

## 466. G. v. Ostoja Balicki: Ueber Derivate des Pipecolins.

[Aus dem chemischen Institut Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Das Pipecolin wurde bereits von A. Ladenburg durch Reduction von Picolin mit Natrium und Alkohol gewonnen. Dasselbe giebt als secundäre Base mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung, die ebensowenig wie die hieraus durch Reduction zu erhaltende Hydrazinverbindung genauer bekannt ist. Sie ist zwar von H. Bunzel dargestellt<sup>1)</sup>, aber ihre Eigenschaften sind noch nicht näher studirt und auch noch nicht veröffentlicht worden. Deshalb unternahm ich es auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg, genannte Verbindungen zu untersuchen.

Darstellung des Nitrosopipecolins,  $C_6H_{12}N_2O$ .

Aus frisch dargestelltem Pipecolin wird das Nitrosoproduct ebenso wie das Nitrosopiperidin aus Piperidin<sup>2)</sup> dargestellt: Man verdünnt 10 g Pipecolin mit der gleichen Menge Wasser und neutralisirt dieses Gemisch mit 3 Theilen 30-procentiger Schwefelsäure. Die saure Lösung wird dann abgekühlt und zu derselben 2 Theile möglichst concentrirte kalte Natriumnitritlösung tropfenweise zugegeben. Bei gutem Kühlen mit Eis ist die Reaction nach einer Stunde vollendet.

Das Nitrosoproduct setzt sich an der Oberfläche als eine Oelschicht ab, die ausgeäthert, im Scheidetrichter getrennt und mit wenig concentrirter Kalilauge ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium wird das Nitrosoproduct nach Bunzel ohne grosse Verluste im luftverdünnten Raume destillirt. Bei 31 mm Druck hat es den Sdp. 123°.

Analyse nach H. Bunzel.

0.1508 g Sbst.: 0.3098 g  $CO_2$ , 0.1279 g  $H_2O$ . — 0.1408 g Sbst.: 26.6 ccm N (15°, 756.4 mm).

$C_6H_{12}N_2O$ . Ber. C 56.25, H 9.37, N 21.88.  
Gef. » 56.02, » 9.42, » 22.09.

Darstellung des Pipecolylhydrazins (*N*-Aminopipecolin),  $C_6H_{14}N_2$ .

Entsprechend der Darstellung<sup>3)</sup> des Piperylhydrazins kann man aus dem Nitrosopipecolin das betreffende Hydrazinderivat gewinnen. Zu dem Zwecke versetzt man 10 g Nitrosopipecolin mit 100 g Wasser

<sup>1)</sup> H. Bunzel: Inaugural-Dissertation, Breslau 1891.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 222, 298; 127, 75, und diese Berichte 15, 425 [1882].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 859 [1882]. Ludwig Knorr: Ueber Piperylhydrazin.

und 45 g Zinkstaub. Hierauf lässt man bei guter Kühlung, am besten mit Eis, allmählich unter Schütteln 47 g Essigsäure (50-proc.) zufließen. Dann wird die Reaction noch durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, bis der charakteristische Geruch des Nitrosamins verschwunden ist. Aus dem Reaktionsgemische scheidet sich ein Oel ab, das ausgeäthert und in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet wird. Mehrere Portionen werden zusammengegeben und dann der Aether abdestillirt.

Die letzten Wasserspuren wurden aus dem zurückbleibenden Oel durch Trocknen mit Baryt und Destilliren über demselben entfernt.

Man erhält das Pipecolylhydrazin so als wasserklares Oel vom Sdp. 156—160° und dem spec. Gewicht 0.90058 bei 19°, bezogen auf Wasser von 4°.

Das reine Product ist selbst durch Abkühlen in fester Kohlensäure nicht zur Krystallisation zu bringen.

0.2991 g Sbst.: 0.3223 g H<sub>2</sub>O, 0.6877 g CO<sub>2</sub>. — 0.1400 g Sbst.: 30.8 ccm N (758 mm, 24°).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.15, H. 12.28, N 24.56.

Gef. » 62.80, » 12.07, » 24.59.

Salze des Pipecolylhydrazins. Salzsäure wie auch Brom- und Jodwasserstoffsäure führen nur zu dickflüssigen Syrupen, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen sind.

Ein schön krystallisirendes Salz bekommt man indessen mit Pikrinsäure.

Die genau abgewogenen Mengen von Hydrazin und Pikrinsäure wurden in alkoholischer Lösung zusammen erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisirte das Pikrat in dunkel orange gelben Nadeln aus.

Nach viermaligem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol zeigte das Salz den constanten Schmp. 143°.

0.1500 g Sbst.: 26.4 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1085 g Sbst.: 19 ccm N (19°, 746 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 19.58. Gef. N 19.87, 19.75.

Da das Pipecolylhydrazin die Fähigkeit hat, stark zu reduciren, konnte ich keine Metallsalze mit Edelmetallen erhalten.

Die Versuche, mit Traubenzucker, Benzaldehyd, Piperonal, Aceton und Acetophenon, Hydrazone oder Osazone zu bekommen, führten nur zu dunkelbraun gefärbten Oelen, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten, während ich mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu einem Hydrazonderivat, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N.N:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>, nach folgender Methode gelangte:

Zu *p*-Nitrobenzaldehyd liess ich die abgewogene Menge Pipecolylhydrazin zufließen und erwärmte auf dem Wasserbade. In der Wärme

löste sich *p*-Nitrobenzaldehyd im Pipecolylhydrazin unter gelbrother Färbung. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse krystallinisch.

Nach vier- bis fünf-maligem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol bekommt man ein reines Product vom Schmp. 63°.

0.1587 g Sbst.: 25 ccm N (18°, 743 mm). — 0.1390 g Sbst.: 21.2 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{13}H_{17}N_3O_2$ . Ber. N 17.00. Gef. 17.18, 17.10.

#### 467. Otto Ollendorff: Ueber die Einwirkung einiger Aldehyde auf $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -methylpyridin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, das von M. Scholtz<sup>1)</sup> synthetisch dargestellte  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -methylpyridin mit einigen Aldehyden zu condensiren. Dehnel<sup>2)</sup> hat die Condensationsproducte dieser Base mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd beschrieben, Thoraus<sup>3)</sup> condensirte die Base mit Piperonal, sowie *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd.

Ich condensirte die Base zunächst mit *p*-Nitrobenzaldehyd; 8 g Base, 7 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 2 g Wasser erhitzte ich im Bombenofen 8 Stunden auf 140°. Das braune Reactionsproduct löste ich, nach dem Oeffnen der Röhre, in heisser verdünnter Salzsäure auf und entfernte den unverbrauchten Aldehyd durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Aether im Scheidetrichter. Die vom Aether getrennte Flüssigkeit versetzte ich mit Kali, worauf sich sofort ein gelbes Oel abschied. Ich nahm dasselbe in wenig Aether auf und versetzte diesen mit einigen Tropfen Wasser. Nach 1—2-tägigem Stehen in einer Porzellanschale erstarrte das Oel zu einer weisgelben Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen weissen Nadeln sich abscheidet. Die so erhaltene Base, das

$\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -picolyl-*p*-Nitrophenylalkin,

$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(NO_2)$ ,

schmilzt bei 112°; in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich, in Wasser unlöslich.

$C_{19}H_{16}N_2O_3$ . Ber. C 71.2, H 5.0, N 8.8.

Gef. » 70.9, » 5.2, » 9.2.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1726 [1895].    <sup>2)</sup> Ebenda 33, 3494 [1900].

<sup>3)</sup> Ebenda 35, 415 [1902].