

bei dem Dibromdioxybutan¹⁾ das Dibromdioxyhexan mit der berechneten Menge Permanganat weiter zur Säure zu oxydiren. Man erhält 70—80pCt. des angewandten Materials an öligen Oxydationsproducten, die bei der Destillation unter 12 mm Druck mit wenig Vorlauf bei 120° übergehen. Die Menge des Destillates beträgt 40—50pCt. des angewandten Materials, während im Kolben eine beträchtliche Menge des unveränderten Dibromdioxyhexans hinterbleibt.

Da die Analyse der stark hygroskopischen und nur schwierig erstarrenden Säure einen etwas zu geringen Bromgehalt ergab, wurde sie durch Schütteln mit Kupfercarbonat in das leicht lösliche Kupfersalz übergeführt, das beim Eindunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure als blaue Krystallmasse hinterbleibt. Nach der Analyse liegt das Kupfersalz der Monobrompropionsäure vor.

0.4682 g Sbst.: 0.3324 g CO₂, 0.1200 g H₂O. — 0.3310 g Sbst.: 0.0706 g CuO. — 0.3310 g Sbst.: 0.3384 g AgBr.

(C₃H₄BrO₂)₂ Cu. Ber. C 19.61, H 2.18, Cu 17.20, Br 43.54.

Gef. » 19.36, » 2.86, » 17.04, » 43.51.

Dieses Ergebniss der Oxydation beweist ebenfalls die Stellung 2.5 der Bromatome für das Hexadiëndibromid. Die leicht ätherlösliche, bei 87° schmelzende α, β -Dibrombuttersäure haben wir vergeblich unter den Producten der Oxydation des Hexadiëndibromids gesucht. Es er giebt sich hieraus, dass erhebliche Mengen von 2.3-Hexadiëndibromid in dem angewandten Präparate nicht enthalten sind und die Addition von Brom an die Doppelbindungen des 2.4-Hexadiëns zum mindesten überwiegend an Stelle 2 und 5 erfolgt. Damit er giebt sich auch für die oben beschriebene Diaminbase die Constitution eines 2.5-Di-methylamino-hexens.

213. Wilhelm Koenigs und Gustav Happe: Ueber die Condensation von Formaldehyd mit α -Picolin und mit α -Aethylpyridin.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium
der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

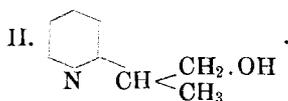
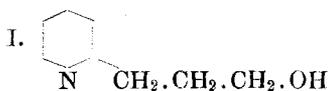
(Eingegangen am 29. März 1902.)

Die Ankündigung einer Abhandlung von K. Feist: »Ueber Condensationsproducte des α -Picolins mit Aldehyden«, welche sich im Einlauf des zweiten Heftes von Band 240 des Archivs für Pharmacie findet, veranlasst uns, die ersten Resultate einer von uns begonnenen Experimental-Untersuchung schon jetzt zu publiciren.

¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 341.

Beim Erhitzen von α -Picolin mit 40-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr auf 130–135° entsteht, ausser dem von Ladenburg¹⁾ entdeckten und genauer untersuchten Picolylalkin, $C_5H_4N(CH_2.CH_2.OH)$, Monomethylol-Picolin), in geringer Menge auch Dimethylol- α -Picolin. Aus dem schon von Ladenburg dargestellten α -Pipecolylalkin, $C_5H_{10}N(CH_2.CH_2.OH)$, habe ich mit Hrn. Karl Bernhart durch Oxydation mittels schwefelsaurer Chromsäurelösung die bisher nicht bekannte α -Pipecolylessigsäure, $C_5H_{10}N(CH_2.CO_2H)$, gewonnen. Mit der genaueren Untersuchung dieser Säure sowie des Dimethylol- α -Picolins sind Hr. Happe und ich zur Zeit noch beschäftigt. Die Condensation des α -Aethylpyridins mit Formaldehyd hat ebenfalls schon Ladenburg²⁾ (in Gemeinschaft mit Adam) ausgeführt, und das hierbei gewonnene α -Lutidylalkin, $C_8H_{11}NO$, zu Conhydrin oder Pseudo-Conhydrin, $C_8H_{17}NO$, zu reduciren versucht.

Das Reductionsproduct erwies sich indessen als verschieden von diesen beiden, im Schierling aufgefundenen Alkaloiden. Da sich Pseudoconhydrin leicht in Conhydrin und dieses wiederum leicht in Coniin überführen lässt, so müssen auch die beiden ersten Alkaloide die normale Propylkette enthalten, welche Ladenburg ja für das Coniin sicher nachgewiesen hat. Die Verschiedenheit des Conhydrins und Pseudoconhydrins von dem synthetisch dargestellten α -Lupetidylalkin könnte nun, wie auch schon Ladenburg und Adam andeuten, darauf beruhen, dass Letzteres nicht die Normalpyropyl-, sondern die Isopropyl-Gruppe enthält, dass also dem Condensationsproduct von α -Aethylpyridin mit Formaldehyd nicht die von Ladenburg bevorzugte Formel I, sondern die von ihm ebenfalls schon angedeutete Formel II zukommt:



Nach der von mir beim Dimethylolchinaldin³⁾, das ich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in Isopropyl- α -Chinolin überführen konnte, gemachten Erfahrung war es im hohen Grade wahrscheinlich, dass der Formaldehyd bei der Condensation mit α -Aethylpyridin sich an das Kohlenstoffatom der mit dem Pyridinring direct gebundenen Methylengruppe und nicht an das endständige Kohlenstoffatom des Methyls anlagern würde. Die Richtigkeit dieser Ansicht und der Formel II für das sogenannte Lutidylalkin konnten

¹⁾ Vgl. namentlich Ladenburg, Ann. d. Chem. **301**, 124.

²⁾ Ladenburg und Adam, diese Berichte **24**, 1671, [1891].

³⁾ Koenigs, diese Berichte **32**, 223 [1899].

Hr. Happe und ich nun einfach dadurch beweisen, dass wir in glatter Weise dieses Condensationsproduct des α -Aethylpyridins mit Formaldehyd durch Reduction überführten in α -Isopropylpyridin.

Reduction des α -Picolylalkins zu α -Aethylpyridin.

Ladenburg hat bekanntlich aus dem Pyridin die Homologen dadurch dargestellt, dass er die Jodalkylate des Pyridins in geschlossenen Röhren auf 280—300° erhitzte. Da indessen dabei gleichzeitig α - und γ -Homologe entstehen, versuchten Hr. Happe und ich, das α -Aethylpyridin durch Reduction des α -Picolylalkins zu gewinnen, was auch ohne jede Schwierigkeit gelang. Die günstigen Erfahrungen, welche wir in diesem Falle gemacht hatten, konnten wir dann ohne Weiteres für unsere Hauptaufgabe, die Ueberführung des Monomethylol- α -Aethylpyridins in Isopropyl- α -Pyridin, verwerthen.

Das α -Picolylalkin stellten wir nach der Vorschrift von Ladenburg dar durch Erhitzen von α -Picolin mit 40-procentiger Formaldehydlösung auf 130—135°.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass das durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigte Alkin dasselbe Pikrat und dasselbe Platindoppelsalz gab wie das nicht durch Vacuumdestillation, sondern durch Umkrystallisiren des Pikrats gereinigte Condensationsproduct, wurde dasselbe in der Folge nur durch Destillation mit Wasserdampf vom unveränderten Picolin befreit und dann durch successives Umkrystallisiren des Pikrats aus Wasser und aus Essigester gereinigt, bis das Pikrat den Schmp. 120—121° zeigte. Aus der Mutterlauge konnte dann das noch weit leichter lösliche, niedriger schmelzende Pikrat des Dimethylol-Picolins gewonnen werden. Das bei 120—121° schmelzende Pikrat wurde in das Platinsalz übergeführt; schöne rothgelbe Täfelchen, die bei 173° unter Zersetzung schmelzen. Das Salz erwies sich als krystallwasserfrei. Hr. Bernhart bestimmte den Platingehalt des bei 100° getrockneten Salzes.

0.1737 g Sbst.: 0.0516 g Pt.

(C_7H_9NO)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 29.66. Gef. Pt 29.70.

Das α -Picolinalkin wurde 25 Stunden mit $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil rothem Phosphor und 17 Gewichtstheilen constant siedendem Jodwasserstoff am Rückflusskühler gekocht. Hierbei wurde das Hydroxyl durch Jod, zum Theil wohl auch schon durch Wasserstoff ersetzt. Da das Jodür $C_5H_4N.CH_2.CH_2.J$ nicht rein erhalten wurde und auch kein gut krystallisirendes Salz gab, so wurde das Rohproduct durch Asbest vom unangegriffenen Phosphor abfiltrirt und in die mit Eis gekühlte Lösung nach dem vortrefflichen Reductionsverfahren von R. Willstätter¹⁾ Zinkstaub eingetragen. Nach 18—20-stündigem Stehen

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 32, 368 [1899].

wurde die Lösung abfiltrirt, das Filtrat mit starker Alkalilauge übersättigt und das gebildete α -Aethylpyridin mit Wasserdampf überdestillirt. Die Base wurde dem Destillat durch Aether entzogen, die ätherische Lösung durch Aetzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers durch fractionirte Destillation gereinigt. Aus 45 g α -Picolin wurden so 12 g α -Aethylpyridin gewonnen vom Sdp. 142—148°.

Eine Probe dieser Fraction wurde in das Hydrochloraurat übergeführt, welches in feinen, gelben, verfilzten Nadeln krystallisirte. Beim Umkrystallisiren aus wenig Wasser schieden sich zunächst Oeltropfchen ab, die aber bald zu den von Ladenburg als schön krystallisirend beschriebenen gelben Blättchen erstarrten. Der Schmelzpunkt war der von Ladenburg¹⁾ angegebene: Schmp. 120—121°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet

0.1393 g Sbst.: 0.0608 g Au. — 0.1675 g Sbst.: 0.0737 g Au.

$C_7H_9N, HAuCl_4$. Ber. Au 44.97. Gef. Au 43.65, 44.00.

Ueberführung von α -Lutidylalkin in α -Isopropylpyridin.

Die Condensation des α -Aethylpyridins mit Formaldehyd wurde in der von Ladenburg und Adam²⁾ beschriebenen Weise ausgeführt, das unveränderte α -Aethylpyridin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, das hierbei zurückbleibende α -Lutidylalkin aber nicht durch Destillation im luftverdünnten Raume, sondern durch Ueberführung in das Platinsalz gereinigt. Dasselbe stimmt im Schmp. 142°, Löslichkeit und Zusammensetzung mit den Angaben der genannten Forscher überein. Die Ausbeute betrug ungefähr 3 g Lutidylalkin aus 12 g Aethylpyridin, von denen 6 g regenerirt wurden, und daraus wurden ca. 5.5 g Lutidylalkinchlorplatinat gewonnen. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

0.1904 g Sbst.: 0.0538 g Pt.

$(C_8H_{11}NO)_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.48. Gef. Pt 28.26.

Das Platinsalz ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, mässig löslich in Methylalkohol und kaum löslich in Aethylalkohol. Das Pikrat fiel zunächst ölig aus, konnte aber beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen gelben Nadeln erhalten werden, die bei 120—122° schmolzen. Das Golddoppelsalz fällt meist ölig aus, kann aber unter gewissen Concentrationsbedingungen krystallinisch erhalten werden; es schmilzt bei 83° (nach Ladenburg bei 71°).

Die Reduction des Lutidylalkins wurde durch längeres Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor und darauf folgende Reduction mit Zinkstaub unter Eiskühlung in ganz derselben Weise

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 15.

²⁾ Ladenburg und Adam, diese Berichte 24, 1673 [1893].

durchgeführt wie es bei der Ueberführung des α -Picolyllalkins in α -Aethylpyridin von uns bereits beschrieben wurde. Die hierbei entstehende, mit Wasserdampf flüchtige Base wurde dann durch Darstellung der folgenden Salze als α -Isopropylpyridin erkannt.

Die mit Salzsäure eingedampfte Lösung der Base gab mit Sublimat eine anfangs milchige Trübung, die aber bald in feinen weissen Nadeln zu krystallisiren begann. Das im Exsiccator auf Thon getrocknete Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 95° . (Ladenburg giebt den Schmelzpunkt zu etwa 90° an.)

Das Pikrat fällt gewöhnlich ölig aus, krystallisirt aber bald in feinen Nadeln vom Schmp. $116-117^{\circ}$.

Das Goldsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich meist zuerst ölig ab, krystallisirt aber bald in Nadeln oder Blättchen, die bei $91-92^{\circ}$ schmelzen.

Das in Wasser leicht lösliche Platinsalz schied sich aus der concentrirten Lösung des Chlorhydrats nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe in kleinen Krystallen ab, welche bei 170° unter Zersetzung schmolzen. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet, es enthält kein Krystallwasser.

0.2098 g Sbst.: 0.0622 g Pt.

$(C_8H_{11}N)H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.87. Gef. Pt 29.65.

Die Schmelzpunkte der letzten drei Salze stimmen genau mit den für die entsprechenden α -Isopropylpyridinderivate¹⁾ angegebenen Schmelzpunkten überein. Wir wollen versuchen, messbare Krystalle des Platinsalzes zu züchten, behufs Vergleich mit den gemessenen Krystallen der Platinsalze des α -Normalpropyl- und des α -Isopropylpyridins.

Dimethylol- α -Picolin und α -Piperidyllessigsäure.

Aus den Mutterlaugen vom pikrinsauren α -Picolyllalkin vom Schmp. $120-121^{\circ}$ krystallisirte beim Einengen ein in Wasser und Essigester leicht lösliches Pikrat aus, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und aus Essigester den Schmp. $105-106^{\circ}$ und schliesslich den constant bleibenden Schmp. $108-110^{\circ}$ zeigte. Dasselbe krystallisirte in schönen feinen Nadeln. Die Menge desselben betrug ungefähr ein Zehntel von der des Pikolyllalkinpikrats. Das niedrig schmelzende Pikrat wurde in das Platinsalz übergeführt, welches in Wasser sehr leicht löslich ist; dasselbe fällt auf Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung zu einer sehr concentrirten salzsauren Lösung der Base aus, wobei sich der zunächst

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 22, Ladenburg.

entstehende hellflockige Niederschlag sehr bald in ein Haufwerk gelber Nadelchen verwandelt. Das Platinsalz schmilzt bei 144—145° unter Dunkelfärbung. Es ist krystallwasserfrei. Hr. Bernhart verdanken wir die Darstellung und Platinbestimmung dieses Salzes. Dasselbe wurde für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.2131 g Sbst.: 0.058 g Pt. — 0.2034 g Sbst.: 0.2041 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

(C₈H₁₁NO₂)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 27.17, C 26.84, H 3.35.

Gef. » 27.37, » 27.37, » 3.84.

Hiernach scheint das noch nicht völlig reine Platinsalz des Dimethylol- α -Picolins, C₅H₄N.CH(CH₂.OH)₂, vorzuliegen. Die Base selbst oder sonstige Salze derselben krystallisirt zu erhalten, ist uns bisher noch nicht gelungen. Die freie Base ist in Wasser sehr leicht löslich, doch lässt sie sich der wässrigen Lösung durch oft wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform entziehen; in Aether ist die Base nur sehr wenig löslich.

Durch Erwärmen von 0.5 g krystallisiertem α -Pipicolylalkin, C₅H₁₀N(CH₂.CH₂.OH), mit überschüssiger 5-procentiger schwefelsaurer Chromsäurelösung im Wasserbade, Reduction der überschüssigen Chromsäure durch schweflige Säure, Kochen mit überschüssigem Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Lösen des Trockenrückstandes in absolutem Alkohol und Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung erhielt Hr. Bernhart ein fast aschefreies, weisses Krystallpulver, das nach vorherigem Sintern gegen 214° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, wurde die α -Piperidyllessigsäure in feinen, farblosen Nadelchen erhalten, die bei 214° schmolzen und, über den Schmelzpunkt erhitzt, Gas entwickelten. Leider wurde die Substanz für die Verbrennung bei zu hoher Temperatur (bei 100°) getrocknet, wobei dieselbe etwas zusammengesintert war. Immerhin weisen die gefundenen Zahlen darauf hin, dass hier in der That Piperidyllessigsäure und nicht etwa das niedrigere Homologe, die Pipecolinsäure, vorliegt, von welcher sich die vorliegende Verbindung übrigens auch durch ihren Schmelzpunkt und den ihrer Derivate unterscheidet.

0.1356 g Sbst.: 0.2958 g CO₂, 0.1113 g H₂O.

C₇H₁₃NO₂. Ber. C 58.74, H 9.09.

C₆H₁₁NO₂. Ber. » 55.81, » 8.52.

Gef. » 59.49, » 9.12.

Leider reichte die vorhandene reine Substanz zu einer zweiten Verbrennung nicht mehr aus. Das Chlorhydrat der Piperidyllessigsäure ist in Wasser leicht löslich; es krystallisirt aus concentrirter, alkoholischer Lösung und ist nicht hygroskopisch. Es

schmilzt bei 180–182°. Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich und bleibt beim Extrahiren einer eingedampften salzsauren Lösung mit Alkohol als hellgelbes Krystallpulver zurück, welches bei 203° unter Zersetzung schmilzt.

Die Untersuchungen des α -Dimethylpicolins und der α -Piperidyllessigsäure gedenken Hr. Happe und ich fortzusetzen.

214. Wilhelm Koenigs: Ueber die Condensation des γ -Methyl- β -Aethyl-Pyridins mit Formaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. März 1902.)

Das γ -Methyl- β -äthylpyridin oder sogenannte β -Collidin¹⁾ hat Oechsner de Coninck¹⁾ neben anderen Pyridin- und Chinolin-Basen gewonnen durch Destillation des Cinchonius mit Alkali. Ich habe dieselbe Base vor mehreren Jahren durch Erhitzen von Merochinen mit verdünnter Salzsäure und Sublimat im Einschmelzrohr auf 250–260° unter Kohlensäure-Abspaltung erhalten²⁾. Die Prüfung dieses Collidins in seinem Verhalten gegen Formaldehyd schien mir von zwei Gesichtspunkten aus Interesse zu bieten.

Zunächst fragte es sich: wieviel Moleküle Formaldehyd lassen sich an die reactionsfähige γ -Methylgruppe dieses Collidins anlagern? In einigen Fällen, namentlich bei den Homologen des Chinolins, habe ich gezeigt³⁾, dass nicht mehr als zwei Wasserstoffatome einer α - oder γ -ständigen Methylgruppe durch Methylol vertretbar sind, sobald eine der beiden benachbarten β -Stellungen durch eine Alkylgruppe oder durch Betheiligung an der Bildung eines Benzolrings besetzt ist, während sich sonst drei Moleküle Formaldehyd an die Methylgruppe zu addiren vermögen. Traf diese Regel auch beim γ -Methyl- β -äthylpyridin zu, so konnte sich durch Anlagerung von Formaldehyd an die γ -Methylgruppe höchstens ein Dimethylol-, nicht aber ein Trimethylol-Derivat bilden. Das ist nun in der That auch der Fall.

Ferner sollte versucht werden, das Hexahydroderivat des Monomethylol- γ -Methyl- β -äthylpyridins durch Oxydation in ein inactives Cincholoipon überzuführen, in ähnlicher Weise wie die Oxydation des Monomethylol- α -Methylpiperidins oder des sogenannten α -Pipicolalkins

¹⁾ Oechsner de Coninck, Ann. de chim. [5] 27, 469. Bull. 42, 102.

²⁾ Koenigs, diese Berichte 27, 1502 [1894].

³⁾ Koenigs, diese Berichte 34, 4322 [1901].