe (vergl. die vorhergehende Mittheilung über Isomerieen in der Piperidinreihe), musste ich erwarten, ähnliche Isomeriefälle auch bei anderen Körpern der Piperidinreihe zu finden. Da ich nun bei einer Darstellung des *N*-Methylpipercolins nach meiner Methode, d. h. durch Reduction des Picolins und Methylierung mittels methylschwefelsaurem Kalium, wobei die nicht methylierte Base als Nitrosamin entfernt wird, eine Base erhalten hatte, die in ihren Eigenschaften nicht unwesentlich abwich von den Angaben Lipp's, der diese Base aus Acetobutylalkohol und Methylamin und darauf folgende