

432. A. Lipp und E. Widmann: Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyl- Δ^2 -tetrahydropikolin.

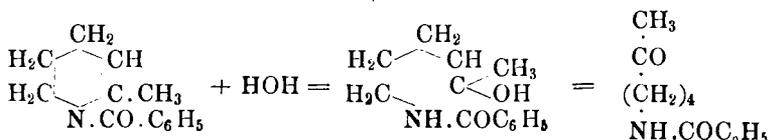
II. Mittheilung: *N*-Methyl- β -Acetopiperidin (*N*-Methyl- β -Piperyl-Methylketon).

(Eingegangen am 26. Juni 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

In der ersten Mittheilung ¹⁾ zeigten wir, dass bei der in der Ueberschrift erwähnten Reaction eine Verbindung entsteht, die durch mehrere aufeinander folgende Vorgänge schliesslich in *N*-Methyl- β -Aethylpiperidin übergeht. Es muss daher bei dieser Condensation der Substituent CH_2OH in der β -Stellung des Piperidinringes eintreten und nicht in der α -Stellung, wie der Eine ²⁾ von uns früher annahm. Die Frage, ob dabei ein $\alpha\beta$ -Derivat oder ein Abkömmling des Pyridins mit nur einer Seitenkette in der β -Stellung entsteht, wurde offen gelassen. Ferner wurde in der erwähnten Abhandlung hervorgehoben, dass nach Ladenburg ³⁾ bei dieser Reaction ein *N*-Methyl- α - Δ^2 -tetrahydropikolin- β -alkin, also ein $\alpha\beta$ -Derivat des Pyridins sich bilde, das dann durch die erwähnte Aufeinanderfolge von Reactionen *N*-Methyl- β -Aethylpiperidin liefere. Auch wiesen wir schon darauf hin, dass bei dieser Annahme Ladenburg's namentlich der Reactionsverlauf bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das *N*-Methyl- $\alpha\beta$ -äthylpiperidin unverständlich bleibt.

Unsere weiteren Versuche führten uns nun zu einer ganz anderen Auffassung der Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyltetrahydropikolin, worüber wir im Folgenden uns zu berichten erlauben.

Schon früher wurde von dem Einen ⁴⁾ von uns beobachtet, dass beim Benzoyliren des Tetrahydropikolins nicht das erwartete Benzoylproduct dieser Base entsteht, sondern eine Verbindung, welche aus dem benzoylirten Tetrahydropikolin durch Wasseraufnahme unter Aufspaltung des Pyridinringes sich ableitet, das Benzoylderivat eines Ketons, wie es nachstehende Formeln erläutern:



Damals wurde die Ansicht ausgesprochen, dass eine derartige Aufspaltung des Pyridinringes erst durch den Eintritt der negativen Benzoylgruppe in das Molekül bedingt werde. Desgleichen wurde

¹⁾ Diese Berichte 38, 2276 [1905].

²⁾ Ann. d. Chem. 294, 135.

³⁾ Ann. d. Chem. 301, 117.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 289, 198.

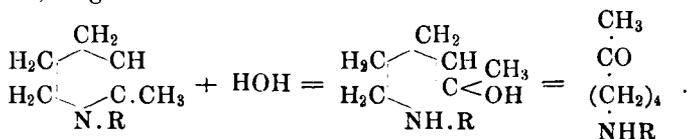
ebenfalls schon früher die Beobachtung gemacht ¹⁾, dass sich Anilin ganz analog zum Brombutylmethylketon verhält wie das Methylamin, dass es mit demselben bromwasserstoffsäures *N*-Phenyl-tetrahydropikolin bildet. Wird aber aus diesem Salz die Base abgeschieden, so tritt eine tiefgehende Veränderung — eine Aufspaltung des Pyridinringes unter Anlagerung der Wasserbestandtheile — ein und es entsteht Phenylamidobutyl-methylketon. Kommt Letzteres mit Säuren zusammen, so entstehen Salze des *N*-Phenyltetrahydropikolins und nicht, wie man erwarten sollte, des Amidoketons, es findet also hierbei unter Wasseraustritt wieder Ringschluss statt. Auch dieses Verhalten wurde dem Einfluss der negativen Phenylgruppe zugeschrieben. Es zeigt daher das Phenylamidobutylmethylketon bei der Salzbildung ein ganz ähnliches Verhalten wie das Cotarnin und Hydrastinin, welche gleichfalls unter Wasserabspaltung und Bildung eines theilweise hydrirten Pyridinringes Salze liefern, worauf zuerst Roser ²⁾ hinwies. Beim Freimachen dieser Basen aus ihren Salzen wird der Pyridinring unter Wasseraufnahme wieder gesprengt, und es entsteht der entsprechende Aldehyd, Cotarnin oder Hydrastinin, während aus den Salzen des *N*-Phenyltetrahydropikolins beim Versetzen mit einer Base ein Keton erhalten wird. Allerdings entsteht bei der Salzbildung des Cotarnins und Hydrastinins eine Doppelbindung zwischen dem Stickstoff- und einem Kohlenstoff-Atom, während beim Phenylamidobutylmethylketon unter dieser Bedingung sich die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ausbildet. Bei Cotarnin und Hydrastinin findet ferner unter Wasserabspaltung Ringschluss statt bei der Reduction der Carbonylgruppe dieser Basen und zwar bildet sich dabei ein widerstandsfähiger Piperidinring.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass das eben erwähnte eigenthümliche Verhalten des Benzoyltetrahydropikolins und *N*-Phenyltetrahydropikolins nicht allein durch die negativen Atomgruppen Benzoyl und Phenyl bedingt sei, sondern dass dasselbe in erster Linie durch die Constitution dieser Basen begründet werde, vorzugsweise durch die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, von welchen das eine dem Stickstoff benachbart und noch mit einem Kohlenwasserstoffrest (CH₃) verbunden ist. Dadurch ist die Möglichkeit zur Bildung eines Ketons gegeben, ähnlich wie bei den Salzen des Cotarnins und Hydrastinins eine solche zur Entstehung eines Aldehyds. Folgende

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 234.

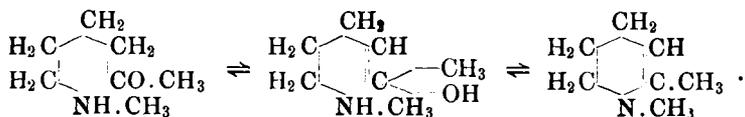
²⁾ Ann. d. Chem. 249, 156 und 168. Vergleiche auch Freund, Ann. d. Chem. 271, 311.

Formeln, worin R Wasserstoff oder ein kohlenstoffhaltiges Radical bedeutet, mögen dies versinnbildlichen:



Ohne Zweifel wird auch das Radical, welches mit dem Stickstoff verbunden ist, bei diesen Reactionen einen bestimmten Einfluss ausüben, aber es wird nicht allein maassgebend für ihren Verlauf sein. Während nämlich das *N*-Phenyltetrahydropikolin als solches überhaupt nicht hergestellt werden konnte, sondern nur das entsprechende Keton, lässt sich das Tetrahydropikolin leicht gewinnen, indessen konnte das sich davon ableitende Keton nicht isolirt werden. Es verhalten sich also beide Verbindungen, von welchen die eine Phenyl, die andere Wasserstoff am Stickstoff enthält, wesentlich verschieden. Man darf aber wohl annehmen, dass die wässrige Lösung des Tetrahydropikolins gemäss dem Verhalten beim Benzoyliren das entsprechende Keton enthält, das aber schon beim Abscheiden mit Aetzkali unter Wasserabspaltung und Ringschluss in Tetrahydropikolin übergeht, ähnlich wie bei der Salzbildung. Sobald die Doppelbindung im Pyridinring durch Reduction aufgehoben wird, hört auch die Labilität der Verbindung auf; bei den von dem Einen von uns aus dem Tetrahydropikolin und seinen Homologen ¹⁾ hergestellten Piperidinderivaten ist eine solche Aufspaltung des reducirten Ringes nicht mehr zu beobachten. Daher darf wohl dieses eigenthümliche Verhalten der Tetrahydropyridine, wie schon hervorgehoben, vorzugsweise der darin enthaltenen Doppelbindung zugeschrieben werden.

Aehnlich wie das Tetrahydropikolin und sein am Stickstoff phenylirtes Homologe werden sich auch die übrigen Homologen verhalten. Wir dürfen daher auch von dem *N*-Methyltetrahydropikolin annehmen, dass es in verdünnter, wässriger Lösung nicht als theilweise hydrirtes Pyridinderivat, sondern als Keton enthalten ist. Beim Versetzen einer solchen Lösung mit Aetzkali, also beim Abscheiden und Entwässern geht das Keton wieder in das Pyridinderivat über, ebenso wie bei der Salzbildung. Wir haben daher die folgenden wechselseitigen Beziehungen beider Verbindungen, wobei intermediär ein ungesättigter Alkohol auftritt:



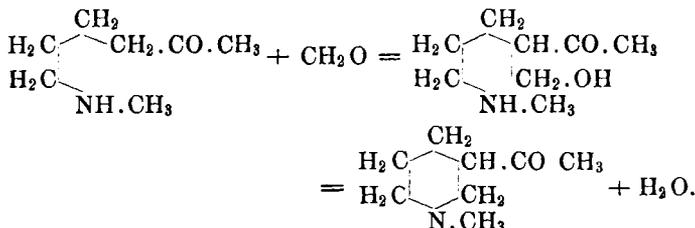
¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 198.

Damit steht auch die Thatsache in Einklang, dass das *N*-Methyltetrahydropikolin beim Zusammenbringen mit Wasser sich nur allmählich auflöst, obgleich es in grosser Menge darin löslich ist. Es bleibt zuerst einige Zeit als Oel neben dem Wasser bestehen, und erst nach und nach findet völlige Lösung unter Wärmeentwicklung statt.

Wenn nun eine solche Lösung nicht *N*-Methyltetrahydropikolin, sondern das entsprechende Keton enthält, so wird der Formaldehyd ganz ähnlich darauf einwirken, wie dies Tollens und seine Mitarbeiter bei den Untersuchungen über das Verhalten dieses Aldehyds zu Aceton und verschiedenen Ketoverbindungen bei Anwesenheit einer Base, nämlich Calciumhydroxyds, festgestellt haben.¹⁾

Es wird zunächst ein Wasserstoffatom der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe durch Methylol (CH_2OH) ersetzt werden, hierauf findet unter Wasserabspaltung Bildung eines Piperidinringes statt, der dann widerstandsfähig und nicht mehr so leicht aufspaltbar ist. Damit scheint die Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyltetrahydropikolin beendet zu sein; wenigstens wurde bis jetzt nicht beobachtet, dass mehrere Methylolgruppen in das Molekül eintreten, während die Reaction in den von Tollens und seinen Mitarbeitern studirten Fällen, wo eine solche Ringbildung ausgeschlossen ist, sich wiederholt, bis alle Wasserstoffatome an den mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatomen durch die Methylolgruppe ersetzt sind und ausserdem die Carbonylgruppe auch noch reducirt wird.

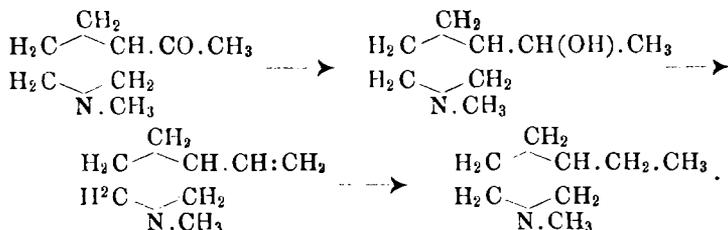
Die Reactionen finden schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht statt. Damit wird eine bei der Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyltetrahydropikolin bis jetzt auffallende Thatsache, nämlich die Leichtigkeit, womit beide Verbindungen auf einander reagiren, verständlich. Den dabei stattfindenden Reactionsverlauf veranschaulichen folgende Formeln:



Es entsteht also nicht ein Tetrahydropyridin-, sondern ein Piperidin-Derivat mit einem Substituenten in der β -Stellung, *N*-Methyl- β -Acetopiperidin oder *N*-Methyl- β -Piperylmethylketon. Dadurch wird auch das Verhalten der neuen Base leicht erklärlich, während es nach der erwähnten Annahme Ladenburg's unverständlich blieb.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 69, 79, 82; 289, 46.

Die von dem Einen von uns beschriebenen Tetrahydropikoline werden nämlich beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure leicht reducirt¹⁾, das durch Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Methyltetrahydropikolin erhaltene Condensationsproduct dagegen nicht. Dieses verschiedene Verhalten ist bei Annahme der früher von dem Einen von uns, sowie der von Ladenburg vorgeschlagenen Constitution wenigstens sehr auffallend, wird aber leicht verständlich, wenn *N*-Methyl- β -Acetopiperidin vorliegt. Auch das übrige Verhalten dieser Base und ihrer Abkömmlinge wird völlig klar, besonders das Verhalten zu Natrium und Alkohol, die Wasserabspaltung aus der dabei entstandenen Base, sowie die Ueberführung der bei letzterem Vorgang erhaltenen Verbindung in *N*-Methyl- β -Aethylpiperidin. Nachstehende Formeln veranschaulichen diese Reactionen:



Folgende Versuche sollen den Beweis für die Richtigkeit der eben entwickelten Anschauungen erbringen.

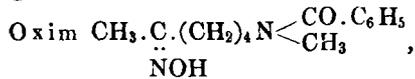
I. In der wässrigen Lösung des *N*-Methyltetrahydropikolins befindet sich eine Base mit einer Carbonylgruppe.

Benzoyl-*N*-Methylamidobutyl-methylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Das *N*-Methyl-tetrahydropikolin lässt sich in wässriger Lösung benzoyliren; daher kann in dieser Lösung nicht die Base als solche enthalten sein, sondern es muss sich darin das entsprechende Keton, das *N*-Methylamidobutylmethylketon befinden, welches am Stickstoff ein durch die Benzoylgruppe ersetzbares Wasserstoffatom enthält.

Die Benzoylverbindung wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des *N*-Methyltetrahydropikolins nach Schotten-Baumann behandelt. Es bildet ein dickes, farbloses Oel, das auch beim Abkühlen auf -12° nicht fest wurde. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, doch reagirt die entstandene Lösung alkalisch. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen gut auf obige Formel. Wird die Benzoylverbindung mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft, so findet

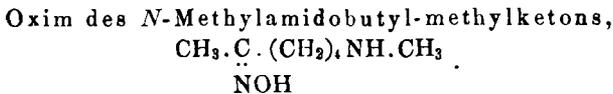
¹⁾ Vergl. Ladenburg, Ann. d. Chem. 304, 54.

keine Zersetzung statt; auch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° ist sie beständig, erst bei 140—150° wird sie glatt in Benzoëssäure und salzsaures *N*-Methyltetrahydropikolin zersetzt. Erstere wurde durch Krystallform und Schmelzpunkt, Letzteres durch Herstellen des Goldsalzes identificirt. Die Benzoylverbindung liefert das



enthält daher eine Carbonylgruppe. Wird sie nämlich mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholisch-wässriger Lösung unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumcarbonats auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt und hernach der Alkohol verdunstet, so kann mit alkoholfreiem Aether ein gelbes Oel ausgezogen werden, das nach längerem Stehen im Vacuum die obige Zusammensetzung besitzt. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Fehling'sche Lösung wird davon auch beim Kochen nicht reducirt. In Kalilauge ist die Verbindung leicht löslich; aus dieser Lösung wird sie durch Kohlendioxyd wieder als Oel abgeschieden. Im krystallisirten Zustande konnten wir das Oxim nicht erhalten.

Auch mit Phenylhydrazin verbindet sich das Benzoyl-*N*-Methylamidobutyl-methylketon, doch war die Verbindung nicht rein zu erhalten.



Bringt man die wässrige Lösung des *N*-Methyltetrahydropikolins mit der Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins zusammen, so tritt Erwärmung ein; zur Vollendung der Reaction wurde noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure schied sich das salzsaure Oxim nur in undeutlich krystallinischen Massen aus und war nur schwer rein zu erhalten, weshalb mit der berechneten Menge von Natriumcarbonat das Oxim freigemacht, die Lösung in gelinder Wärme eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde. Da dieser Auszug nicht chlorfrei war, wurde er neuerdings eingedampft und nun die rückständige Masse mit alkoholfreiem Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung erhält man schön ausgebildete Täfelchen von rhombischem Querschnitt, welche bei 80—81° schmelzen. In Wasser sind sie leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich. Aus absolutem Alkohol, worin das Oxim schwerer als in Wasser löslich

ist, erhält man gleichfalls gut ausgebildete Krystalle. In kaltem Aether ist es ziemlich schwer löslich. Es ist schwach hygroskopisch. Die Analyse bestätigt obige Formel.

Das salzsaure Salz des Oxims wurde zwar krystallisirt, aber nicht ganz rein erhalten.

Salzsaures Semicarbazon des *N*-Methylamidobutyl-methylketons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$
 $\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$

Beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit einer ebensolchen Lösung der äquivalenten Menge Base trat nur schwaches Erwärmen ein. Hierauf wurde die Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das salzsaure Semicarbazon des Ketons strahlig krystallinisch aus. Aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt, bildet es weisse, warzige Krystallaggregate, die leicht in Wasser, schwer in heissem absoluten Alkohol und unlöslich in Aether sind. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer und reducirt in der Wärme kräftig Fehling'sche Lösung. Sie schmelzen bei 162° unter Gasentwicklung. Die lufttrockene Substanz besitzt obige Zusammensetzung.

Aus diesem Salz kann mit Natriumcarbonat das freie Semicarbazon abgeschieden werden. Man erhält es aus absolutem Alkohol in büschelförmig verwachsenen Nadeln, die in kaltem absoluten Alkohol schwer, in heissem leichter löslich sind. Sie lösen sich in Wasser sehr leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus welcher bei etwas erhöhter Temperatur Ammoniak entweicht. Es gelang indess nicht, das freie Semicarbazon in ganz reinem Zustand zu erhalten.

Auch mit Phenylhydrazin reagirt die wässrige Lösung des *N*-Methyltetrahydropikolins, allein die entstandene Verbindung ist sehr zersetzlich, weshalb sie nicht weiter untersucht wurde.

Nach diesen Ergebnissen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das *N*-Methyltetrahydropikolin in wässriger Lösung nicht als solches, sondern als *N*-Methylamidobutyl-methylketon enthalten ist.

II. Das Condensationsproduct von Formaldehyd mit *N*-Methyltetrahydropikolin enthält eine Carbonylgruppe und ist *N*-Methyl- β -acetopiperidin.

Oxim des *N*-Methyl- β -acetopiperidins, $\text{C}_5\text{H}_9\overset{\text{O}}{\underset{\text{NOH}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)\text{N} \cdot \text{CH}_3$

Bringt man das salzsaure Salz der Base mit der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in wässriger

Lösung zusammen und erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade, so lässt sich nach dem Erkalten das Oxim, wenn auch etwas schwierig, mit Aether ausschütteln. Beim Umkrystallisiren aus Aether erhält man hübsche kleine Prismen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leicht löslich sind; die Lösung reagirt stark alkalisch. In absolutem Alkohol sind sie leicht, weniger leicht in Aether löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 117—120°. Ueber Schwefelsäure getrocknet, besitzen sie eine Zusammensetzung, welche der obigen Formel entspricht. In Kalilauge sind sie löslich und werden aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden.

Phenylhydrazon des salzsauren *N*-Methyl- β -acetopiperidins,

$$\text{C}_5\text{H}_9\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{HCl}$$

$$\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$$

Es entsteht beim einstündigen Erhitzen der salzsauren Piperidinbase in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Hierauf wurden das Lösungsmittel und das entstandene Wasser verdampft und der Rückstand mit absolutem Aether ausgezogen, um etwa überschüssiges Phenylhydrazin zu entfernen. Der mit Aether erschöpfte Rückstand wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten und Verdunsten dieser Lösung scheiden sich glänzende, körnige Krystalle ab, die unlöslich in Aether, in warmem, absolutem Alkohol ziemlich leicht und leicht löslich in Wasser sind. Sie reduciren Fehling'sche Lösung auch in der Kochhitze nicht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 201—202°, wobei sie eine braun gefärbte Flüssigkeit liefern. Die Analyse stimmt auf obige Formel.

Dieselben Krystalle wurden erhalten, als wir das freie *N*-Methyl- β -acetopiperidin mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzen, wobei sich in dem öligen Gemenge Wassertröpfchen abschieden, hierauf die Reaktionsmasse vorsichtig mit Salzsäure neutralisirten, abdampften und den Rückstand mit Aether zuerst auszogen und dann aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirten.

Das freie Phenylhydrazon war nur ölig zu erhalten und wurde nicht weiter untersucht.

Salzsaures Semicarbazon des *N*-Methyl- β -acetopiperidins,

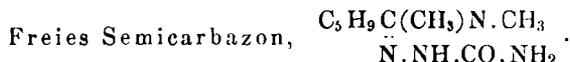
$$\text{C}_5\text{H}_9\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{HCl}$$

$$\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$$

Bringt man die freie Base mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids, in wenig Wasser gelöst, zusammen, so erwärmt sich das Gemisch schwach. Es wird dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem

Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindampfen der fast neutralen Flüssigkeit auf ein kleines Volumen scheidet sich das Semicarbazonchlorhydrat krystallinisch ab, welches man mit absolutem Alkohol auswäscht. Aus der Lösung in heissem, absolutem Alkohol oder in warmem Wasser erhält man es dann beim Erkalten in wasserhellen, sechsseitigen, glänzenden Prismen oder Täfelchen, welche in Wasser leicht zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löslich sind. Von Aether werden sie nicht, von kaltem, absolutem Alkohol schwer, leichter aber von heissem gelöst. Die Fehling'sche Lösung wird davon auch in der Kochhitze nicht reducirt.

Die lufttrocknen Krystalle enthalten 3 Mol. Krystallwasser und schmelzen bei 184°. Ueber Schwefelsäure verlieren sie allmählich fast alles Wasser, der Rest desselben entweicht aber auch nicht im Vacuum über Schwefelsäure, sondern erst beim Erhitzen auf 100—110°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 200—202° unter Bräunung und Gasentwicklung. Beim Stehen an der Luft nimmt sie nach und nach wieder 3 Mol. Wasser auf.



Die wässrige Lösung der salzsauren Verbindung wurde mit der zur Bindung der Salzsäure berechneten nötigen Menge von Natriumcarbonat auf dem Wasserbade abgedampft und aus dem Rückstand in einem Extractionsapparate das freie Semicarbazon mit absolutem Aether ausgezogen. Aus absolut-alkoholischer Lösung scheidet es sich in zu Drusen verwachsenen glänzenden Blättchen aus, die bei 175° ohne Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser lösen sie sich sehr leicht zu einer kräftig alkalisch reagirenden Flüssigkeit, ebenso sind sie in absolutem Alkohol leicht, in Aether aber schwer löslich. Die Fehling'sche Lösung reduciren sie auch in der Wärme nicht. Sie sind krystallwasserfrei und entsprechen in der Zusammensetzung obiger Formel.

Da die Base, welche bei der Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Methyltetrahydropikolin entsteht, ein Oxim, salzsaures Phenylhydrazon und ein Semicarbazon bildet, so darf wohl mit Bestimmtheit angenommen werden, dass sie eine Ketogruppe enthält, dass also ein Acetopiperidinderivat vorliegt.

Für diese Annahme spricht ferner die Thatsache, dass die Base mit Natriumamalgam reducirt und das Reductionsproduct mit Chromsäure wieder zum Ausgangsmaterial oxydirt werden kann.

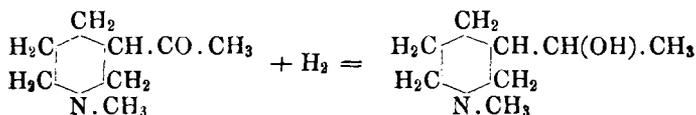
Reduction mit Natriumamalgam.

Trägt man in die wässrige Lösung des Chlorhydrats der Base allmählich die dreifache Menge des berechneten Natriumamalgams ein und neutralisirt von Zeit zu Zeit das gebildete Natriumhydroxyd mit Salzsäure, so entsteht der dem Keton entsprechende Alkohol. Nach dem Abgiessen der Lösung von dem gebildeten Quecksilber wurde sie mit Aetzkali übersättigt und mit Wasserdampf die neue Base übergetrieben. Das geruchlose Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und abgedampft. Von einem Theil des hinterbliebenen Salzes stellten wir ein Goldsalz her, welches sich in warzig verwachsenen Blättchen abschied, die bei 124—125° schmolzen. In Goldgehalt und Eigenschaften stimmt dieses Salz überein mit dem Chloraurat des *N*-Methylpipekolyalkins, wie es der Eine¹⁾ von uns früher beschrieb.

Aus dem grösseren Theil des salzsauren Salzes machten wir die Base frei. Nach dem Trocknen mit Aetzkali ging die Hauptmenge derselben bei 214.5—216.5° über und zeigte die Eigenschaften der früher²⁾ als *N*-Methylpipekolyalkin beschriebenen Verbindung. Ausserdem bildete sich auch noch eine geringe Menge einer höher siedenden Base, wohl das entsprechende Pinakon, das nicht weiter untersucht wurde³⁾.

Von der destillirten Base wurde noch das Quecksilberchloriddoppelsalz gewonnen. Dasselbe schied sich aus der heissen wässrigen Lösung in kurzen Prismen bis körnigen Krystallen aus, hat die Zusammensetzung $C_7H_{14}ONCH_3 \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$ und schmilzt bei 165° ohne sich vollständig zu verflüssigen. Es stimmt daher mit dem früher als Quecksilberdoppelsalz des *N*-Methylpipekolyalkins beschrieben⁴⁾ überein.

Wie zu erwarten war, ist die Reduction des *N*-Methyl- β -Acetopiperidins mit Natriumamalgam in folgender Weise verlaufen:



Es ist *N*-Methyl- β -Piperyl-Methylalkin entstanden, das früher irrthümlicher Weise als *N*-Methylpipekolyalkin bezeichnet und aufgefasst wurde. Nebenbei bildete sich auch eine geringe Menge des entsprechenden Pinakons.

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 143.

²⁾ Ann. d. Chem. 294, 141.

³⁾ Vergl. Engler u. Bauer, diese Berichte 24, 2530 [1891]; Engler u. Rosumoff, diese Berichte 24, 2527 [1891]; Engler u. Majman, diese Berichte 24, 2536 [1891].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 294, 145.

Oxydation des *N*-Methyl- β -Piperyl-Methylalkins mit Chromsäure.

Dass die bei der Reduction mit Natriumamalgam erhaltene Base thatsächlich ein secundärer Alkohol ist, geht aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure hervor. Zwar führte ein Versuch, die Oxydation in Eisessiglösung mit Chromtrioxyd zu bewirken, nicht zu dem erwarteten Ziel, wohl aber sehr leicht die Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat.

Der basische Alkohol wurde mit der berechtigten Menge Schwefelsäure (1 : 3) und Kaliumbichromat zusammengebracht und, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung zu bemerken war, zunächst 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann noch ½ Stunde auf freier Flamme gekocht. Die grün gewordene Flüssigkeit übersättigten wir mit Kalilauge und trieben die entstandene Base mit Wasserdampf ab. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Destillat schieden sich nach dem Concentriren beim Stehen über Schwefelsäure strahlige verwachsene Krystalle des salzsauren *N*-Methyl- β -Acetopiperidins aus, welche bei 156–157° schmelzen, wie früher angegeben¹⁾, und den erwarteten Chlorgehalt aufwiesen.

Das davon hergestellte Goldsalz bildet körnige Krystalle und verwachsene gelbe Blättchen, welche bei 110° zusammensintern, bei 120° schmelzen und sich bei 135° unter Gasentwicklung zersetzen, sich also verhalten, wie das seiner Zeit beschriebene Chloraurat des *N*-Methyl- β -Acetopiperidins²⁾.

Durch diese verschiedenen, im Vorhergehenden mitgetheilten Reactionen ist der sichere Nachweis erbracht, dass in der Base, welche bei der Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Methyltetrahydropikolin entsteht, eine Ketogruppe enthalten ist. Ferner haben wir in der ersten Mittheilung gezeigt, dass sich aus dieser Ketobase durch einfache Reactionen ein β -Aethylpiperidinderivat erhalten lässt. Es kann daher kein Zweifel mehr bestehen, dass das erwähnte Condensationsproduct *N*-Methyl- β -Acetopiperidin (*N*-Methyl- β -Piperylmethylketon) ist. Daher findet die Reaction weder so statt, wie der Eine³⁾ von uns früher annahm, noch wie Ladenburg⁴⁾ sie auseinandersetzte.

Die aus dem *N*-Methyl- β -Acetopiperidin bei der Reduction erhaltene Base gehört daher nicht der α - oder $\alpha\beta$ -Reihe an, sondern ist ein β -Derivat des Piperidins, *N*-Methyl- β -Piperyl-Methylalkin, also ein secundärer und nicht ein primärer basischer Alkohol. Die daraus

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 138.

²⁾ Ann. d. Chem. 294, 139.

³⁾ Diese Berichte 25, 2197 [1892] und Ann. d. Chem. 294, 135.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 286 [1898] und Ann. d. Chem. 301, 117.

beim Erhitzen mit Salzsäure durch Wasserabspaltung gewonnene Base ist dementsprechend *N*-Methyl- β -vinylpiperidin.

Dem *N*-Methyltetrahydropikolin homologe Basen und ihre Condensationsproducte mit Aldehyden werden in gleicher Richtung untersucht.

München, den 24. Juni 1905.

Gasanalytisches Laboratorium der technischen Hochschule.

433. K. A. Hofmann und W. Metzener:
Ueber Ultramarinblau.

[Mittheilg. aus d. chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1905.)

Bekanntlich wird blaues Ultramarin zum Unterschied von anderen blauen Farbstoffen durch verdünnte Säuren oder sauer reagirende Salzlösungen schnell zersetzt, wobei Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und freier Schwefel auftreten. Hieraus hat man geschlossen ¹⁾, dass der Chromophor im Ultramarin aus einer Polysulfidgruppe. S. S. Na oder einem unvollständigen Oxydationsproducte derselben bestehe, wengleich die blaue Farbe bei anderen Disulfiden oder Thiosulfaten mit ungefärbten sonstigen Bestandtheilen sich nicht wieder findet. Wohl aber ist die von R. Weber ²⁾ erhaltene Verbindung S₂O₃ dem Ultramarin ähnlich (grünblau bis blau) gefärbt; doch scheint ihre Entstehung aus Schwefel und rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid auf den ersten Blick hin jeden Gedanken an eine nähere Verwandtschaft der beiden blauen Stoffe auszuschliessen, weil man ja das Ultramarin gegen Säuren überhaupt für unbeständig hält.

Wir fanden nun, dass Ultramarinblau in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure oder Eisessig eine ganz erstaunliche Stabilität besitzt.

Durch eine Schwefelsäure von 98.5 Gewichtsprocent wurde in verschlossener Flasche Ultramarin S ³⁾ aus den vereinigten Ultramarin-fabriken (Fabrik in Schweinfurt) innerhalb 6 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur nicht sichtbar verändert. Das reinblaue Pulver verlor trotz wiederholtem Schütteln unter der ca. 100-fachen Menge der Säure weder an Nuance noch an Intensität der Farbe. Bei einer

¹⁾ Genaue Zusammenstellung früherer Arbeiten siehe: Ultramarin, von Dr. Reinhold Hoffmann (1902) Braunschweig Vieweg und Sohn.

²⁾ Poggendorff's Annalen 156, 531.

³⁾ Analyse siehe später.