

wie Wertheim angiebt, keine Spur der festen Base, sondern das erhaltene Product war flüssig. Auch Wertheim erwähnt nichts von der festen Base; denn er selbst hielt sein Product für Coniin. Die Versuche zur Reindarstellung der flüssigen Base, sowie zur Feststellung der Constitution dieser Basen werden fortgesetzt.

**576. Karl Löffler und M. Kirschner: Derivate des  $\alpha$ -Picolylyl- und  $\alpha$ -Picolylmethyl-Alkins.**

[III. Theil.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

In früheren Untersuchungen wurde bereits nachgewiesen, dass aliphatische Amine auf die Bromide des  $\alpha$ -Picolylyl- und  $\alpha$ -Picolylmethyl-Alkins glatt unter Bildung amidirter Pyridine einwirken.

Nunmehr wurde versucht, wie sich ringförmige Amine diesbezüglich verhalten; ausserdem wurde das Verhalten der entsprechenden halogenhaltigen Piperidinverbindungen aliphatischen Aminen gegenüber studirt und dabei gefunden, dass auch hier glatt ein Austausch des Halogens mit dem Aminrest stattfindet, wobei bisher unbekannte, in der Seitenkette amidirte Piperidinbasen erhalten wurden.

Da alle so gewonnenen Amine asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wurden auch Spaltungsversuche mit  $\alpha$ -Weinsäure und Campherulfosäure angesetzt; alle Versuche einer Trennung in die optisch activen Componenten scheiterten aber an der äusserst leichten Löslichkeit der Salze.

$\alpha$ -Pipecolyl- $\alpha$ -äthylpyridin,  $C_5H_4N \cdot C_2H_4 \cdot C_5H_9N \cdot CH_3$ .

Das von dem Einen von uns bereits früher<sup>1)</sup> beschriebene Bromid des  $\alpha$ -Picolylylalkins wurde mit der doppelten Menge  $\alpha$ -Pipecolin in absolutem Alkohol 1 : 1 gelöst und durch 5—6 Stunden auf 100° erhitzt; schon in der Kälte schieden sich nach kurzer Zeit Krystallnadelchen aus. Die alkoholische Lösung des Reaktionsgemisches wird schwach weinsauer gemacht und eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und durch Schütteln mit Aether die höheren Bromide entfernt. Die Base wird mit Alkali abgeschieden, in Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet und im Vacuum destillirt.

Bei 152° und 15 mm Druck geht sie als ein dickflüssiges, farbloses und schwach riechendes Oel über. Die Base ist in Alkohol,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 161 [1904].

Aether, Chloroform leicht, in Wasser schwerer löslich. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmuspapier stark basisch. Das spezifische Gewicht ist  $d = 1.0105$  bei  $15^{\circ}$ .

0.1414 g Sbst.: 0.3955 g  $\text{CO}_2$ , 0.1250 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . Ber. C 76.47, H 9.80.

Gef.  $\rightarrow$  76.28,  $\rightarrow$  9.82.

Die Base, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, liess sich weder mit *l*-Weinsäure noch mit Camphersulfosäure spalten, da die betreffenden Salze nicht krystallisirten.

Das salzsaure Salz erhält man aus der absolut-alkoholischen Lösung durch Zusatz von trockenem Aether als feine, weisse Krystallnadelchen vom Schmp.  $175^{\circ}$ .

0.108 g Sbst.: 0.066 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Ber. Cl 25.58. Gef. Cl 25.92.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung in Form hellgelber, glänzender Lamellen aus, die unter dem Mikroskop als flache, verästelte Nadelchen erscheinen. Schmp. unter Zersetzung bei  $190^{\circ}$ .

0.0751 g Sbst.: 0.0333 g Au.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2(\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3)$ . Ber. Au 44.57. Gef. Au 44.34.

Das Platinsalz fällt in schönen, feinen, lichtgelben Blättchen von Perlmutterglanz aus und zersetzt sich bei  $230$ – $232^{\circ}$ , ohne zu schmelzen.

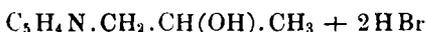
0.1046 g Sbst.: 0.0329 g Pt.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}) \cdot \text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 31.75. Gef. Pt 31.45.

Das Pikrat fällt erst ölig aus, wird aber bald fest. Schmp.  $131$ – $132^{\circ}$ .

Das Quecksilberdoppelsalz fällt erst nach längerer Zeit in schönen, weissen, porzellanartigen Nadelchen aus, die bei  $118^{\circ}$  schmelzen.

#### Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf $\alpha$ -Picolyl-methylalkin.



Das nach A. Ladenburg<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Picolin und Acetaldehyd dargestellte  $\alpha$ -Picolylmethylalkin wurde mit der vierfachen Menge bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure 12–14 Stunden auf  $125^{\circ}$  erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der röthliche Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und vom Phosphor abfiltrirt. Unter Kühlung wird dann die Base durch concentrirte Pottaschelösung abgeschieden, durch Schütteln mit Aether gelöst und über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die freie Brombase als leicht flüssiges, gelblich-braunes Oel von intensivem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch zurück. Sie ist

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 124.

schwerer als Wasser und darin schwer löslich. Sie lässt sich nicht destilliren, sondern lagert sich beim Erwärmen in einen isomeren Körper um, der später Erwähnung finden wird. Die Zusammensetzung der Base wurde durch Analyse ihrer Salze bestimmt. Ausbeute: Aus 60 g Alkin 70 g Bromid.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Lösung in grünlich-gelben, moosartigen Nadelchen aus; es wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und die tafelförmigen Krystalle analysirt. Schmp. 105°.



Das Platinsalz fällt als schmutzig-gelbes Pulver aus. Schmp. 170°.

Das Goldsalz ist anfangs ölig, wird aber bald fest: es krystallisirt in dunkelgelben, kleinen Nadelchen vom Schmp. 102—103°.

0.103 g Sbst.: 0.038 g Au.



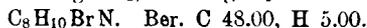
Umwandlung der flüssigen, bromhaltigen Base in ein festes Pyridoniumbromid,



Schon früher<sup>1)</sup> wurde die Beobachtung gemacht, dass die in der Seitenkette halogenhaltigen Pyridine leicht durch intramolekulare Umlagerung in isomere Pyridoniumverbindungen übergehen.

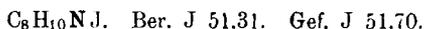
Dies war auch hier der Fall; wird die freie ölige Base längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so bemerkt man schon nach 2—3 Tagen die Ausscheidung eines schweren, dunklen Oeles, das nach weiterem Stehen zu krystallisiren beginnt, bis schliesslich alles fest wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man es rein. Auch durch Fällen der absolut-alkoholischen Lösung mit trockenem Aether erhält man es in weissen Nadelchen, die analysenrein sind. Sie sind in Alkohol, Chloroform, Aceton sehr leicht, in Benzol schwer, in Aether unlöslich. Aus Acetessigester scheidet sich Bromid in farblosen Blättchen vom Schmp. 162° ab.

0.1405 g Sbst.: 0.247 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O.



Gef. » 47.94, » 4.44.

Das Pyridoniumjodid erhält man auf Zusatz einer concentrirten Jodkaliumlösung zu einer concentrirten Lösung des Bromids in Form schwer löslicher, weisser Nadelchen, die in Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind. Schmp. 147°.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 161 [1904].

Das Pyridoniumchlorid erhält man ebenfalls aus dem Bromid durch Schütteln der warmen, wässrigen Lösung mit feuchtem, frisch gefälltem Silberchlorid. Die von dem Bromsilber abfiltrirte Lösung wird eingedampft, wobei das Chlorid krystallinisch zurückbleibt. Es ist hygroskopisch und schmilzt bei 122°.

Mit Platinchlorid giebt es ein schönes, röthlich-gelbes, in langen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, das bei 188° schmilzt.

0.118 g Sbst.: 0.035 g Pt.

$C_{15}H_{20}N_2.PtCl_6$ . Ber. Pt 30.08. Gef. Pt 29.78.

### 2-Diäthylamino- $\alpha$ -propyl-pyridin,



Das flüssige Bromid des Picolylmethylalkins wird in der 2—3-fachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit der doppelten molekularen Menge Diäthylamin versetzt. Man erhitzt im Bombenofen durch 12 Stunden auf 120—125°. Die Röhren öffnen sich ohne Druck, der Inhalt ist klar und roth gefärbt. Die schwach mit Weinsäure angesäuerte Flüssigkeit dampft man zur Vertreibung des Alkohols zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und zerlegt mit Kali, wodurch die Base als rothbraune Schicht abgeschieden wird. Man schüttelt 3—4 Mal mit Aether aus und trocknet mit geschmolzenem Kaliumcarbonat. Nach dem Verdunsten des Aethers wird im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge geht bei 122° und 12 mm Druck als schwach gelbes, dickflüssiges Oel über, das in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich ist. Es ist leichter als Wasser und zeigt Fischgeruch.

0.1862 g Sbst.: 0.5116 g  $CO_2$ , 0.1685 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{20}N_2$ . Ber. C 74.88, H 10.55.

Gef. » 74.84, » 10.06.

Das Pikrat fällt aus der wässrigen Lösung auf Zugabe von Pikrinsäure in Form kleiner eigelber Nadelchen aus. Aus Alkohol lässt es sich gut umkrystallisiren. Es schmilzt bei 108°.

0.0486 g Sbst.: 7.0 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{12}H_{20}N_2.2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ . Ber. N 17.02. Gef. N 16.79.

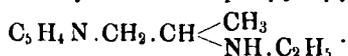
Das Platinsalz fällt erst ölig aus, krystallisirt jedoch in einigen Tagen in kleinen orangegelben Nadelchen, die bei 190° schmelzen.

0.123 g Sbst.: 0.399 g Pt.

$(C_{12}H_{20}N_2.2HCl).PtCl_4$ . Ber. Pt 32.36. Gef. Pt 32.43.

Das Goldsalz fällt ebenfalls ölig aus, wird aber bald fest. Die hellgelben Nadelchen schmelzen dann bei 160°.

Das Quecksilbersalz ist anfangs ölig, krystallisirt aber nach einiger Zeit in sternförmig angeordneten Nadelchen aus, die bei 110° schmelzen.

2-Monoäthylamino- $\alpha$ -propyl-pyridin,

Der Verlauf der Reaction ist analog der vorigen. Das flüssige Bromid wurde mit der dreifachen Menge Monoäthylamin und wenig absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 125° erhitzt. Der schwach röthlich gefärbte Inhalt wurde mit Weinsäure angesäuert, eingedampft und die höheren Bromide in Aether gelöst. Die Base wird mit Alkali abgeschieden, in Aether aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet.

Nach dem Vertreiben des Aethers wurde im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge sott bei 108—109° und 13 mm Druck. Die Base ist farblos, wird aber an der Luft bald gefärbt. Sie ist sehr hygroskopisch und in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich. Das specifische Gewicht ist 0.9533. Die Ausbeute ist gut.

0.1202 g Sbst.: 0.321 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.17, H 9.75.

Gef. » 72.83, » 9.81.

Das Platinchloriddoppelsalz fällt sofort körnig aus. Aus Wasser umkrystallisirt, entstehen grosse, gut ausgebildete Prismen von prachtvoller granatrother Farbe. Schmelzpunkt unter Bräunung und Zersetzung bei 225°.

0.1248 g Sbst.: 0.0395 g Pt.

Ber. Pt 32.08. Gef. Pt 31.65.

Das salzsaure Salz giebt mit wässriger Goldchloridlösung sofort ein schönes Salz, das, aus Wasser umkrystallisirt, in eigelten, verstrickten Nadelchen ausfällt, die bei 204° schmelzen.

0.1216 g Sbst.: 0.0566 g Au.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> · 2(HCl · AuCl<sub>3</sub>). Ber. Au 46.88. Gef. Au 46.57.

Das Quecksilbersalz krystallisirt nach längerem Stehen in schönen, grossen, farblosen Tafeln aus. Schmp. 146°.

Das Pikrat ist erst ölig. Bald jedoch krystallisiren prachtvolle, grosse Krystalle von gelber Farbe aus. Schmp. 178°.

Die Base liefert, mit Natriumnitritlösung in salzsaurer Lösung versetzt, eine Nitrosoverbindung, die sich aber erst auf Zusatz von Alkali als röthliches Oel abscheidet, das in Aether leicht löslich ist. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers hinterbleibt das Nitrosamin als röthliches Oel, das nicht mehr den eigenthümlichen basischen Geruch zeigt. Da die Nitrosoverbindung noch ein unverändertes tertiäres Pyridinstickstoffatom enthält, zeigt sie noch basische Eigenschaften und giebt mit Säuren Salze.

Die salzsaure Nitrosobase giebt mit Platinchlorid einen compacten Niederschlag, der, in Wasser gelöst, in schönen, orangegelben Nadeln auskrystallisirt. Schmp. 198°.

2-Amido- $\alpha$ -propyl-pyridin,  $C_8H_9N_2 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Das flüssige Bromid wird mit der zehnfachen Menge alkoholischem Ammoniak 12—14 Stunden im geschlossenen Rohr auf 125° erhitzt. Der gelblich gefärbte Röhreninhalt wird erst etwas eingedampft, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, dann mit Weinsäure schwach angesäuert und die höheren Bromide mit Aether entfernt. In der gereinigten Flüssigkeit scheidet man die Base mit Alkali ab, nimmt sie in Aether auf und trocknet mit Kaliumcarbonat. Nach der Entfernung des Aethers wird im Vacuum destillirt. Die Base siedet zwischen 103—104° bei 13 mm Druck. Sie bildet ein farbloses, stark basisches Oel, ist schwerer als Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Das spezifische Gewicht ist 1.004 bei 15°.

0.1535 g Subst.: 0.3062 g CO<sub>2</sub>, 0.1229 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.59, H 8.89.

Gef. » 70.39, » 8.96.

Auch bei dieser Base, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, blieben Spaltungsversuche mit  $\alpha$ -Weinsäure und Camphersulfosäure erfolglos. Die syrupösen Salze konnten auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden.

Das Goldsalz fällt sofort bei Zusatz von Goldchlorid aus der salzsauren Lösung der Base aus. Es wird in Wasser gelöst und krystallisirt in schönen, gelben Lamellen aus. Schmp. 216° unter Zersetzung.

0.0716 g Subst.: 0.0343 g Au.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·2(HClAuCl<sub>3</sub>). Ber. Au 48.33. Gef. Au 47.90.

Das Platinsalz fällt sofort als gelber, flockiger Niederschlag aus. Mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt, erhält man orangerothe, körnige Krystalle. Schmp. 239° unter Bräunung und Zersetzung.

(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·2HCl)·PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 35.71. Gef. Pt 35.60.

Das Quecksilbersalz ist anfangs ölig, krystallisirt aber nach einiger Zeit in weissen Lamellen aus. Schmp. 122°.

Das Pikrat fällt auf Zugabe von alkoholischer Pikrinsäure in dichten, gelben Flocken aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in schönen, gelben, glänzenden Nadelchen, die bei 210—211° schmelzen.

Einwirkung von Aminen auf das Bromid des  $\alpha$ -Pipicolylalkins.

Das von A. Ladenburg<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Picolin und Formaldehyd dargestellte  $\alpha$ -Picolylalkin wurde mit Natrium und absolutem Alkohol reducirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 124.

Das so erhaltene  $\alpha$ -Pipecolylalkin wurde in der bereits früher<sup>1)</sup> mitgetheilten Weise mit rauchender Bromwasserstoffsäure in das Bromid übergeführt. Dieses basische Oel wurde nunmehr durch Erhitzen mit den entsprechenden aliphatischen Aminen in amidirte Piperidine übergeführt.

Diäthylamino- $\alpha$ -äthyl-piperidin,  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ .

Das durch Erhitzen von Pipecolylalkin mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltene Bromid wurde in der dreifachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Diäthylamin im Schiessofen durch 12–15 Stdn. auf 120–125° erwärmt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der klare, röthlich gefärbte Röhreninhalt wird schwach weinsauer gemacht, am Wasserbade eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Aether die höheren Bromide entfernt. Dann wird die weinsäure Lösung mit Alkali versetzt und die Base durch wiederholtes Schütteln in Aether gelöst, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum destillirt.

Bei 113–115° und 15 mm Druck geht die Base als ein farbloses Oel von fischähnlichem Geruch über. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich.

Das spezifische Gewicht ist 0.8288 bei 15°. Die Ausbeute beträgt ein Drittel des verwendeten Bromids.

0.1083 g Sbst.: 0.2841 g  $CO_2$ , 0.1280  $H_2O$ .

$C_{11}H_{24}N_2$ . Ber. C 71.70, H 13.05.

Gef. » 71.54, » 13.13.

Auch hier blieben Spaltungsversuche mit *d*-Weinsäure und Camphersulfosäure ohne Erfolg, da die Salze äusserst leicht in Wasser löslich sind und aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln nur als Syrup erhalten wurden.

Das Platindoppelsalz bildet glänzende, gelbe Blättchen, die sich bald in ein gelbes Pulver verwandeln. Es zersetzt sich bei 224°, ohne zu schmelzen.

0.1050 g Sbst.: 0.0340 g Pt.

$(C_{11}H_{24}N_2 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$ . Ber. Pt 32.82. Gef. Pt 32.38.

Das salzsaure Salz erhält man aus absolut-alkoholischer Lösung auf Zusatz von trockenem Aether in Form eines voluminösen, weissen Niederschlages, der aus kleinen Nadelchen besteht. Nach dem Trocknen schmilzt das Salz bei 256–258°.

0.0814 g Sbst.: 0.1552 g  $CO_2$ .

$C_{11}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$ . Ber. C 51.37. Gef. C 51.62.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1879 [1904].

Auf dieselbe Weise wurde das bromwasserstoffsäure Salz dargestellt. Schmp. 236°.

Das Goldsalz fällt als lichtgelbes Pulver aus. Unter dem Mikroskop sieht man blättrige Krystallaggregate. Schmp. 193°.

Das Pikrat ist ein schön krystallisirendes Salz vom Schmp. 73°.

Das Cadmiumsalz ist erst ölig, wird aber fest und schmilzt dann bei 163°.

#### Monoäthylamido- $\alpha$ -äthyl-piperidin, $C_6H_{10}N.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$ .

Das flüssige Bromid, in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Monoäthylamin versetzt, wird 14 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Schon beim Zusammenbringen des Amins mit dem Bromid tritt starke Erwärmung ein. Nach dem Erhitzen werden wie früher die höheren Bromide durch Schütteln der schwach weinsäuren Lösung mit Aether entfernt. Die Base wird dann durch Alkali abgeschieden, durch öfteres Ausschütteln mit Aether in Lösung gebracht, getrocknet und im Vacuum destillirt. Der grösste Antheil geht zwischen 95—96° bei 10 mm Druck als farbloses, basisches Oel von charakteristischem Geruch über. Die Base ist in Aether, Alkohol, Chloroform leicht löslich. Sie ist zweibasisch und zeigt biscundären Charakter.

Die Ausbeute ist gering.

0.1222 g Sbst.: 0.3067 g  $CO_2$ , 0.1390 g  $H_2O$ .

$C_6H_{20}N_2$ . Ber. C 69.10, H 12.82.

Gef. » 68.44, » 12.63.

Das Goldsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base ölig aus. Nach kurzer Zeit wird es jedoch fest und krystallisirt in unschönen, pulvrigen Kryställchen, die bei 186° schmelzen.

0.102 g Sbst.: 0.048 g Au.

$C_6H_{20}N_2.2(HClAuCl_3)$ . Ber. Au 47.12. Gef. Au 47.05.

Das Platinsalz fällt ebenfalls ölig aus und wird nach einigen Tagen fest. Es krystallisirt in bräunlichen Nadelchen aus, die sich bei 196° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Das Pikrat fällt ölig aus. Erst nach einigen Wochen wird es fest und krystallisirt in langen, lichtgelben, schönen Nadeln aus. Es wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 170°.

#### Monoamido- $\alpha$ -äthyl-piperidin, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.NH_2$ .

Die Bildung des primären Amins erfolgte bei weitem schwieriger als die der anderen Amine.

Das Bromid wurde mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks im Bombenofen durch 14 Stdn. auf 125° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der Inhalt wird schwach weinsauer gemacht,

zur Vertreibung des Alkohols eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Aether die höheren Bromide entfernt. Die weinsaure Lösung wird mit Alkali versetzt und die Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat wird im Vacuum destillirt, wobei der grösste Theil bei 106—107° und 10 mm Druck als ein farbloses, basisches Oel übergeht.

Die Base ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus stark bläuend.

0.1222 g Subst.: 0.2906 g CO<sub>2</sub>, 0.1344 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. C 65.60, H 12.50.

Gef. » 64.85, » 12.22.

Pikrat und Quecksilbersalz sind ölig, das Platinsalz ist sehr leicht löslich und schwierig analysenrein zu erhalten. Das Goldsalz zersetzt sich unter Goldausscheidung.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurde bereits gezeigt, welche Aehnlichkeit das Pipecolylmethylalkin mit dem Conhydrin in seinem chemischen Verhalten aufweist, sodass man dasselbe wahrscheinlich als die inactive Form des Conhydrins anzusehen hat.

Da Versuche zur Spaltung des Pipecolylmethylalkins in seine optisch-activen Componenten an der leichten Löslichkeit der betreffenden Salze scheiterten, wurden nunmehr Versuche unternommen, die entsprechenden Amidverbindungen in die optisch-activen Componenten zu zerlegen und diese mit den aus Conhydrin dargestellten zu vergleichen. Da sich jedoch die Aminverbindungen ebensowenig spalten liessen, musste darauf verzichtet werden.

Bei der Darstellung der Basen ergab sich aber die überraschende Thatsache, dass bei der Einwirkung der Amine auf das Bromid die Reaction in zwei Richtungen verläuft: mono- und bi-molekular. Es entsteht neben der Amidbase noch ein tertiäres, gesättigtes Conicein, das durch intramolekulare Umlagerung entsteht. Dieselbe Erscheinung zeigte sich aber auch beim Conhydrin, das denselben Operationen unterworfen wurde. Der Verlauf der Reaction wird später beschrieben.

#### Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf $\alpha$ -Pipecolylmethylalkin.

Auch bei dieser Reaction wird die Hydroxylgruppe des Alkins glatt durch Brom ersetzt. Das Pipecolylmethylalkin wurde nach Ladenburg<sup>2)</sup> aus Picolylmethylalkin durch Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol gewonnen. Es zeigte den Siedepunkt 222—

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1879 [1904].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 301, 167.

229°. Mit einem Splitter Conhydrin geimpft, wird die ölige Base nach kurzer Zeit fest.

Das Alkin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 145—150° durch 10 Stdn. erhitzt. Der gelbliche Röhreninhalt wurde vom Phosphor filtrirt und die Base mit Pottaschelösung unter Kühlung als gelbliches Oel abgeschieden, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist und den stechenden, diesen Bromiden eigenen Geruch aufweist. Die Base ist ferner in Wasser leicht löslich und wirkt heftig auf die Schleimhäute ein. Beim Erhitzen zersetzte sie sich und konnte somit nicht durch Destillation gereinigt werden.

Das bromwasserstoffsäure Salz erhält man aus der absolut-alkoholischen Lösung durch Zusatz von trockenem Aether in weissen, schönen Nadelchen. Schmp. 148—150°.

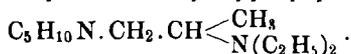
0.096 g Subst.: 0.1206 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NBr.HBr. Ber. C 33.44, H 5.92.

Gef. » 34.26, » 6.27.

Das Goldsalz und das Pikrat sind ölig, das Platinsalz sehr leicht löslich und nicht leicht analysenrein herzustellen. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 135—136°.

### 2-Diäthylamido- $\alpha$ -propyl-piperidin,



Das Bromid wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Diäthylamin durch 10 Stunden auf 130—140° im Bombenofen erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Sie sind mit weissen Krystallblättchen gefüllt. Man filtrirt von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen bromwasserstoffsäuren Diäthylamin und destillirt den Alkohol ab. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, macht schwach weinsauer und schüttelt zur Entfernung der höheren Bromide wiederholt mit Aether aus. Das weinsaure Salz wird mit Alkali zerlegt, wodurch sich die Base als rothbraunes Oel an der Oberfläche abscheidet. Die Base wird mit Aether extrahirt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers wird im Vacuum fractionirt. Als Vorlauf erhält man eine viel niedriger siedende Base, die später beschrieben werden wird.

Die Hauptmenge der öligen Base sott nach öfterem Fractioniren bei 113—115° und 14 mm Druck. Das Product bildet ein farbloses, fischähnlich riechendes Oel, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Das spezifische Gewicht ist 0.8954.

0.1093 g Subst.: 0.2891 g CO<sub>2</sub>, 0.1274 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.60, H 13.23.

Gef. » 72.13, » 12.95.

Das Platinsalz fällt sofort als voluminöser Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man blassrothe Krystallschüppchen. Es schmilzt unter Bräunung und Aufschäumen bei 208°.

0.1162 g Sbst.: 0.0377 g Pt.

(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>.2HCl).PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 32.06. Gef. Pt 32.44.

Das Goldsalz fällt sofort als eigelber Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in eigelben Nadelchen auskrystallisirt. Schmp. 180—181°.

0.1245 g Sbst.: 0.0557 g Au.

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>.2(HCl.AuCl<sub>3</sub>). Ber. Au 44.80. Gef. Au 44.73.

Das Pikrat ist ölig und leicht löslich in Alkohol.

Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf  
Conhydrin, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>(OH)N + 2HBr = C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>BrN.HBr + H<sub>2</sub>O.

Zur Verwendung gelangte Merck'sches Conhydrin vom Schmp. 118°. Dieses wurde mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im geschlossenen Rohr durch ungefährl 10 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Röhren öffnen sich mit schwachem Druck. Der Inhalt ist klar, schwach gelblich und riecht stark nach Phosphorwasserstoff. Man verdünnt mit Wasser und filtrirt vom Phosphor ab. Nach kurzer Zeit fielen farblose Krystallnadelchen aus, die ihrer Zusammensetzung nach das bromwasserstoffsaure Salz des Bromids waren:



Dasselbe Salz wurde auch durch Eindampfen der ursprünglichen Lösung und Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, weissen Nadelchen erhalten, die bei 183—185° schmelzen.

0.2165 g Sbst.: 0.2647 g CO<sub>2</sub>, 0.1198 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>BrN.HBr. Ber. C 33.44, H 5.92.

Gef. » 33.34, » 6.14.

Zur Darstellung der freien Brombase wurde der Röhreninhalt unter Kühlung vorsichtig mit Kaliumcarbonatlösung versetzt, wobei sich die Base ölig abscheidet. Sie wird durch Schütteln mit Aether aufgenommen, mit Calciumcarbonat getrocknet und der Aether im Vacuum entfernt. Die Base bleibt als gelbliches, ziemlich dickes Oel von charakteristischem Geruch zurück. Sie reizt die Schleimhäute und ruft, auf die Haut gebracht, Röthung derselben und heftiges Brennen hervor. Sie ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt wie das bromwasserstoffsaure Salz in schönen, langen, farblosen Nadeln aus.

Das Platinsalz fällt als leicht lösliches, gelbes Salz aus, das umkrystallisirt verästelte, goldgelbe Nadeln bildet. Schmp. 182° unter Zersetzung.

Pikrat und Goldsalz sind ölig.

Diäthylamido-coniin,  $C_3H_{10}N \cdot C_3H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ .

Das Bromid wurde mit grossem Ueberschuss von Diäthylamin und wenig absolutem Alkohol in einem geschlossenen Rohr auf 120—130° durch 20 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit Krystallnadeln von bromwasserstoffsauerm Diäthylamin gefüllt. Man saugt dieselben ab, dampft die Mutterlauge am Wasserbade ein, macht schwach weinsauer und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die Base mit Alkali abgeschieden und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung trocknet man über Pottasche, verdampft den Aether und destillirt im Vacuum. Man erhält dabei einen Vorlauf von  $\epsilon$ -Conicein, der getrennt verarbeitet wurde, und welcher noch im Folgenden Gegenstand weiterer Erörterungen sein wird. Nach dreimaligem Destilliren sott die Base bei 112—115° und 13 mm Druck.

Sie bildet ein farbloses, fischähnlich riechendes, basisches Oel. Das specifische Gewicht ist 0.8970 bei 15°. Die Base besitzt somit fast dasselbe specifische Gewicht wie die aus dem Alkin gewonnene (0.8954) und zeigt auch sonst in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit letzterer. Sie ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich.

0.1157 g Sbst.: 0.3067 g  $CO_2$ , 0.1345 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{26}N_2$ . Ber. C 72.60, H 13.23.  
Gef. » 72.21, » 13.00.

Das optische Drehungsvermögen der Base wurde untersucht und  $[\alpha]_D = -5.82^\circ$  gefunden.

Die Base dreht folglich nach links; da das Conhydrin schwach rechts dreht, hat sich somit die Drehungsrichtung nach Einführung der Diäthylamidogruppe in die entgegengesetzte verwandelt.

Das Platindoppelsalz fällt bei grösserer Concentration in schönen, ziegelrothen Nadeln aus. Schmp. 227° unter Zersetzung.

0.1003 g Sbst.: 0.0325 g Pt.

$(C_{12}H_{26}N_2 \cdot 2HCl) \cdot PtCl_4$ . Ber. Pt 32.06. Gef. Pt 32.46.

Das Goldsalz fällt sofort in schönen, gelben Nadeln aus. Unter dem Mikroskop tafelige Krystalle, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Es lässt sich nicht umkrystallisiren, weil es sofort reducirtes Gold ausscheidet. Schmp. 181°.

0.1245 g Sbst.: 0.0557 g Au.

$C_{12}H_{26}N_2 \cdot 2(HCl \cdot AuCl_3)$ . Ber. Au 44.80. Gef. Au 44.73.

Pikrat und Cadmiumsalz sind ölig.

Monoäthylamido-coniin,  $C_3H_{10}N \cdot C_3H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ .

Das Bromid des Conhydrins wurde mit überschüssigem Monoäthylamin und etwas absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr durch 20

Stunden auf 120—130° erhitzt. Der farblose Röhreninhalt wurde wie früher verarbeitet und auch hier im Vorlauf  $\epsilon$ -Conicein constatirt.

Bei der Destillation im Vacuum geht bei 105° und 16 mm Druck ein farbloses, basisches Oel über, das ähnlichen Geruch zeigt wie die früher beschriebene Base und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das specifische Gewicht  $d = 0.9001$  bei 15°.

0.1051 g Sbst.: 0.2723 g CO<sub>2</sub>, 0.1247 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.58, H 12.94.

Gef. » 70.64, » 13.27.

Diese Base zeigt im Polarisationsapparat keine merkliche Ablenkung der Polarisationsenebene.

Das Goldchloriddoppelsalz scheidet sich in wässriger Lösung als körniger, gelber Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist. Schmp. 156—157°.

0.138 g Sbst.: 0.064 g Au.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>·2(HCl·AuCl<sub>3</sub>). Ber. Au 46.35. Gef. Au 46.37.

Das Platinsalz erhält man aus concentrirter, wässriger Lösung in schönen, röthlich gelben Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind. Schmp. 221—222° unter Zersetzung.

0.1250 g Sbst.: 0.0406 g Pt.

(C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>·2HCl)·PtCl<sub>4</sub> + 1H<sub>2</sub>O. Ber. Pt 32.60. Gef. Pt 32.48.

Das Pikrat ist sehr leicht löslich in Alkohol und konnte nicht erhalten werden.

#### Amido-coniin, C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N·C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>·NH<sub>2</sub>.

Das Bromid wird mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Rohr durch 10—12 Stunden auf 130—140° erhitzt. Der farblose Röhreninhalt wird eingedampft und durch Schütteln der schwach weinsauren Lösung mit Aether die höheren Bromide entfernt. Die Base wird mit Alkali abgeschieden und in Aether aufgenommen, dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge siedet zwischen 95° und 99° bei 15 mm Druck. Sie ist farblos, stark basisch, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das specifische Gewicht ist  $\alpha = 0.9942$  bei 15°. Der Drehungswinkel wurde mit  $[\alpha]_D = -2.33^\circ$  gefunden.

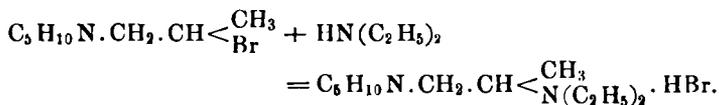
Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch und konnte nicht in reinen und trocknen Krystallen erhalten werden.

Das Pikrat fällt mit alkoholischer Pikrinsäure erst ölig aus, krystallisirt aber bald in lichtgelben Lamellen aus.

Das Platinsalz muss aus concentrirter, wässriger Lösung gefällt werden und krystallisirt dann in schönen, goldgelben Nadelchen aus.

$\epsilon$ -Conicein, gewonnen als Nebenproduct bei der Einwirkung der Amine auf die Bromide des Conhydrins und  $\alpha$ -Pipecolyl-methylalkins.

Bei der Einwirkung des Diäthylamins auf das Bromid des Pipecolylmethylalkins müsste man zunächst annehmen, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen würde:



Da aber das Pipecolylmethylalkin selbst im Piperidinring ein stark basisches Stickstoffatom enthält, konnte die Reaction auch so verlaufen, dass durch »intramolekulare Alkylierung« das Halogenatom zunächst mit dem Stickstoff im eigenen Molekül unter Bildung eines bicyclischen Coniceins reagiren würde, ein Vorgang, welcher von dem Einen von uns bereits früher bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Jodid des Pipecolylalkins nachgewiesen wurde und nach folgendem Schema verläuft:



Bei der Durchführung des Versuches hat sich nun gezeigt, dass die Reaction nach beiden Richtungen neben einander verläuft und zwar in ziemlich gleicher Ausbeute.

Genau dasselbe Verhalten zeigte nun auch das Bromid des Conhydrins gegenüber den Aminen. Auch hier ist der Reactionsverlauf gleichzeitig ein bimolekularer unter Bildung amidirter Coniine und ein monomolekularer unter Bildung eines tertiären, gesättigten Coniceins, nämlich des von Hofmann und Lellmann durch Einwirkung von Natronlauge auf Jodconiin gewonnenen  $\epsilon$ -Coniceins.

Aus der vollständigen Uebereinstimmung des Reactionsverlaufes, sowie der weitgehendsten Aehnlichkeit der dabei entstehenden Producte, lässt sich abermals auf die bereits früher ausgesprochene Ansicht der chemischen Identität des Pipecolylmethylalkins mit dem Conhydrin schliessen.

Zur Ausführung der Versuche wurde der Vorlauf der früher beschriebenen Amidoconiine wiederholt fractionirt destillirt. Bei 151—152° ging ein farbloses Oel von starkem Coniceingeruch über. Die Base wurde zur weiteren Reinigung mit alkoholischer Pikrinsäure in das sehr schwer lösliche und in langen Nadeln krystallisirende Pikrat übergeführt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Es schmilzt dann bei 219—220°

unter Zersetzung. Das Pikrat wurde mit Salzsäure zerlegt, die ausgeschiedene Pikrinsäure filtrirt, das Filtrat schwach alkalisch gemacht und das Conicein mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird stark alkalisch gemacht und das Conicein durch Schütteln mit Aether aufgenommen. Aus der mit Aetzkali getrockneten ätherischen Lösung wird der Aether sehr vorsichtig abgedampft und das Conicein fractionirt destillirt. Es geht alles bei 150—151° über. Die so erhaltene Base zeigt Rechtsdrehung  $[\alpha]_D = + 37^\circ$ .

Das Goldsalz fällt in Form eigelber Flocken aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen, eigelben Nadeln erhalten werden. Schmelzpunkt 171°.

0.101 g Sbst.: 0.0403 g Au.

$C_8H_{15}N.(HCl.AuCl_3)$ . Ber. Au 42.40. Gef. Au 42.57.

Das Jodäthylat fällt aus der ätherischen Lösung der Base und der entsprechenden Menge Jodäthyl nach längerem Stehen als schneeweisses Kry stallpulver aus. Schmp. 177°.

Das Jodäthylat, mit frisch gefälltem Chlorsilber längere Zeit erwärmt, liefert das entsprechende Chlorid, welches mit Platinchlorid ein schönes, körniges Platinsalz liefert. Schmp. 210°.

Die völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften sowohl der freien Base, als auch ihrer Salze mit dem von A. W. Hofmann und Lellmann aus Jodconiin erhaltenen  $\epsilon$ -Conicein beweist die Identität beider Basen.

Ebenso wie bei der Verarbeitung des Conhydrins wurde auch bei der Einwirkung des Diäthylamins auf das Bromid des Pipecolylmethylalkins im Vorlauf ein Conicein gefunden, das in seinen Eigenschaften mit dem soeben beschriebenen übereinstimmt. Dasselbe wurde in das Pikrat übergeführt und dabei ganz ähnliche gelbe Nadeln vom Schmp. 219—220° erhalten. Das Pikrat wurde ebenfalls mit Salzsäure zerlegt, die Pikrinsäure abfiltrirt, und das alkalische Filtrat mit Wasserdampf destillirt. Das Conicein wurde aus dem stark alkalisch gemachten Destillat mit Aether extrahirt. Es zeigt den gleichen Siedepunkt 150—152° und denselben Geruch wie die active Base.

Das Goldsalz ist ebenfalls von ähnlichem Aussehen und gleichem Verhalten. Es schmilzt bei 171°.

0.1089 g Sbst.: 0.0464 g Au.

$C_8H_{15}N.(HCl.AuCl_3)$ . Ber. Au 42.40. Gef. Au 42.60.

Auch diese Base giebt ein vollständig ähnlich aussehendes Jodäthylat vom Schmp. 176—177°; es wurde durch Erwärmen mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid übergeführt und dieses mit Platinchlorid in das Platinsalz verwandelt. Schmp. 210—211°.

0.1027 g Sbst.: 0.0277 g Pt.

$(C_8H_{15}N.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 27.21. Gef. Pt 26.97.