

Ferrocyankalium fällt aus der salzsauren Lösung einen gelben voluminösen Niederschlag, der bei 300° noch nicht schmolz und sich bei höherer Temperatur zersetzte, ohne zu schmelzen.

0.2022 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.0271 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>4</sub>FeCy<sub>6</sub>. Ber. Fe 9.52. Gef. Fe 9.38.

Bei der Darstellung von 1-Isobutylphthalazin aus 1.4-Isobutylchlorphthalazin und Jodwasserstoffsäure treten als Nebenproducte Ammoniak, Isobutylphthalazon und Isobutyldihydroisindol<sup>1)</sup> auf; Letzteres wurde als Platinsalz charakterisirt, das bereits von Bromberg beschrieben worden ist.

### 681. Wilhelm Koenigs und Karl Bernhart: Ueber ein Tetrahydro-Aldehydcollidin.

[Vorl. Mitth. a. d. Labor. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. November 1905.)

Nachdem wir vor kurzem<sup>1)</sup> gelegentlich der Reduction des β-Aethyl-γ-methylpyridins mittels Natrium und Alkohol beobachtet hatten, dass sich neben dem als Hauptproduct entstehenden Hexahydroderivat nicht unbeträchtliche Mengen einer vierfach hydrirten Base gebildet hatten, haben wir jetzt das leichter zugängliche, stellungsisomere Aldehydcollidin (α-Methyl-β'-äthylpyridin) in derselben Weise und mit demselben Erfolg reducirt. Die Reduction dieser Base mittels Natrium und Alkohol ist schon von Dürkopf<sup>2)</sup> im Jahre 1888 ausgeführt worden.

Die von ihm erhaltene Hexahydrobase konnten dann Wolfenstein, Levy und Marcuse<sup>3)</sup> in zwei stereoisomere (*cis*- und *trans*-) Componenten spalten, welche sie als Copellidin und Isocopellidin bezeichneten. Jede dieser Componenten zerlegten sie dann vermittelt Weinsäure in eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Modification. Wir wiederholten die Reduction von Aldehydcollidin nach den Angaben von Dürkopf und Wolfenstein und konnten nun ausser dem als Hauptproduct auftretenden Copellidin und Isocopellidin die Bildung von 14—15 pCt. eines vierfach hydrirten Collidins nachweisen. Dasselbe wurde wiederum in das gut krystallisirte, farblose, brom-

<sup>1)</sup> Bromberg, loc. cit., S. 1441.

<sup>2)</sup> Koenigs und Bernhart, diese Berichte 38, 3042 [1905].

<sup>3)</sup> Dürkopf, Ann. d. Chem. 247, 90 [1888].

<sup>3)</sup> Wolfenstein und Levy, diese Berichte 28, 2270 [1895] und 29, 1959 [1896]; Wolfenstein und Marcuse, diese Berichte 34, 2429 [1901].

wasserstoffsäure Salz des Bromadditionsproductes  $C_8H_{15}Br_2N \cdot HBr$  übergeführt, welches bei Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure die beiden an Kohlenstoff addirten Bromatome verlor unter Bildung von Tetrahydroaldehydcollidin; dasselbe enthält, ebenso wie die isomere Base  $C_8H_{15}N$  aus dem  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin, eine Imidogruppe.

Bromwasserstoffsäures Tetrahydro-aldehydcollidin-  
dibromid,  $C_8H_{15}Br_2N \cdot HBr$ .

Je 15 g Aldehydcollidin wurden mit 56 g Natrium und 550—600 ccm siedendem, absolutem Alkohol reducirt. Darauf wurde mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Weinsäure angesäuert, der Alkohol abdestillirt, die weinsäure Lösung stark concentrirt, mit Natronlauge übersättigt und erschöpfend mit Aether extrahirt. Da Kohlensäure aus der ätherischen Lösung fast nichts ausfällte, wurden die Basen dem Aether durch verdünnte Bromwasserstoffsäure entzogen, unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses der Säure, und dann wurde die wässrige Lösung der bromwasserstoffsäuren Salze auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Salzgemisch war in der Wärme harzig, erstarrte aber in der Kälte krystallinisch; dasselbe wurde mit kaltem Aceton ausgezogen. Hierbei blieben 14 g bromwasserstoffsäures Copellidin (aus 30 g Aldehydcollidin) zurück als farblose, krystallinische Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 170—173° darstellten. Eine geringe Menge beigemengten bromwasserstoffsäuren Salzes der Tetrahydrobase liess sich durch Ausziehen mit Essigester entfernen. Das so gereinigte bromwasserstoffsäure Copellidin schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Aceton constant bei 175°. Levy und Wolfenstein<sup>1)</sup> geben den Schmp. 169° für das racemische Copellidinbromhydrat an. Wir überzeugten uns, dass das reine Copellidin bei Behandlung seines bromwasserstoffsäuren Salzes mit Brom in kalter Chloroformlösung kein Bromsubstitutionsproduct liefert.

Die Hauptmenge des oben erwähnten Salzgemisches war bei der Behandlung mit kaltem Aceton in Lösung gegangen und blieb beim Verjagen des Acetons auf dem Wasserbade harzig zurück. Dieser Rückstand (ca. 36 g) wurde nun in 180 ccm Chloroform gelöst und unter Wasserkühlung mit einer 7-procentigen Lösung von Brom in Chloroform bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung versetzt, wozu etwa 90 ccm Bromlösung erforderlich waren. Nach Verdunsten des

<sup>1)</sup> Levy und Wolfenstein, diese Berichte 29, 1960 [1896].

Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Rückstand mit kaltem Essigester behandelt. Dieses Lösungsmittel liess 10.5 g bromwasserstoffsäures Tetrahydro-aldehydcollidin-dibromid als farbloses Salz vom Schmp. 183° ungelöst zurück.

Ein kleiner Theil desselben Salzes ging in die Essigesterlösung und konnte aus wässriger Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure als Nitrosoamin (2.5 g) ausgefällt werden. Aus dem kalten Essigesterauszug wurden dann noch die Bromhydrate von Copellidin und Isocopellidin gewonnen.

Da das Erstere in Essigester bedeutend schwerer löslich ist, so liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigester eine annähernde Trennung der beiden Copellidinbromhydrate erreichen. Wir fanden den Schmelzpunkt des bromwasserstoffsäuren Isocopellidins zu 108—114°, wie ihn auch Wolffenstein und Levy, diese Berichte 29, 1960 [1896] angeben.

Das bei Behandlung mit kaltem Essigester zurückgebliebene bromwasserstoffsäure Salz des Tetrahydro-aldehydcollidin-dibromids wurde zur Reinigung in nicht zu viel Chloroform gelöst und mit Essigester versetzt, wodurch farblose Nadelchen (10.4 g) ausfielen, die bei 187° unter Zersetzung schmolzen.

Da eine Probe sich als aschenfrei erwies und beim Umkrystallisiren aus Aceton den Schmelzpunkt nicht mehr änderte, so wurde das Salz analysirt. Beim Trocknen im Dampftrockenschrank war kein Gewichtsverlust eingetreten.

0.2005 g Sbst. (nach Carius): 0.3090 g AgBr. — 0.1917 g Sbst.: 0.1856 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N. Ber. C 26.23, H 4.37, Br 65.57.

Gef. » 26.41, » 4.31, » 65.58.

Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes fällt auf Zusatz von Soda das freie Dibromid C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>N als farbloses, schweres Oel aus. Dasselbe erinnert in seinem Geruch entfernt an Campher. Es löst sich leicht in Aether und in Benzol; eine Probe hatte sich beim Stehen an der Luft verflüchtigt. In verdünnt schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung ist das Dibromid gegen angesäuerte, kalte Permanganatlösung ziemlich beständig.

Löst man das bromwasserstoffsäure Salz des Dibromids in verdünnter Schwefelsäure und fügt Natriumnitritlösung hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Die so gebildete Nitrosoverbindung, zweimal aus einem Gemisch von Aether und leichtflüchtigem Ligroin umkrystallisirt, schmilzt bei 106—107°. Bei langsamem Verdunsten der Lösung schieden sich messbare, farblose (anscheinend rhombische) Krystalle ab. Die Nitrosoverbindung löst sich

leicht in Aether und in Benzol, schwer in Ligroin. Bei der Liebermann'schen Nitrosaminprobe giebt sie nur schwache Grünfärbung. Sie spaltet aber beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure die Nitrosogruppe ab und regenerirt das Salz  $C_8H_{15}Br_2N \cdot HBr$ .

Nach 8–9<sup>h</sup>stündigem Erhitzen einer Lösung des freien Dibromids in trockenem Benzol auf 100° im Einschmelzrohr hatten sich sehr schöne, farblose Krystalle des bromwasserstoffsäuren Salzes des Dibromids abgeschieden. Mit der Untersuchung der Producte, welche durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem freien Dibromid entstehen, sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

#### Tetrahydro-aldehydcollidin, $C_8H_{15}N$ .

3 g reines, bromwasserstoffsäures Tetrahydro-aldehydcollidin-dibromid wurden in zwei Portionen zu je 1.5 g in verdünnter Schwefelsäure mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Nach zweitägigem Stehen war die Base bromfrei. Die Lösung wurde vom Zinkstaub abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt, die ausgeschiedene Base in Aether aufgenommen und darauf genau mit verdünnter Bromwasserstoffsäure neutralisirt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung blieb das bromwasserstoffsäure Tetrahydro-aldehydcollidin als farblose, in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse (1.5 g) von unscharfem Schmp. 86–93° zurück. Der Schmelzpunkt änderte sich auch nach dem Umkrystallisiren aus Essigester oder aus Alkohol kaum. Zur Analyse wurde das Salz aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Nach einstündigem Erhitzen im Dampftrockenschrank hatte das Salz nichts an Gewicht verloren, jedoch erstarrte die anfangs geschmolzene Masse allmählich wieder krystallinisch und schmolz nun bei 98–99°.

0.1917 g Sbst.: 0.3274 g  $CO_2$ , 0.1342 g  $H_2O$ . — 0.1998 g Sbst.: 0.1808 g AgBr.

$C_8H_{16}NBr$ . Ber. C 46.60, H 7.77, Br 38.83.

Gef. » 46.58, » 7.77, » 38.51.

Eine Probe dieses bromwasserstoffsäuren Salzes regenerirte, in Chloroformlösung bromirt, fast quantitativ das bromwasserstoffsäure Tetrahydro-aldehydcollidin-dibromid. Das Tetrahydro-aldehydcollidin ging constant bei 167–168° (720 mm) über als leichtflüssiges, farbloses Oel von pyridinartigem Geruch.

Die verdünnte, ätherische Lösung des Tetrahydro-aldehydcollidins scheidet beim Einleiten von feuchter Kohlensäure nichts aus, entwickelt dann aber auf Zusatz von verdünnter Salzsäure Kohlensäure. Das neutrale Oxalat schied sich aus wenig Alkohol auf Zusatz von Essigester als farbloses Krystallpulver von unscharfem Schmp. 153–155° ab. Das Bitartrat ist

in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Das Pikrat krystallisiert aus heissem Wasser in gelben Täfelchen vom Schmp. 138—141°. Das Hydrochloraurat fiel aus verdünnter Salzsäure zunächst ölig aus, erstarrte aber rasch krystallinisch und schmolz lufttrocken gegen 83°. Denselben Schmelzpunkt zeigte das aus heisser, verdünnter Salzsäure in langen Nadeln abgeschiedene Salz; in Alkohol oder in Essigester ist es leicht löslich. Das Platindoppelsalz fällt aus verdünnter Salzsäure in gelben Kryställchen aus, die, auf dem Wasserbade getrocknet, bei 190° (unter Zersetzung) schmelzen. Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure wird bei 0° von kalter, angesäuerter Chamäleonlösung momentan angegriffen, während eine verdünnte, eiskalte, schwefelsaure Lösung des Copellidins gegen dieses Reagens beständig ist.

Das freie Tetrahydrocollidin gab, in ätherischer Lösung mit reinem Schwefelkohlenstoff versetzt, nach dem Verdunsten des Aethers farblose Krystalle des Thiocarbamats, welches, mit leichtflüchtigem Lignoïn gewaschen und auf porösen Thonscherben getrocknet, bei 73—74° schmolz.

Eine Probe des Tetrahydroaldehydcollidins erwärmte sich auf Zusatz von Phenylsenföhl. Nachdem die Mischung noch 10 Minuten im Wasserbade erhitzt worden war, wurde nach dem Erkalten leichtflüchtiges Lignoïn hinzugefügt. Es schied sich ein nahezu farbloses Oel aus, welches nach mehrtägigem Stehen krystallinisch erstarrte und unter vorherigem Sintern gegen 80° schmolz. Das Tetrahydroaldehydcollidin ist also eine secundäre Base. Da dasselbe eine  $\alpha$ -Methylgruppe enthält, so wollen wir dasselbe in eingehender Weise untersuchen und namentlich mit dem von Lipp<sup>1)</sup> synthetisch dargestellten  $\Delta^2$ -Tetrahydro- $\alpha$ -picolin vergleichen, welches ja schon beim Schütteln mit Kalilauge und Benzoylchlorid unter Aufnahme von Wasser aufgespalten wird zu einem Benzoylamidobutyl-methyl-*keton*. Pyridin und  $\alpha$ -Picolin lieferten uns bei einer vorläufigen Wiederholung der von so glänzendem Erfolg gekrönten Reductionsversuche Ladenburg's<sup>2)</sup> fast nur Piperidin resp.  $\alpha$ -Pipicolin und nur sehr geringe Mengen ungesättigter Basen, welche sich nach dem oben geschilderten Verfahren in farblose, krystallisierte Bromderivate und gebromte Nitrosoverbindungen überführen liessen. Wenn wir auch reinstes Pyridin und  $\alpha$ -Picolin von Kahlbaum zu unseren Versuchen verwendet haben, so ist doch die Möglichkeit keineswegs ausgeschlossen, dass diesen Basen eine sehr kleine Menge von Homologen beigemischt war. Wir

<sup>1)</sup> Lipp, Ann. d. Chem. 289, 205 [1896]; vergl. auch Lipp und Widmann, diese Berichte 38, 2475 [1905].

<sup>2)</sup> Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 51, 62 [1888].

wollen diese Versuche mit sorgfältig gereinigtem Material nochmals wiederholen und auch auf andere Pyridinbasen, besonders auf  $\beta$ -Picolin,  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- und auf  $\alpha, \gamma, \alpha'$ -Trimethyl-Pyridin ausdehnen.

Hrn. Dr. Ibele sagen wir besten Dank für seine werthvolle Hülfe.  
München, 23. November 1905.

**682. E. Wedekind und E. Fröhlich: Ueber die Activirung der Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase.**

(XXI. Mittheilung<sup>1)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. November 1905.)

Vor kurzem berichteten wir über die Spaltung der Propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase in die optischen Antipoden; wir erwähnten bei dieser Gelegenheit, dass wir uns mit Hrn. H. O. Jones zur Vermeidung von Collisionen über eine Arbeitstheilung auf diesem Gebiete geeinigt hätten, und zwar in der Art, dass wir das von uns schon vor Jahresfrist in Angriff genommene Studium der Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase zu Ende führen wollten, während dem englischen Collegen die Bearbeitung der entsprechenden Isopropyl- und *n*-Butyl-Base reservirt blieb. Nachdem Hr. Jones uns inzwischen brieflich mitgetheilt hat, dass er diese — nach unserer Meinung ganz unzweideutige — Verabredung missverstanden und ebenfalls die Activirung der Isobutyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase durchgeführt habe, sehen wir uns veranlasst, schon jetzt unsere diesbezüglichen eigenen Versuche zu veröffentlichen<sup>2)</sup>, obwohl dieselben noch nicht ganz abgeschlossen sind, namentlich in Bezug auf die Ermittlung des Maximaldrehwerthes des optisch-activen Kations.

Es war uns hauptsächlich darum zu thun, die principielle Spaltbarkeit des asymmetrischen Stickstoffcomplexes  $\cdot N(i. C_4H_9)(C_7H_7)(C_6H_5)(CH_3)$  darzuthun: während aber bei [der Propyl-benzyl-phenyl-

<sup>1)</sup> Frühere Mittheilungen, s. diese Berichte **32**, 511 ff., 517 ff., 1408 ff., 3561 ff. [1899]; **34**, 3898 ff. [1901]; **35**, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; **36**, 1158 ff., 1163 ff., 3791 ff., 3796 ff. [1903]; **37**, 2712 ff., 3894 ff. [1904]; **38**, 436 ff., 1838 ff., 3438 ff. [1905]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. **318**, 90 ff. [1901] und Zeitschr. für physikal. Chem. **45**, 235 ff. [1903].

<sup>2)</sup> Hr. Jones erhebt zwar keine Prioritätsansprüche, gedenkt aber, im Laufe des Decembers zur Publication seiner Versuche zu schreiten.