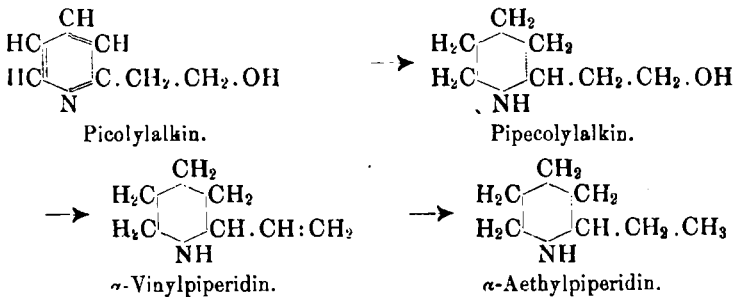


585. A. Lipp. Ueber eine neue Bildungsweise des α -Aethylpiperidins und über seine Eigenschaften.

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Wird nach Ladenburg¹⁾ Pyridin mit Aethyljodid einige Zeit auf 320° erhitzt, so entstehen neben einander die jodwasserstoffsauren Salze von α - und γ -Aethylpyridin. Die daraus freigemachten Basen wurden zunächst durch fractionirte Destillation und hierauf mittels der Goldsalze getrennt und in alkoholischer Lösung mit Natrium der Reduction unterworfen. Auf diese Weise gelangte Ladenburg zum α - und γ -Aethylpiperidin. Später²⁾ stellte er das α -Aethylpiperidin nochmals auf gleichem Wege in reinerem Zustande dar. Ferner erhielt er es durch Reduction des Vinylpyridins³⁾. Auch das *N*-Methyl- α -äthylpiperidin stellte er bei dieser Gelegenheit dar.

Vor einigen Jahren machte ich⁴⁾ die Beobachtung, dass bei der Reduction des Picolylalkins, des Einwirkungsproductes von Formaldehyd auf Picolin, in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium neben Pipecolylalkin, wie auch Ladenburg⁵⁾ schon andeutete, eine leichter flüchtige Base entstehe. Dieselbe hatte die Zusammensetzung des Aethylpiperidins. Man könnte im Voraus erwarten, dass das bei diesem Process sich bildende Natriumalkoholat bei der eingehaltenen höheren Temperatur wasserabspaltend wirke, und dass entweder α -Vinylpiperidin oder α -Aethylpiperidin entstehe, wie es folgende Schemata veranschaulichen:



Auch das Picolylalkin könnte unter dem Einfluss des Natriumäthylats Wasser verlieren und zunächst Vinylpyridin liefern, das dann gleichfalls durch Natrium und Alkohol in Aethylpiperidin hätte verwandelt werden können. Die bei der Analyse der gewonnenen Base erhaltenen Zahlen schlossen die Bildung von Vinylpiperidin aus; die-

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 13.

²⁾ Diese Berichte 31, 290.

³⁾ Ann. d. Chem. 301, 128.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 294, 135.

⁵⁾ Diese Berichte 22, 2583 (b).

Alkohol abdestillirt, so gehen mit den Alkoholdämpfen leicht flüchtige Basen über. Die alkoholischen Destillate wurden mit Salzsäure angesäuert und abgedampft, aus dem Rückstand mit Aetzkali die Basen freigemacht und nach dem Trocknen mit Aetzkali wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen.

Die weitaus grösste Menge bildet das Aethylpiperidin. Es siedet bei 142—143° unter 719 mm Barom. (Quecksilberfaden ganz im Dampf), und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, piperidinähnlichem Geruche dar. Sein spezifisches Gewicht bei 0°, auf Wasser von 0° bezogen, beträgt 0.8651 g. In Wasser löst es sich in etwa dem 20-fachen Volumen; bei Handwärme trübt sich die gesättigte Lösung. In schwefelsaurer Lösung entfärbt die Base schwache Permanganatfärbung bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa 1/2-stündiger Einwirkung. Sie bildet mit Salzsäure weisse Nebel und wirkt kräftig auf Curcumapapier. Ihr Verhalten ist das einer secundären Base; sie liefert ein Nitrosamin und ein Benzolsulfamin, lässt sich methylieren und in ein Jod- und Chlor-Methylat überführen. Wie zu erwarten, ist sie inactiv.

Salzsaures Salz, $C_7H_{14}NH.HCl$. Verdunstet seine wässrige Lösung an der Luft, so bilden sich flache, durchsichtige Prismen bis Nadeln, die luftbeständig sind. Getrocknet, schmilzt es bei 181—182°; beim erstmaligen Schmelzen sintert es schon vorher zusammen, welche Erscheinung sich bei wiederholtem Schmelzen nicht mehr zeigt.

Platinsalz, $(C_7H_{14}NH.HCl)_2PtCl_4$. Setzt man zu der ziemlich concentrirten, heissen Lösung des salzsauren α -Aethylpiperidins die entsprechende Menge von Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten orangerothe, nadel- bis prismen-förmige Krystalle ab. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem bedeutend leichter löslich; in 96-procentigem Alkohol löst es sich in der Kälte sehr schwer, etwas leichter in der Hitze. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung bilden sich lebhaft glänzende, schief abgeschnittene, verwachsene Prismen. Es schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 208—210°. Ein Platinsalz von dem gleichen Verhalten wurde auch aus der Base gewonnen, die ich aus dem Benzolsulfonäthylpiperidin abschied. Ladenburg giebt den Schmelzpunkt des Chloroplatinats vom α -Aethylpiperidin bei 180°, früher bei 178° an.

Goldsalz, $C_7H_{14}NH.HCl.AuCl_3$. Dasselbe bildet gelbe, nadel-förmige bis prismatische Krystalle, die meistens kreuzförmig verwachsen sind. Es ist schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich. Bei 129—130° schmilzt es und bei 155—160° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Das Quecksilbersalz ist leicht löslich.

Pikrat, $C_7H_{14}NH.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Versetzt man eine ätherische Pikrinsäurelösung mit einer ebensolchen von Aethylpiperidin, so scheiden sich beim Verdunsten des Aethers schöne, gelbe, glasglänzende Nadeln aus, die bei 133° schmelzen, mitunter bilden sich hierbei auch ziemlich gut ausgebildete, tafelförmige Krystalle. Das Pikrat ist ziemlich schwer in kaltem Wasser und in Aether, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in Prismen aus.

Nitrosoverbindung, $C_7H_{14}N.NO$. Sie entsteht, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Aethylpiperidins mit Natriumnitrit auf $70-80^\circ$ erwärmt. Dieselbe bildet ein gelbliches Oel von charakteristischem Geruch. Ihr Siedepunkt liegt bei $231-232^\circ$ unter 727 mm Druck. In Wasser ist die Verbindung sehr schwer, leicht in Aether löslich. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction.

Benzolsulfon- α -Aethylpiperidin, $C_7H_{14}N.SO_2.C_6H_5$. Ich erhielt diese Verbindung als Nebenproduct bei der Darstellung des *N*-Methyl- α -Aethylpiperidins. Das Gemisch desselben mit unverändertem Aethylpiperidin wurde mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge geschüttelt und schliesslich erwärmt, bis alles Sulfochlorid zersetzt war. Aus der angesäuerten Lösung lässt sich dann das Benzolsulfon- α -äthylpiperidin mit Aether ausschütteln. Man erhält es zunächst als dickliches Oel, das aber allmählich erstarrt. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt es in wasserklaren, glasglänzenden Blättchen oder Tafeln. In kaltem Wasser ist es unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es und löst sich darin, wenn auch nur in sehr geringer Menge, auf. In Aether ist es leicht, schwierig in kaltem Alkohol löslich. Bei $64-65^\circ$ schmilzt es glatt zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei 1- bis 2-stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $150-160^\circ$ wird es in Benzolsulfosäure und salzsaures Aethylpiperidin gespalten. Auf diese Weise gelingt es leicht, vollständig reines Aethylpiperidin zu gewinnen.

Die Methylierung des Aethylpiperidins nahm ich sowohl mit Jodmethyl, als auch durch Kochen mit einer Lösung von methylschwefelsaurem Kalium vor. In beiden Fällen bleibt ein Theil der secundären Base unverändert, während ein anderer Theil in die Ammoniumbase übergeht. Mit Hülfe von Benzolsulfochlorid lässt sich das *N*-Methyl- α -äthylpiperidin von dem unveränderten Aethylpiperidin leicht trennen.

N-Methyl- α -Aethyl-Piperidin, $C_7H_{14}N.CH_3$. Diese Base bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch. Siedepunkt $153.5-154.5^\circ$ bei 730 mm Barometerstand (Quecksilberfaden ganz im Dampf); spec. Gewicht 0.8541 bei 0° , auf Wasser von 0° bezogen. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, etwa in dem 100-fachen Volumen. Die kalt gesättigte Lösung

trübt sich beim Erwärmen. Beim Aufbewahren verändert sich die Base; gegen Kaliumpermanganat ist sie viel weniger beständig als das Aethylpiperidin.

Ihr salzsaures Salz bleibt beim Abdampfen als weisse, strahlige Masse zurück, die sehr hygroskopisch ist. Aus der absolut-alkoholischen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln, aus, die getrocknet bei 153—154° schmelzen.

Goldsalz, $C_7H_{14}N(CH_3).HCl.AuCl_3$. Es bildet gelbe, nadelförmige Krystalle mit lebhaftem Glanz. In kaltem Wasser ist es schwer, leichter in heissem löslich. Ziemlich leicht löst es sich in kaltem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 118—119°.

Das Platinsalz, $[C_7H_{14}N(CH_3).HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt schwierig. Meistens erhält man es beim Verdunsten der wässrigen Lösung als dicken Syrup. Aus alkoholischer Lösung kann man es in kleinen, warzig verwachsenen Nadelchen erhalten. Der Schmelzpunkt ist kein glatter. Einmal im festen Zustande abgeschieden, ist es in kaltem Wasser mässig leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Quecksilbersalz, $C_7H_{14}N(CH_3).HCl.6HgCl_2$. Versetzt man die heisse, ziemlich verdünnte Lösung des salzsauren Salzes der Base mit Quecksilberchloridlösung, so bilden sich beim Erkalten lebhaft glänzende, kleine, rhomboëdrische Krystalle von obiger Zusammensetzung. In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer, leichter in heissem löslich. Es schmilzt nicht ganz glatt bei 202—205° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Pikrat, $C_7H_{14}N(CH_3).C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in kleinen, gelben Nadelchen ab. Aus heissem Wasser schießt es in langen, stark glänzenden Nadeln an, die bei 175—176° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. In kaltem Wasser und Alkohol ist es ziemlich schwer, viel leichter aber bei höherer Temperatur löslich.

Chlormethylat. Das zunächst als Nebenproduct bei der Darstellung des *N*-Methyl- α -äthylpiperidins erhaltene Jodmethylat wurde in das Chlormethylat übergeführt. Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol über Schwefelsäure bilden sich nadelförmige Krystalle, die sehr hygroskopisch sind. Bei kurzem Stehen an der Luft zerfliessen sie vollständig. Das Chlormethylat zersetzt sich bei etwa 200° unter Schmelzen und Gasentwicklung in Methylchlorid und *N*-Methyl- α -äthylpiperidin, was durch Ueberführung des Letzteren in das Goldsalz und das Pikrat constatirt wurde.

Goldsalz des Chlormethylats, $C_7H_{14}N(CH_3)_2Cl.AuCl_3$. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet sich dasselbe in dünnen, stark glänzenden Blättchen von gelber Farbe aus. Es schmilzt bei 245° unter Gasentwicklung, sintert aber schon von 240° an zusammen.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, viel leichter löst es sich in heissem Wasser und in kaltem Alkohol.

Platinsalz des Chlormethylats, $[C_7H_{14}N(CH_2)_2Cl]_2.PtCl_4$. Aus der heissen, wässrigen Lösung erhält man diese Verbindung beim Erkalten in kleinen, oktaëdrischen Krystallen von orangerother Farbe. Es ist sehr schwer in kaltem, bedeutend leichter in heissem Wasser löslich. In kaltem und heissem Alkohol ist es fast unlöslich. Zwischen 240° und 245° zersetzt es sich unter Gasentwicklung, ohne dass Schmelzen eintritt.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Eigenschaften des α -Aethylpiperidins und seines Methylderivates, sowie einiger Salze derselben, soweit sie von Ladenburg sowohl, als auch von mir beobachtet wurden, zusammengestellt.

	Ladenburg	Lipp
α -Aethylpiperidin.		
Siedepunkt	141–143°.	142–143° bei 719 mm Druck (corr.)
Spec. Gewicht bei 0°	0.8666.	0.8651.
Chlorhydrat	Schmp. 178–181°.	Schmp. 181–182°.
Platinsalz	Schmp. 189° (Zersetzp. 191°).	Schmp. und Zersetzp. 208–210°.
Goldsalz	Schmp. 129–130°.	Schmp. 129–130°.
<i>N</i> -Methyl- α -Aethylpiperidin.		
Siedepunkt	150–151.5°.	153.5–154.5° bei 730 mm Druck (corr.)
Spec. Gewicht bei 0°	0.8515.	0.8541.
Chlorhydrat	Zerfliesslich.	Zerfliesslich.
Platinsalz	Nicht krystallinisch erh.	Schmp. 153–154°.
Goldsalz	Schmp. 122–123°.	Schwer krystallisirbar. Schmp. 118–119°.
Quecksilbersalz	Würfelähnliche rhomboëdrische Krystalle.	Ebenso. Schmp. 202–205°.

Daraus ist ersichtlich, dass die von Ladenburg und mir dargestellten Verbindungen bis auf das Platinsalz des Aethylpiperidins in ihren wesentlichen Eigenschaften übereinstimmen. Es ist daher die bei der Reduction des Picolylalkins mit Natrium und absolutem Alkohol erhaltene, leicht flüchtige Base α -Aethylpiperidin. Auch das übrige, im Vorhergehenden beschriebene Verhalten der Base bestätigt diese Annahme. Der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt des Platinsalzes dieser Base war bisher nicht richtig angegeben. Dieser Umstand gab leider zu einer Reihe zeitraubender Arbeiten Anlass.

Hrn. R. Wimmer, welcher mich bei einem Theil derselben mit Eifer und Geschick unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Ausführlichere Mittheilungen werden seiner Zeit anderen Orts folgen.

München, den 29. November 1900.

Gasanalytisches Laboratorium der technischen Hochschule.

586, Rudolph Fittig: Ueber die polymere Phenylisocrotonsäure.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Umlagerungen ungesättigter Säuren lag es mir daran, das Verhalten der Phenylisocrotonsäure gegen verdünnte Salzsäure von verschiedenen Concentrationen kennen zu lernen. Hr. Karl Hadorff hat unter meiner Leitung eine Anzahl von Versuchen in dieser Richtung ausgeführt und dabei gefunden, dass schon beim Kochen mit recht verdünnter Salzsäure (1 Volumen käuflicher concentrirter Säure und 3 Volumen Wasser) eine Umwandlung der $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure in das isomere Phenylbutyrolacton stattfindet. Diese Umwandlung ist aber keine vollständige, sie erreicht ihr Ende, sobald 65 pCt. der Säure in das Lacton übergegangen sind. Es bildet sich ein Gleichgewichtsverhältniss zwischen den beiden Verbindungen, welches nicht überschritten werden kann, denn genau das gleiche Verhältniss stellt sich her, wenn man reines Phenylbutyrolacton unter den gleichen Bedingungen mit dieser verdünnten Salzsäure kocht. Bei beiden Versuchen wurde 6 Stdn. am Rückflusskühler in gelindem Sieden gehalten.

Wendet man stärkere Salzsäure an, so wird dieses Gleichgewichtsverhältniss kaum geändert; aber schon als ein Gemisch von 1 Volumen concentrirter Salzsäure mit 2 Volumen Wasser benutzt wurde, beobachteten wir, dass das Product ausser den beiden isomeren Verbindungen noch eine kleine Menge einer in Wasser und Aether sehr schwer löslichen Säure enthielt, und diese entstand in erheblich grösserer Quantität als ein Gemisch von gleichen Volumen Salzsäure und Wasser angewandt wurde. Es war verhältnissmässig leicht, diese Säure zu isoliren und durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol zu reinigen. Sie bildete dann silberglänzende Blättchen, die bei 179° ohne Zersetzung schmolzen, und erwies sich als identisch