

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  $\alpha$ -Dimethylpiperidins und der  $\alpha$ -Piperidylelessigsäure gedenken Hr. Happe und ich fortzusetzen.

#### 214. Wilhelm Koenigs: Ueber die Condensation des $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Aethyl-Pyridins mit Formaldehyd.

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

(Eingegangen am 29. März 1902.)

Das  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin oder sogenannte „ $\beta$ -Collidin“ hat Oechsner de Coninck<sup>1)</sup> 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 erhalten<sup>2)</sup>. 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  $\gamma$ -Methylgruppe dieses Collidins anlagern? In einigen Fällen, namentlich bei den Homologen des Chinolins, habe ich gezeigt<sup>3)</sup>, dass nicht mehr als zwei Wasserstoffatome einer  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -ständigen Methylgruppe durch Methylol vertretbar sind, sobald eine der beiden benachbarten  $\beta$ -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  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin zu, so konnte sich durch Anlagerung von Formaldehyd an die  $\gamma$ -Methylgruppe höchstens ein Dimethylol-, nicht aber ein Trimethylol-Derivat bilden. Das ist nun in der That auch der Fall.

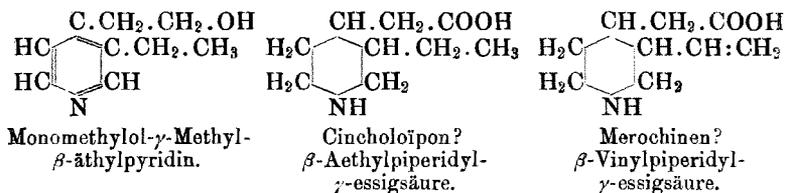
Ferner sollte versucht werden, das Hexahydroderivat des Monomethylol- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridins durch Oxydation in ein inactives Cincholoipon überzuführen, in ähnlicher Weise wie die Oxydation des Monomethylol- $\alpha$ -Methylpiperidins oder des sogenannten  $\alpha$ -Pipicolalkins

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

<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte 27, 1502 [1894].

<sup>3)</sup> Koenigs, diese Berichte 34, 4322 [1901].

zu  $\alpha$ -Piperidylessigsäure gelungen war (vgl. die voranstehende Mittheilung). Das Cincholoïpon,  $C_9H_{17}NO_2$ , welches bekanntlich durch Oxydation der die Chinalkaloïde begleitenden Dihydrobasen, sowie durch Spaltung der entsprechenden Anhydrobasen, z. B. des Dihydrocinchens, durch Phosphorsäure entsteht, habe ich jetzt nach dem schönen Reductionsverfahren von Willstätter<sup>1)</sup> durch Behandlung des Merochinens,  $C_9H_{15}NO_2$ , mit Zinkstaub und rauchender Jodwasserstoffsäure in der Kälte darstellen können. Der vermuthete Zusammenhang zwischen dem Monomethyl- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin einerseits und dem Cincholoïpon und dem Merochinen andererseits ergibt sich am einfachsten aus der Nebeneinanderstellung der Formeln, welche nach den Untersuchungen von Skraup und von mir für die genannten Derivate der Chinalkaloïde die wahrscheinlichsten sind.



Die Oxydation des Methylol- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpiperidins zu Cincholoïpon würde die Frage nach der Constitution desselben im Sinne obiger Formel entscheiden und würde dann auch ein weiteres wichtiges Argument liefern für die von Skraup und von mir befürworteten Constitutionsformeln des Merochinens und der Cincholoïpon-säure. Leider reichte die mir augenblicklich zur Verfügung stehende Menge jenes Piperidinderivats nicht zu einer entscheidenden Beantwortung dieser Frage aus.

#### Darstellung und Reinigung von $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -Aethyl-Piperidin ( $\beta$ -Collidin).

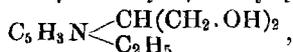
Zunächst wurde versucht, das Verfahren zur Gewinnung dieser Base aus dem Merochinen zu verbessern und namentlich das lästige Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren dabei zu umgehen, welches ja immer nur kleine Mengen auf einmal zu verarbeiten gestattet. Es gelang zwar, das  $\beta$ -Collidin durch längeres Kochen von Merochinen mit  $3\frac{1}{2}$  Theilen schwefelsaurem Quecksilberoxyd und mit 15 Theilen 50-procentiger Schwefelsäure oder 60-procentiger Phosphorsäure in offenen Gefässen unter Rückfluss — bei 150—160° — darzustellen. Indessen liess die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig, indem nur 3.5 pCt. vom angewandten Merochinen oder nicht ganz 12 pCt. der theoretisch möglichen Menge  $\beta$ -Collidin gewonnen wurden, während

<sup>1)</sup> R. Willstätter, diese Berichte **32**, 368 [1899].

nach dem früheren Verfahren die Ausbeute 19 pCt. der Theorie betrug. Beiläufig sei bemerkt, dass Cincholoïpon, in derselben Weise mit Quecksilbersulfat und Schwefelsäure oder Phosphorsäure erhitzt, kaum Spuren von Collidin lieferte, sondern zum Theil unverändert blieb.

Mit grosser Freude begrüsst ich daher das Auftauchen von »Collidin aus Cinchonin« im E. Merck'schen Preis-Courant, welches durch Destillation mit Alkali dargestellt war. Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass das gewünschte  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpiperidin in der That im Merck'schen Präparat enthalten war, da die richtig schmelzenden Salze: Pikrat, Gold- und Quecksilber-Doppelsalz und aus dem Pikrat auch die Base vom richtigen Sdp. 190—196° erhalten werden konnten, wurde dasselbe in folgender Weise gereinigt: 100 g der Merck'schen Base wurden zunächst der fractionirten Destillation unterworfen und die bei 185—215° übergehende Fraction (75 g) partiell mit Pikrinsäurelösung (94 g Pikrinsäure in der 8-fachen Menge Sprit gelöst) gefällt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus viel heissem Essigester wurden dann 90 g Pikrat vom annähernd richtigen Schmp. 142—146° gewonnen. Die aus diesem Salz in Freiheit gesetzte Base gab bei der fractionirten Destillation 26 g farbloses  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpiperidin vom Sdp. 190—200°. Zwei derartig gereinigte Portionen wurden zu den folgenden Versuchen benutzt. Zur Darstellung von

Dimethylol- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpiperidin,



wurden 6 g dieses  $\beta$ -Collidins mit 18 g 40-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr 48 Stunden im Wasserbade erhitzt. Unangegriffene Base wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft. Der zurückbleibende dicke Syrup erstarrte bei starker Abkühlung — und namentlich rasch nach Einimpfen einer Spur des krystallisirten Dimethylolderivats — zum grössten Theil krystallinisch. Die kalt mit wenig Essigester verriebene Masse — etwa 6 g — wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Essigester gereinigt. Beim Erkalten schieden sich 5 g reines Dimethylolcollidin in schönen, farblosen Krystallen vom Schmp. 102—103° aus. Dasselbe ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich, während es von Chloroform, Aether und Benzol nur schwierig aufgenommen wird. Es scheint auch manchmal mit Krystallwasser zu krystallisiren und schmilzt dann gegen 58°. Ehe es gelungen war, die freie Base krystallisirt zu erhalten, waren krystallisirte Salze derselben und zwar das Pikrat, das salzsaure Salz und die Platindoppelverbindung dargestellt und die beiden letztere

nannten Salze auch analysirt worden. Auf eine Analyse des freien Dimethylolcollidins glaubte ich daher verzichten zu können.

Das salzsaure Salz fällt aus seiner Lösung in wenig absolutem Alkohol auf Zusatz von reinem Aether nach kurzer Zeit in farblosen, glänzenden Täfelchen oder Nadeln aus. Dasselbe ist kaum hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 122°. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0.1847 g Sbst.: 0.3761 g CO<sub>2</sub>, 0.1242 g H<sub>2</sub>O. — 0.2034 g Sbst.: 0.1334 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, HCl. Ber. C 55.17, H 7.35, Cl 16.32.

Gef. » 55.53, » 7.47, » 16.22.

Versetzt man die Lösung der Base in wenig verdünnter Salzsäure mit Platinchlorwasserstoffsäure, die in ziemlich viel absolutem Alkohol gelöst ist, so scheidet sich bald das Platinsalz in gelbrothen, kleinen, derben Kryställchen aus, die unter Zersetzung bei 170° schmelzen. Dasselbe war krystallwasserfrei, da das lufttrockne Salz auch nach dem Erhitzen auf 130—140° kaum an Gewicht verlor. Es ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Alkohol.

0.2255 g Sbst.: 0.0573 g Pt.

(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 25.25. Gef. Pt 25.42.

Das Pikrat fällt durch Zusatz von wässriger Pikrinsäure zur concentrirten, wässrigen Lösung der Base aus und wird durch 2—3-maliges Umkrystallisiren aus Essigester rein erhalten; es schmilzt dann bei 115—116°.

Zur Oxydation wurden 0.2 g Dimethylolcollidin mit 0.1 g Soda in 3 ccm Wasser gelöst und im Wasserbade unter allmählichem Zusatz von 4-procentiger Permanganatlösung erwärmt, bis auch nach längerem Erhitzen nur mehr sehr langsam Entfärbung eintrat. Anfangs erfolgte die Oxydation sehr rasch, später aber langsam, sodass es etwa 12-stündigen Erwärmens bedurfte; es waren 38 ccm Chamäleonlösung verbraucht worden. Aus dem Oxydationsproduct liess sich etwa 0.1 g Cinchomeronsäure vermittelst des charakteristischen Kupfersalzes isoliren, welche aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt gleichzeitig mit einer Probe reiner Cinchomeronsäure bei 260° unter Zersetzung schmolz.

Vermittelst Chromsäure gelang es, die Oxydation auf die Ueberführung der  $\gamma$ -ständigen Seitenkette CH(CH<sub>2</sub>.OH)<sub>2</sub> in Carboxyl zu beschränken und so die bisher unbekanntes  $\beta$ -Aethyl-pyridyl- $\gamma$ -carbonsäure zu erhalten. 0.6 g Dimethylolcollidin wurden in 6 ccm Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure gelöst und dazu unter Erwärmen im Wasserbade durch einen Tropftrichter allmählich eine zweiprocentige Chromsäurelösung hinzugegeben, bis die Chromsäure

nur mehr sehr langsam reducirt wurde. Dazu wurden 65–70 ccm des Oxydationsmittels verbraucht. Die überschüssige Chromsäure, welche sich durch die Blaufärbung einer mit Wasserstoffsperoxyd und mit Aether ausgeschüttelten Probe zu erkennen gab, wurde durch schweflige Säure reducirt, die Schwefelsäure und das Chromhydroxyd durch Kochen mit reinem Barytwasser gefällt und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure fortgeschafft. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen ein in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Baryumsalz. Dasselbe lieferte mit Kupferacetatlösung einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen blauen Niederschlag, der sich bei längerem Erhitzen der Lösung wieder abschied. Die neue Säure verhält sich also gegen Kupferacetat ähnlich der Cinchomeronsäure. Das ausgeschiedene und gut ausgewaschene Kupfersalz wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das eingedampfte Filtrat hinterliess etwa 0.3 g einer krystallinischen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Säure. Dieselbe wurde zunächst mit wenig absolutem Alkohol kalt ausgezogen und dann unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Sprit umkrystallisirt. Es wurden so farblose, aschefreie Nadelchen erhalten, die bei 216–217° schmolzen; bei weiterem Erhitzen auf 250–260° trat eine ruhige Gasentwicklung ein. Zur Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet.

0.1781 g Sbst.: 0.4149 g CO<sub>2</sub>, 0.0994 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 63.57, H 5.96.

Gef. » 63.53, » 6.20.

Die  $\beta$ -Aethylpyridyl- $\gamma$ -carbonsäure giebt in salzsaurer Lösung mit Platin- und Gold-Chlorid schön krystallisirende, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Doppelsalze.

Durch die Oxydation des Dimethylcollidins zu Cinchomeronsäure einerseits, zu  $\beta$ -Aethylpyridin- $\gamma$ -carbonsäure andererseits ist der Nachweis erbracht, dass sich die beiden Moleküle Formaldehyd an die  $\gamma$ -ständige Methylgruppe angelagert haben. Versuche, durch weniger energische Oxydation — mittels einprocentiger Permanganatlösung und etwas Soda unter Eiskühlung oder durch verdünnte schwefelsaure Chromsäurelösung in der Kälte — Zwischenproducte der Oxydation, wie etwa die  $\beta$ -Aethylpyridyl- $\gamma$ -malonsäure I, oder  $\beta$ -Ae-



thylpyridyl- $\gamma$ -essigsäure II, zu erhalten, verliefen bisher resultatlos. Die Oxydation erfolgte nur sehr träge; im ersten Falle konnte nach Zusatz der für die Bildung der Säure C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> berechneten Menge Permanganat noch ziemlich viel unverändertes Dimethylcollidin in Form des Pikrats isolirt werden. Im zweiten Falle liess sich die Bildung einer geringen Menge von  $\beta$ -Aethylpyridyl- $\gamma$ -carbonsäure nachweisen;

beim Eindampfen der Baryumsalzlösung dieses Oxydationsproducts trat starker Collidin-Geruch auf. Vielleicht rührte derselbe her von dem Baryumsalz einer geringen Menge intermediär gebildeter  $\beta$ -Aethylpyridyl-Essigsäure (resp. -Malonsäure), welches sich beim Einengen zersetzte in Baryumcarbonat und in Collidin. Ein vorläufiger Versuch, das Dimethylollcollidin mittels Natrium und absolutem Alkohol in die Hexahydroverbindung überzuführen, ergab nicht krystallisirende Producte.

Zur Prüfung, ob nicht noch ein weiteres Molekül Formaldehyd sich an das Dimethylol- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin anlagern könne, unter Bildung eines Trimethylolderivats, wurden 0.8 g der reinen krystallisirten Dimethylolverbindung mit 2 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung im Einschmelzrohr 45 Stunden im Wasserbade erhitzt. Obgleich die Base sich in der Formaldehydlösung gelöst hatte, war keine weitere Einwirkung erfolgt. Fast die ganze Menge des angewandten Dimethylollcollidins konnte in Form des Pikrats (Schmp. 116—118°) wiedergewonnen werden. Ein Theil des Pikrats wurde in das salzsaure Salz übergeführt, welches den richtigen Schmelzpunkt und den richtigen Chlorgehalt des salzsauren Dimethylollcollidins zeigte. Zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

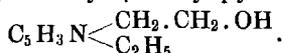
0.1901 g Sbst.: 0.1252 g AgCl.

$C_{10}H_{15}NO_2, HCl$ . Ber. Cl 16.32. Gef. Cl 16.29.

Die Besetzung einer benachbarten ( $\beta$ -)Stellung durch einen Kohlenwasserstoffrest verhindert also auch im  $\gamma$ -Picolin den Eintritt eines dritten Moleküls Formaldehyd in die Methylgruppe, gerade so wie dies beim  $\beta$ -Methylchinaldin und beim Lepidin<sup>1)</sup> beobachtet wurde. Ist aber ein  $\beta$ -Wasserstoffatom im  $\gamma$ -Picolin durch Carboxyl vertreten, so lagern sich mit grösster Leichtigkeit drei Moleküle Formaldehyd an die Methylgruppe an, und genau dasselbe konnten Hr. Stockhausen<sup>2)</sup> und ich ja auch bei der Chinaldin- $\beta$ -carbonsäure nachweisen. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher das  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin sich mit Formaldehyd — schon bei 100° — condensirt zu einem Dimethylolderivat, während das  $\alpha$ -Picolin unter denselben Bedingungen nur spurenweise angegriffen wird; selbst bei 130—140° bleibt dasselbe auch zum grössten Theil unverändert; der in Reaction getretene Theil des  $\alpha$ -Picolins bildet dabei aber vorwiegend das Ladenburg'sche Monomethylol- und nur sehr wenig Dimethylol Derivat (vgl. die voranstehende Mittheilung von Hrn. Happe und mir). Es dürfte daher von Interesse sein, zu prüfen, ob sich das  $\gamma$ -Picolin dem Formaldehyd gegenüber ebenso träge verhält wie das  $\alpha$ -Picolin.

<sup>1)</sup> Koenigs, diese Berichte 34, 4322 [1901].

<sup>2)</sup> Koenigs und Stockhausen, ibid. 34, 4330 [1901].

Monomethylol- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin,

Zur Darstellung dieser Base wurden 10 g  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin mit 6.5 g 40-procentiger Formaldehydlösung und 6.5 ccm 50-procentigem Weingeist 36 Stunden im Einschmelzrohre oder im offenen Kolben am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Der grösste Theil des Collidins war noch unverändert und wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, um dann bei späteren Condensationsversuchen Verwendung zu finden. Die vom Collidin befreite Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und darauf wiederholt mit reinem Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und hinterliess beim Verdunsten 1.5 g syrupförmigen Rückstand, der grösstentheils aus Monomethylolcollidin bestand. Das gleichzeitig entstandene Dimethylolcollidin ist in trockenem Aether kaum löslich und bleibt daher der Hauptmenge nach beim Extrahiren mit Aether ungelöst zurück, während der in Lösung gegangene Theil sich beim Trocknen der ätherischen Lösung ausscheidet. Die Menge der gebildeten krystallisirten Dimethylolverbindung betrug 0.3—0.4 g.

Das Monomethylolcollidin wollte bisher nicht krystallisiren. Zur Reinigung wurde die in Wasser leicht lösliche Base durch Behandlung mit heisser, einprocentiger, wässriger Pikrinsäure in das leicht krystallisirende Pikrat übergeführt, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Essigester den constant bleibenden Schmp. 110° zeigte. Das aus dem Pikrat dargestellte salzsaure Salz ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich und wird aus concentrirt-alkoholischer Lösung durch Aether krystallisirt ausgefällt. Da sich dasselbe wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften zur Analyse nicht eignet, so wurde dasselbe durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von concentrirter Platinchlorwasserstoffsäure in das gut krystallisirende Platinsalz übergeführt. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum-Exsiccator krystallisirt dasselbe in schönen, flachen, gelbrothen Prismen, die unter Zersetzung bei 190—192° schmelzen. Das Platinsalz erwies sich als krystallwasserfrei; zur Analyse wurde es bei 100—110° getrocknet.

0.1973 g Sbst.: 0.0542 g Pt.

(C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 27.38. Gef. Pt 27.46.

Die Reduction des Monomethylol- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridins zu dem entsprechenden Hexahydroderivat wurde im grossen Ganzen nach der Vorschrift ausgeführt, welche Ladenburg<sup>1)</sup> für die Ueberführung von  $\alpha$ -Picolyalkin in das  $\alpha$ -Pipecolylalkin gegeben hat. 2.5 g Mono-

<sup>1)</sup> Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 129.

methylcollidin wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, heiss auf 10 g in kleine Stücke geschnittenes Natrium gegossen und allmählich noch 100 ccm absoluter Alkohol hinzugegeben, bis alles Natrium gelöst war. Darauf wurde Wasser hinzugesetzt, der grösste Theil des Natrons durch Salzsäure abgestumpft und dann mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillats mit Phosphorwolframsäure und verdünnter Schwefelsäure nur mehr eine schwache Trübung gab. Die mit Wasserdampf flüchtige Base wurde einstweilen noch nicht genauer untersucht, sie wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Die Menge dieses salzsauren Salzes, welches sich in absolutem Alkohol mit Hinterlassung einer Spur von Salmiak löste, betrug 0.4—0.5 g.

Nach Entfernung der mit Wasserdampf flüchtigen Base wurde der Destillationsrückstand in einer Schale auf dem Wasserbade soweit concentrirt, bis sich Kochsalz ausschied. Die ölig abgeschiedene Base wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether extrahirt. Aus der concentrirten, ätherischen Lösung fiel beim Einleiten<sup>1)</sup> von Kohlensäure ein farbloses Oel aus, welches sich in Wasser löste und mit verdünnten Säuren aufbrauste, in welchem also offenbar das Carbonat des gebildeten, stark basischen Reductionsproducts vorlag. Die Menge desselben betrug etwa 1.5 g, während 0.2 g einer durch Kohlensäure aus Aether nicht fällbaren Substanz, wahrscheinlich unverändertes Ausgangsmaterial, beim Verdunsten der vom Carbonat abgegossenen ätherischen Lösung zurückblieb. Das aus Aether gefällte Carbonat wurde in einem geringen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure gelöst und tropfenweise Goldchloridlösung hinzugefügt, so lange noch eine braune, harzige Ausscheidung erfolgte. Von diesem Harz wurde abfiltrirt, und dann fiel auf weiteren Zusatz von Goldchlorid ein schön krystallinisches, gelbes Salz aus, das bei 122° schmolz. Beim Eindunsten des Filtrats im Vacuum-Exsiccator schied sich noch mehr von diesem Goldsalz in breiten Nadeln aus.

Das Goldsalz erwies sich als krystallwasserfrei, da die lufttrockne Substanz bei 100° kaum und selbst bei 120° nur sehr wenig an Gewicht verlor.

Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0.1847 g Sbst.: 0.0733 g Au.

$C_9H_{19}NO$ ,  $HAuCl_4$ . Ber. Au 39.66. Gef. Au 39.72.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in absolutem Alkohol sehr leicht löslich. Die aus dem Goldsalz abgeschiedene Base wollte nicht krystallisiren, sondern wurde nur in Form eines dicken, farblosen Oels erhalten.

<sup>1)</sup> Anmerkung. In derselben Weise liess sich das  $\alpha$ -Pipercolylalkin sehr bequem reinigen vermittelst des in Aether schwer löslichen Carbonats.

Von sonstigen Salzen krystallisirte noch das jodwasserstoffsäure Quecksilberjodid-Doppelsalz, welches sich aus der Lösung der Base in stark verdünnter Salzsäure auf Zusatz einer Lösung von Sublimat in Jodkalium ausschied.

Während die Oxydation (l. c.) des  $\alpha$ -Pipicolins zu  $\alpha$ -Piperidyl-essigsäure mittels 5-procentiger, schwefelsaurer Chromsäurelösung so leicht erfolgt, und während ferner das Cincholoïpon von Chromsäure<sup>1)</sup> nur schwierig und auch von Permanganat<sup>2)</sup> in eiskalter, schwefelsaurer Lösung erst nach einiger Zeit angegriffen wird, stiess die Behandlung des Monomethylol- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpiperidins mit den beiden genannten Oxydationsmitteln auf unerwartete Schwierigkeiten. Ob hieran die Para-( $\gamma$ )-Stellung der Seitenkette ( $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ ) zur Imidogruppe Schuld ist, sollen Versuche mit dem aus  $\gamma$ -Picolin darzustellenden  $\gamma$ -Pipicolylaklin,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})$ . zeigen. Vielleicht ist aber auch die Nachbarschaft der Aethylgruppe der Grund für den bisher so wenig glatten Verlauf der Oxydation.

Aus den Oxydationsproducten liessen sich durch vorsichtiges fractionirtes Füllen mit Goldchlorid, wodurch zunächst dunkle Harze gefällt wurden, krystallinische Ausscheidungen eines Hydrochloraurats gewinnen. Dieselben konnten durch Lösen in kaltem Wasser, Ausfällen des Goldes durch Schwefelwasserstoff und nochmaliges fractionirtes Ausfällen mit Goldchlorid von harzigen Beimengungen befreit werden und zeigten nach dieser Reinigung einen höheren und schärferen Schmelzpunkt als vorher. Die reinste Fraction gut krystallisirten Goldsalzes, welches in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich war, besass den Schmp.  $194^0$ , während das Hydrochloraurat des activen Cincholoïpons<sup>3)</sup> bei  $203^0$  schmilzt. Leider reichte die Menge dieses bei  $194^0$  schmelzenden Goldsalzes weder zu einer Analyse, noch zu einer Wiederholung des Reinigungsverfahrens mehr aus. Da mir augenblicklich kein Material mehr zur Verfügung stand, so gedenke ich die Oxydationsversuche im kommenden Semester mit frisch darzustellendem Methylol- $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpiperidin in etwas grösserem Maassstabe fortzusetzen, mit Hilfe von Hrn. C. Bernhart, dem ich für seine treue, geschickte und energische Unterstützung bei Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche zu bestem Danke verpflichtet bin.

1) Skraup, Wiener Monatshefte 9, 811.

2) Nach eigenen Versuchen.

3) Skraup, Wiener Monatshefte 9, 811.