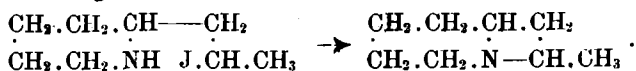


181. Karl Löffler und Phillip Plöcker: Über das 2-Äthylconidin und einige Piperidinbasen.

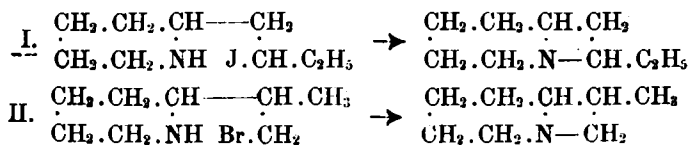
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Bereits in früheren Untersuchungen haben wir gezeigt, daß das Jodid des α -Pipecolylmethylalkins leicht beim Erwärmen mit Natronlauge in eine bicyclische, tertiäre, gesättigte Base übergeht, der auf Grund ihrer Eigenschaften nur folgende Konstitution zukommen kann:

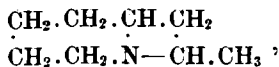


Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß diese Base in ihren Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit den von A. W. Hofmann¹⁾ aus Jodconiin — erhalten durch Erhitzen von Conhydrin mit rauchender Jodwasserstoffsäure — dargestellten ϵ -Conicein zeigte, woraus auf die Wahrscheinlichkeit der Strukturgleichheit des Conhydrins und α -Pipecolylmethylalkins geschlossen wurde. Da die aus dem Alkin gewonnene Base optisch inaktiv war, wurde die Spaltung in ihre optisch aktiven Komponenten nunmehr durchgeführt. Die dabei erhaltenen Resultate stimmten mit den bei vergleichender Untersuchung des ϵ -Coniceins gewonnenen überein und sollen demnächst mit den gleichzeitig gemachten Untersuchungen über α - und β -Conicein mitgeteilt werden. Vorläufig sei nur erwähnt, daß sich aus den Untersuchungen die Strukturgleichheit des Conhydrins mit α -Pipecolylmethylalkin aus der Übereinstimmung der bicyclischen, tertiären Coniceine ergibt. Nachdem in diesen Untersuchungen gezeigt wurde, daß das in der α -ständigen Seitenkette halogenierte α -Pipecolylmethylalkin durch Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von Halogenwasserstoff bicyclische Basen bildet, sollte nunmehr versucht werden, ob diese Erscheinung eine allgemeine ist und auch bei anderen, ähnlich konstituierten Verbindungen auftritt. Es zeigte sich, daß sowohl das α -Pipecolyläthylalkin (I), als auch das α -Lupetidylalkin (II) nach Überführung in die Halogenverbindungen mit Natronlauge Halogenwasserstoff abspalten und in tertiäre, bicyclische Basen übergehen, deren Bildung in folgender Weise vor sich geht:



¹⁾ Diese Berichte 18, 7 [1885].

Da die aus dem α -Pipecolylmethylalkin erhaltene Base folgende Konstitution hat:

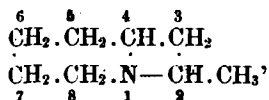


liegen somit 3 Körper vor, welchen ein bicyclisches System, bestehend aus einem 4- und einem 6-Ring, gemeinsam ist, deren Bezeichnung und Unterscheidung jedoch nach unserer Nomenklatur auf Schwierigkeiten stößt.

Daher erscheint es uns zweckmäßig, für dieses bicyclische Kohlenstoffstickstoffskelett eine besondere Bezeichnung einzuführen.

Da die zuerst von A. W. Hofmann aus Conhydrin erhaltenen bicyclischen tertiären Coniceine demselben Typus angehören, so erscheint es nicht ungerechtfertigt, diesen Namen auf das hier vorliegende achtgliedrige Kohlenstoff-Stickstoffgebilde zu übertragen; da jedoch der Name »Conicein« — entsprechend Piperidein — auf ein ungesättigtes Coniin schließen läßt und der nächstliegende Name »Conicine« zu Verwechslung Anlaß geben würde, da er im Französischen für Coniin gebräuchlich ist, haben wir auf Vorschlag des Hrn. Geheimrat Ladenburg den Namen »Conidin« für den heterocyclischen Achtring angenommen. Wir glaubten uns dazu um so mehr berechtigt, als A. W. Hofmann¹⁾ in seiner Abhandlung über die Coniceine selbst sagt: »Wenn man die Coniingruppe vollständiger erforscht haben wird, als es bisher gelungen, wird man sich wohl ohnedies zu einer Umgestaltung ihrer Nomenklatur bequemen müssen.«

Um die einzelnen Isomeriefälle auseinander zu halten, dürfte eine beim Stickstoffatom anfangende Numerierung der Ringglieder am zweckmäßigsten sein. Es würde demnach die aus dem α -Pipecolylmethylalkin dargestellte bicyclische Base als 2-Methylconidin,

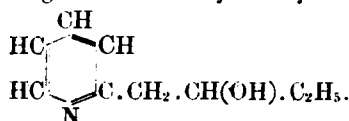


die aus dem α -Pipecolyläthylalkin gewonnene Base (Formel I; S. 1310) als 2-Äthylconidin und die aus Lupetidylalkin erhaltene Base (Formel II; S. 1310) als 3-Methylconidin zu bezeichnen sein.

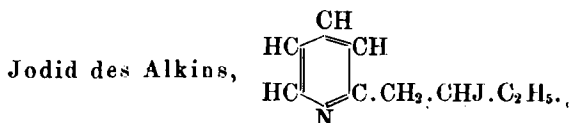
Über die Einordnung der aus dem Conhydrin erhaltenen tertiären bicyclischen Basen — die von Lellmann als ϵ - und α -Coniceine unterschieden wurden — in diese Nomenklatur, soll, wie schon erwähnt, demnächst berichtet werden. Hierbei treten, ebenso wie bei den aus dem α -Pipecolylmethylalkin gewonnenen bicyclischen Basen, noch interessante stereochemische Unterschiede auf.

¹⁾ Diese Berichte 18, 57 [1885].

Experimenteller Teil.

Darstellung des α -Picolylläthylalkins,

Das für die vorliegenden Untersuchungen als Ausgangsmaterial dienende α -Picolylläthylalkin wurde nach der von Matzdorff¹⁾ angegebenen Methode dargestellt; doch wurde das Verfahren nach einigen Versuchen dahin modifiziert, daß 150 g α -Picolin mit 75 ccm Wasser und 50 g Propionaldehyd im zugeschmolzenen Rohr 18—20 Stunden lang auf 160—170° erhitzt wurden. Es wurden so aus 645 g Propionaldehyd und der entsprechenden Menge Picolin 110 g α -Picolylläthylalkin vom Sdp. 124—126° bei 14 mm Hg gewonnen. (Matzdorff fand den Sdp. 125—127° bei 18 mm Hg.)



Zur Darstellung des jodierten Produktes wurden 10 g Alkin mit 40 g rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten die Röhren beim Öffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat zur Entfernung etwaiger Perjodide mit Äther geschüttelt. Darauf wurde die Base mit konzentrierter Pottaschelösung in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Ein Teil des ätherischen Extrakts wurde zur Darstellung von Salzen zurückbehalten und der Rest zur Entfernung des Äthers im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (1 g) war ein leicht bewegliches Öl, schwach gelb gefärbt, schwerer als Wasser, in diesem unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Es besaß intensiven, eigenartigen Geruch; durch Destillation läßt es sich nicht reinigen, da bei Erwärmung eine intramolekulare Umlagerung eintritt, die aber auch schon, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Das Platinsalz wurde erhalten durch Zusatz von wäßriger Platinchloridlösung zu der mit Salzsäure neutralisierten Base und aus Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle waren orange-gelb und erschienen unter dem Mikroskop als spitze, dicke Säulen. Das Salz zeigte keinen festen Schmelzpunkt,

¹⁾ Matzdorff, diese Berichte 23, 2709 [1890].

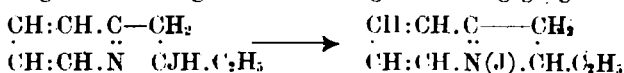
sondern begann bei 115° sich dunkelbraun bis schwarz zu färben: bei 136—139° trat unter vollkommener Schwärzung und Aufblähung Zersetzung ein. Das Goldsalz und das Pikrat waren ölig.

Umlagerung des Jodbutylpyridins in ein Pyridoniumjodid.

Schon Löffler hatte beim Bromid des Picolyalkins, $C_5H_4N.CH_2.CH_2Br$. bzw. des Picolylmethylalkins, $C_5H_4N.CH_2.CHBr.CH_3$, die Beobachtung gemacht, daß diese Körper leicht von selbst in eine isomere Form übergehen, indem das Stickstoffatom des Pyridinringes fünfwertig wird, das Brom der Seitenkette bindet und die dadurch an dem betreffenden Kohlenstoffatom freiwerdende Valenz gleichfalls absättigt.

Dieselbe Erscheinung konnte ich auch an dem Jodid des α -Picolyäthylalkins beobachten.

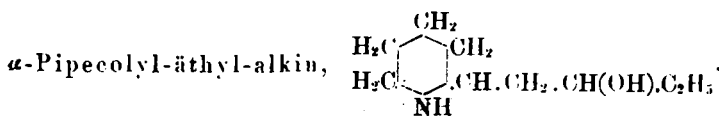
Nachdem eine konzentrierte alkoholische Lösung der Jodbase längere Zeit verschlossen aufbewahrt worden war, hatte sich in reichlicher Menge ein körnig-krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Die Umlagerung ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



Schmp. 153—154°.

0.2968 g Subst.: 0.2660 g AgJ.

$C_5H_{12}NJ$. Ber. J 48.44. Gef. J 48.65.



Zur Darstellung des α -Pipicolyläthylalkins wurde das Picolyäthylalkin der Ladenburgschen Reduktion unterworfen, und zwar wurde folgendermaßen verfahren:

55 g in haselnußgroße Stücke geschnittenes Natrium wurden in einem mit sehr langem Rückflußkühler und Topftrichter versehenen Kolben von 2 l Inhalt auf dem Wasserbade erwärmt und dann auf das heiße Metall 150 g absoluter Alkohol gegeben, in welchem 15 g des Alkins gelöst waren. Es entstand eine ungemein heftige Reaktion, zu deren Unterhaltung noch weitere Mengen heißen, absoluten Alkohols gegeben wurden, bis sich das Metall gelöst hatte, was im Laufe einer halben bis ganzen Stunde geschehen war. Darauf wurde der Kolbeninhalt mit 500 ccm destilliertem Wasser versetzt, der Alkohol in einem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand nach dem Erkalten ausgeäthert, der Äther verdampft, der Rückstand mit Pottasche getrocknet und schließlich destilliert. Hierbei ließen sich zwei Siedepunkte konstatieren: der eine bei 212—216°, der andere bei 225—228°. Das Destillat

wurde dann zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen salzsauer gemacht, mit Äther ausgeschüttelt, darauf wieder mit Kalilauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, das Extrakt mit Pottasche getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Bei einem Druck von 15 mm Quecksilber siedet die Hauptmenge der reduzierten Base bei 125—130°. Das Destillat wurde bis 135° aufgefangen. Diese Inkonstanz des Siedepunktes erscheint erklärlich durch die Anwesenheit zweier ungleichartig asymmetrischer Kohlenstoffatome, durch welche zwei Racemformen bedingt werden, die sich natürlich durch ihre Siedepunkte unterscheiden können.

Die reduzierte Base wurde in einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium auf -18° abgekühlt. Nach einiger Zeit stellte sich in dem vorher klaren, etwas gelblichen Sirup eine Fällung ein, die immer intensiver wurde, bis schließlich die ganze Masse zu einem dicken, in einem Sirup suspendierten Krystallbrei erstarrte. [Matzdorff (diese Berichte **23**, 2709 [1890]) hatte sein Pipecolyläthylalkin nicht fest erhalten.] Eine Probe wurde durch Absaugen von dem flüssigen Teile getrennt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle waren bei 55° geschmolzen, nachdem sie bereits bei 46° weich und durchscheinend geworden waren.

Aus 100 g Alkin wurden 35 g reduzierte Base erhalten.

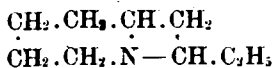
Das salzsaure Salz wurde dargestellt, indem eine kleine Menge der Krystalle im Exsiccator neben ein Schälchen mit rauchender Salzsäure gestellt wurde. Es entstand ein wasserheller Sirup, in welchem mikroskopische Nadelchen suspendiert waren, die an der Luft schnell zerflossen. Auch andere Salze (Platin-, Cadmiumsalz, Pikrat) konnten nicht krystallisiert erhalten werden.

2-Äthyl-conidin.

Das durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnene Pipecolylalkin wurde zur Überführung in das Jodid mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor in Bombenröhren 8 Stunden lang auf 140° erhitzt. Beim Öffnen zeigten die Röhren starken Druck unter Entweichen großer Mengen von Phosphorwasserstoff. Der rote Phosphor war völlig verschwunden, die Flüssigkeit war klar und enthielt nur am Boden mäßige Mengen von Phosphoniumjodid in schönen Krystallen.

Der Röhreninhalt wurde mit wenig Wasser verdünnt und in eine Schale gespült, wo sich das jodwasserstoffsäure Jodid in Form eines schweren, gelblichen Öls am Boden absetzte. Das Pikrat und das Cadmiumsalz der Base waren ölig, Platinchlorid wurde sofort reduziert. Auch das jodwasserstoffsäure Salz konnte trotz mehrfacher Versuche nicht zur Krystallisation gebracht werden. Daher wurde nunmehr die ganze Masse mit Kalilauge 1:1 in einem mit Rückfluß-

kühler versehenen Kolben auf dem Dampfbad erhitzt. Dabei entstand unter Abspaltung von Jodwasserstoff das 2-Äthyl-conidin,



welches aus dem stark alkalischen Kolbeninhalt durch Wasserdampf abdestilliert werden konnte. Das Einleiten von Wasserdampf wurde fortgesetzt bis zur neutralen Reaktion des Destillats. Darauf wurde das Destillat mit Kali stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt.

Da man bereits bei früheren Arbeiten in den Pikraten der Coniceine Salze gefunden hatte, die sich zur Reindarstellung dieser Körper in hervorragender Weise eignen, so wurde auch im vorliegenden Falle das ätherische Extrakt, nachdem es auf etwa ein Viertel seines Volumens eingedampft war, mit heiß gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, worauf nach längerem Stehen das Pikrat in prachtvollen, gelben Nadeln auskrystallisierte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, aus Alkohol umkrystallisiert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. 198°.

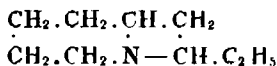
Zur Gewinnung der freien Base wurde das Pikrat vorerst mit konzentrierter Salzsäure verrieben und so in das Chlorhydrat umgewandelt. Die wäßrige Lösung des letzteren wurde von der abgeschiedenen Pikrinsäure abgesaugt, aus ihr die Base wiederum mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und Wasserdampf übergetrieben, von dem mit Alkali versetzten Destillat durch direktes Ablassen im Scheidetrichter getrennt und dann die alkalische Lösung noch mit Äther extrahiert. Die Base wurde über Kali getrocknet und destilliert. Siedepunkt 176—183°.

Aus diesem unkonstanten Siedepunkt läßt sich wohl schließen, daß auch hier, wie beim Pipecolylmethylalkin¹⁾, ein Gemenge zweier diastereomerer Körper entstanden ist, da ja auch die Formel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist. Leider konnten wegen der geringen Menge des Materials Versuche zur Trennung der beiden Formen nicht angestellt werden.

Die Base erschien als ein wasserhelles Öl von charakteristischem Coniceingeruch, war in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Gegen schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung zeigte sie sich völlig beständig, konnte daher keine Doppelbindung enthalten. Da sie ferner Jodäthyl addierte unter Bildung eines Jodäthylats (s. unten),

¹⁾ Löffler, diese Berichte 37, 1879 [1904].

so mußte sie auch tertiär sein. Es erscheint somit nur die bereits oben aufgestellte Formel



berechtigt. Ausbeute 3 g.

Spez. Gew. $d_{4}^{15} = 0.8991$.

0.0949 g Sbst.: 0.1100 g CO_2 , 0.2705 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$. Ber. C 77.84, H 12.85.

Gef. » 77.58, » 12.33.

Das salzsaure Salz. Es wurde ein Teil der Base so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis die auf der wäßrigen Lösung schwimmende ölige Schicht verschwunden war. Durch Eindampfen dieser Lösung im Vakuumexsiccator entstanden wasserhelle Nadeln, die jedoch an der Luft sehr schnell Wasser anzogen und zerflossen, weshalb das Salz nicht analysiert werden konnte. Es war auch in absolutem Alkohol sehr leicht löslich.

Das Goldsalz schied sich auf Zusatz von Goldchlorid zu dem Chlorhydrat, da die Lösung sehr konzentriert war, zunächst in mikroskopischen Öltröpfchen aus, erst später schossen schöne, gelbe Nadeln an. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert und erschien unter dem Mikroskop als gerundete Nadeln und erstarrte Tropfen. Schmp. 132—135°.

0.2020 g Sbst.: 0.0834 g Au.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. Au 41.33. Gef. Au 41.29.

Das Platinsalz entsteht durch Versetzen des Chlorhydrats mit Platinchloridlösung und Eindampfen. Da es in Wasser und Alkohol zu leicht löslich war, um daraus umkrystallisiert zu werden, so wurde der ausgeschiedene braune Krystallbrei nur scharf abgesaugt und mit Wasser und schließlich mit Alkohol gewaschen. Das Salz zeigte keinen festen Schmelzpunkt, sondern begann bei 205° sich zu schwärzen und schmolz bei 210° unter Aufblähung.

0.0598 g Sbst.: 0.0166 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Pt 27.62. Gef. Pt 27.76.

Das Quecksilbersalz. Es entstand nach einiger Zeit auf Zusatz von viel Quecksilberchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als weißer, körniger, sehr schwerer Niederschlag. Unter dem Mikroskop erschienen gedrängene, kurz prismatische Krystalle. Schmp. 220—221°.

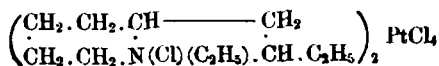
Das Jodäthylat. Zum Nachweis ihrer tertiären Natur wurde ein Teil der Base mit Jodäthyl stehen gelassen. Nach längerer Zeit schied sich das Additionsprodukt in Nadeln ab. Es ist in Alkohol schwerer löslich als in Wasser und schmilzt bei 222° unter Zersetzung.

Durch Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde es in das Chloräthylat übergeführt. Durch Eindampfen wurde es in glänzenden Schüppchen erhalten und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platinsalz übergeführt. Dieses krystallisiert in braunen Nadelchen, die jedoch keinen festen Schmelzpunkt zeigen, indem sie sich beim Erhitzen dunkler färben und bei 250° völlig geschwärzt sind, ohne zu schmelzen.

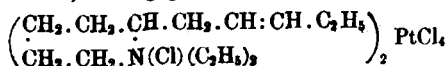
0.1535 g Sbst.: 0.0480 g Pt.

Gef. Pt 26.57.

Die Formel



verlangt 26.21 % Platin, wohingegen die Formel



24.37 % Pt verlangen würde.

α -Butyl-piperidin.

Zur Darstellung eines homologen Coniins, des α -Butylpyridins, wurde nach dem Vorbilde Ladenburgs vom α -Picolin ausgegangen, aus welchem zunächst nach der oben beschriebenen Methode durch Kondensation mit *n*-Propionaldehyd das α -Picolyläthylalkin gewonnen wurde.

Aus diesem wollten wir zunächst das in der Seitenkette ungesättigte Produkt, das α -Butenylpyridin, darstellen, um dann von diesem, ganz analog der Ladenburgschen Coniinsynthese, durch Reduktion zum Homoconiin zu gelangen.

Nach der Methode von Matzdorff¹⁾ schloß ich zunächst 5 g Alkin mit 20 g rauchender Salzsäure in ein Bombenrohr ein und erhitzte etwa 8 Stunden lang auf 190°. Der Röhreninhalt, der stark nach Petroleum roch, wurde nun zunächst zur Entfernung der gebildeten Kohlenwasserstoffe zweimal mit Äther ausgeschüttelt, darauf mit Sodaauslösung alkalisch gemacht und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Das ätherische Extrakt wurde mit Pottasche getrocknet und dann der Äther verdampft. Es blieben 1–2 g eines rotbraunen Öles zurück, das bei 180° zu sieden begann, und einige Tropfen eines brenzlich riechenden Produktes gab. Dann begann starke Nebelbildung. Im Kolben blieb ein in Wasser leicht lösliches Öl zurück, welches mit Silbernitrat starke Fällung von AgCl gab. Dies läßt darauf schließen, daß sich durch intramolekulare Umlagerung der intermediär gebildeten Chlorbase $\text{C}_2\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ein Pyridoniumchlorid gebildet hat, wie es ganz analog auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Picolylmethyl- und Picolylalkin beobachtet wurde.

Da diese Methode der Wasserabspaltung zu keinem befriedigenden Resultate führte, so wurde eine andere versucht, und zwar wurden 5 g Alkin mit 10 g konzentrierter Schwefelsäure und 2.5 g Eisessig im Ölbad 6 Stunden lang auf 160–165° erhitzt, darauf das dick-ölige

¹⁾ Diese Berichte 23, 2711 [1890].

Produkt mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. In der Vorlage schied sich auf dem Wasser eine hellgelbe, intensiv riechende ölige Schicht ab. Das Destillat wurde sodann salzsauer gemacht, eingedampft und der Rückstand mit Natronlauge behandelt, worauf sich eine dunkelbraune Ölschicht abschied, die in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers sott der Rückstand zwischen 190° und 210°, ohne daß die Siedetemperatur konstant geblieben wäre. Derselben Behandlung wurden noch 20 g Alkin unterworfen; sie lieferten 2 g reines Butenyl-pyridin.

Das Platinsalz. Nach Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung zunächst käsig-fällige Fällung. Nach Umkrystallisieren aus Wasser braune Nadeln, die zwischen 140° und 150° unter Zersetzung schmelzen. (Matzdorff gibt 140° an.)

0.3479 g Sbst.: 0.1010 g Pt.

$(C_9H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.86. Gef. Pt 29.03.

Das Goldsalz krystallisiert in ziemlich großen, braunen Tafeln. Schmp. 154—156° (Zers.).

Das Pikrat. Zunächst dicke, gelbe, käsig-fällige Fällung. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol feine, seidenglänzende Nadeln von eigentümlich bräunlich-gelber, sonst Pikraten nicht eigener Farbe. Schmp. 154°.

0.01437 g Sbst.: 19 ccm N (16°, 766 mm).

$C_9H_{11}N.C_6H_5(NO_2)_2(OH)$. Ber. N 15.47. Gef. N 15.29.

Das Quecksilbersalz bildet lange, dünne, etwas schmutzig-weiße Nadeln vom Schmp. 93—94°.

Da auch nach dieser letzten Methode die Ausbeute an Butenylpyridin eine sehr wenig befriedigende war, so wurde nunmehr geraden Weges die Gewinnung des α -Butylpyridins angestrebt und zwar durch Ersatz der Hydroxylgruppe im Alkin durch Jod und darauf folgende Reduktion des entstandenen Jodides mit Zinkstaub in saurer Lösung. Dabei wurde nach der Willstätterschen¹⁾ Methode folgendermaßen verfahren:

40 g Alkin werden mit 160 g rauchender Jodwasserstoffsäure in vier Bombenröhren eingeschlossen, nachdem jede Röhre mit 2 g roten Phosphors beschickt war, und etwa 10 Stunden lang auf 130—135° erhitzt. Beim Öffnen zeigten sie keinen Druck, Phosphorwasserstoff war nicht entstanden. Die Lösung wurde vom Phosphor abfiltriert und mit 400 g rauchender Salzsäure versetzt, darauf das Ganze in einem Filtrierstutzen auf —2° abgekühlt und unter fortwährendem starken Rühren mit der Turbine 80 g Zinkstaub in ganz kleinen Portionen im Verlaufe von etwa 2 Stunden angetragen, wobei die Temperatur der Lösung stets unter 0° gehalten wurde. Nur von Zeit zu Zeit wurde die Temperatur etwas steigen gelassen, um die zuweilen sich bildenden

¹⁾ Diese Berichte 33, 361 [1900].

zähen Klumpen des Zinkdoppelsalzes unter höchst energischem Röhren zur Lösung zu bringen. Nach dem Eintragen alles Zinkstaubs wurde noch eine Stunde geröhrt und dann das Reaktionsgemisch unter allmählichem Schmelzen des Kühlmaterials bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Dann wurde vom Zinkschlamm abfiltriert, das Filtrat mit Pottaschelösung alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat wurde sie mit Äther extrahiert, das Extrakt mit Pottasche getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert.

Die Hauptmenge siedete zwischen 190° und 205°, bei einer zweiten Destillation zwischen 190° und 200°. Der Rückstand war gering. Er wurde nebst den Vorläufen mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt und lieferte hellgelbe Fällungen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 94° ergaben.

Da das Pikrat ein so vorzüglich krystallisierendes Salz und so leicht rein zu gewinnen war, so wurde auch die Hauptfraktion mit Pikrinsäure gefällt. Die daraus wieder in Freiheit gesetzte, nunmehr reine Base siedete bei 189—192°. Sie ist ein wasserhelles Öl von charakteristischem, an Pyridin erinnernden, aber nicht unangenehmen Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, mit Wasserdampf flüchtig. Spez. Gewicht $d_{4}^{20} = 0.9135$, Ausbeute aus 90 g Alkin 15 g α -Butyl-pyridin.

0.1176 g Sbst.: 0.1000 g H₂O, 0.3469 g CO₂.

C₉H₁₃N. Ber. C 80.00, H 9.62.

Gef. C 80.44, H 9.44.

Das salzsaure Salz ist sehr zerfließlich und wurde daher nicht näher untersucht.

Das Goldsalz fiel zunächst ölig aus, krystallisierte dann aber in schönen, kurz prismatischen Säulchen. Schmp. 85°.

0.1530 g Sbst.: 0.0637 g Au.

C₉H₁₃N.HCl.AuCl₃. Ber. Au 41.47. Gef. Au 41.63.

Das Platinsalz. Rotbraune Täfelchen vom Schmp. 144—145°.

I. 0.0444 g Sbst.: 0.0124 g Pt. — II. 0.0938 g Sbst.: 0.0262 g Pt.

(C₉H₁₃N.HCl)₂PtCl₄ + H₂O. Ber. Pt 27.93. Gef. I. Pt 27.92, II. Pt 27.93.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 94°.

0.1589 g Sbst.: 21.1 ccm N (17°, 771 mm).

C₁₃H₁₆N₄O₇. Ber. N 15.41. Gef. N 15.67.

Das Quecksilbersalz bildet feine weiße Nadelchen vom Schmp. 102°.

Anmerkung: In den Mutterlaugen des Pikrats fand sich noch ein öliges Pikrat in nicht unbeträchtlicher Menge. Die freie Base entfärbt schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung sehr energisch und siedet sehr inkonstant, zwischen 180° und 250°. Da sie keine zur Reinigung sich eignenden Salze liefert, so wurde sie nicht näher untersucht.

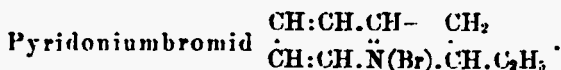
α -Brombutyl-pyridin.

Im hiesigen Laboratorium war bereits mehrfach mit Erfolg das Willstättersche Verfahren zum Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff auf dem Umwege über das Jodid dahin modifiziert worden, daß statt der teuren Jodwasserstoffsäure die viel billigere Bromwasserstoffsäure verwandt wurde. Wir machten daher auch mit dem Picolyläthylalkin den Versuch, es über das Bromid in das Butylpyridin zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wurden 20 g Alkin mit 100 g rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im Bombenrohr etwa 8 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Der Inhalt wurde dann vom Phosphor abfiltriert und die eine Hälfte des Filtrats zur Abscheidung des freien Brombutylpyridins mit Pottasche alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt, mit Pottasche getrocknet und ein Teil, um Umlagerung, die sehr schnell vor sich zu gehen scheint, zu verhindern, mit Salzsäure versetzt, ein anderer mit Pikrinsäure, worauf sofort das Pikrat ausfiel. Dasselbe bildet gelbe Nadeln, mußte aber sehr oft umkrystallisiert werden, da es nur sehr schwer von einem schmutzig-gelben Öl zu trennen war. Seine Menge reichte dann zu einer Analyse nicht mehr aus. Schmp. 143—145°.

Das Platinsalz war gleichfalls nur schwer rein zu erhalten. Es krystallisiert in braunen Blättchen, die sich beim Erhitzen bald dunkel färben und schließlich bei 145—150° unter Zersetzung schmelzen.

0.1768 g Sbst.: 0.0420 g Pt.

$(C_5H_7N.C_4H_7Br.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.83. Gef. Pt 23.75.



Nachdem, wie bereits im Anfang dieser Arbeit beschrieben ist, aus dem Jodbutylpyridin durch intramolekulare Umlagerung ein Pyridoniumjodid entstanden war, so war anzunehmen, daß diese Reaktion auch bei dem entsprechenden Bromid eintreten werde. Um diese Vermutung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, erwärmten wir einen Teil des freien Brombutylpyridins einige Stunden auf 50°. Die Umlagerung schien in der Tat auch hier schnell vonstatten zu gehen, doch war das Pyridoniumbromid ungemein hygroskopisch, so daß es erst nach längerem Stehen im Exsiccator zur Krystallisation gebracht werden konnte, wobei es zu einem zähen Krystallbrei erstarrte. Durch Abpressen auf einem Tonteller konnten die Kryställchen von dem anhaftenden Sirup befreit werden, doch begannen sie bereits beim Einfüllen in das Schmelzröhrchen zu zerfließen. Schmp. 135—140°.

Durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit frisch gefälltem Chlor-silber wurde das Bromid in das entsprechende Chlorid umgewandelt,

die Lösung vom Bromsilber abgesaugt und eingedampft, wobei ein bräunlicher Sirup zurückblieb.

Das Platinsalz fällt zunächst käsig aus und liefert, aus Wasser umkrystallisiert, gelbbraune Tafelchen, die sich beim Erwärmen schwärzen und unter Zersetzung bei 212—213° schmelzen.

0.3136 g Sbst.: 0.0906 g Pt.

$(C_5H_7NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.84. Gef. Pt 28.89.

Reduktion des α -Brombutyl-pyridins.

Wie bereits oben erwähnt, war der Hauptzweck der Bromierung der Versuch, nachzuweisen, ob zur Reduktion des Alkins zum Butylpyridin statt der Jodwasserstoffsäure sich auch die Bromwasserstoffsäure eigne. Es wurde daher das Bromierungsprodukt genau so, wie es beim Jodid beschrieben ist, mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure reduziert. Auch hier wurde die reduzierte Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gefällt und das Pikrat aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Produktes war jedoch durchaus nicht, wie nach Analogie des Jodides zu erwarten war, 93—94°, sondern vielmehr 153°, also sehr nahe dem des Butenylpyridinpikrats, der zu 154° gefunden worden war. Die Farbe war jedoch im Gegensatz zu jenem rein gelb.

Die freie Base siedete bei 197° und reduzierte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung sofort, weshalb anzunehmen war, daß sie ungesättigt sei.

Das Platinsalz fällt zunächst amorph aus, liefert aber beim Umkrystallisieren aus Wasser prachtvolle, orangegelbe Nadeln. Schmp. 162—163° (Zers.).

0.1832 g Sbst.: 0.0532 g Pt.

$(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.86. Gef. Pt 29.04.

Das Goldsalz. Aus Wasser krystallisieren prachtvolle, lange, glänzende, haarfeine Nadeln vom Schmp. 130°.

Das Quecksilbersalz. Weiße, feine, filzige Nadelchen, Schmp. 120—130°.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, entsteht durch Bromieren des Alkins und nachfolgende Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure ein ganz anderer Körper, als man durch Jodieren und Reduktion erhält. Durch die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure wird hier, wie es scheint, lediglich Bromwasserstoff aus dem Molekül entfernt, ohne daß an seine Stelle H_2 eintritt, denn wie die ungemein intensive und schnelle Entfärbung saurer Permanganatlösung beweist, muß der entstandene Körper ungesättigt sein. Gleichwohl ist er keineswegs identisch mit dem aus dem Alkin durch direkte Wasserabspaltung mit Schwefelsäure und Eisessig erhaltenen, oben beschriebenen Butenylpyridin, wie die folgende vergleichende Zusammenstellung ergibt.

	Ungesättigte Base, erhalten durch Bromieren und Reduzieren	Ungesättigte Base (Butenpyridin) erhalten aus Alkin durch Wasserabspaltung
Siedepunkt der freien Base	197°	um 200°
Pikrat	rein gelb, Schmp. 153°	schmutzig-gelb, Schmp. 154°
Platinsalz	Schmp. 162—163° Platin-Gehalt 29.04%	Schmelzpunkt gegen 150° Platin-Gehalt 29.03%
Goldsalz	feine Nadeln, Schmp. 130°	große, braune Tafeln Schmp. 154—156° (Zers.)
Quecksilbersalz	feine, weiße Nadeln, Schmp. 126—130°	graue, weiße Nadeln, Schmp. 154—156° (Zers.)

Man kann sich diesen Isomeriefall vielleicht so erklären, daß der Ort der Doppelbindung in beiden Fällen ein anderer ist:



oder man kann an eine Stereoisomerie nach Analogie der Malein- und Fumarsäure denken.

Leider reichte das vorhandene Material für die Anstellung von Versuchen zur Aufklärung der beobachteten Widersprüche nicht aus, dieselben sollen jedoch in einer späteren Arbeit noch verfolgt werden. Jedenfalls ist die gestellte Frage, ob auch aus dem Bromid durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure Butylpyridin darstellbar ist, zu verneinen.

α -Butyl-piperidin.

Schon im Jahre 1886 war von Ladenburg¹⁾ aus Allylpyridin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das α -Propylpiperidin erhalten und in seine optisch-aktiven Komponenten gespalten worden. Nachdem sich auch fernerhin diese Methode der Reduktion vielfach zur Überführung von Pyridin- in Piperidinbasen bewährt hatte, war anzunehmen, daß sich durch sie auch das α -Butylpyridin in das α -Butylpiperidin werde umwandeln lassen. Wir unterwarfen daher das Butylpyridin dieser Reduktion und zwar folgendermaßen:

8 g Butylpyridin wurden in 150 g absoluten Alkohols gelöst und durch einen Tropftrichter schnell auf 40 g Natrium gegeben, das in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf Wasserdampf Temperatur erhitzt war. Die entstehende heftige Reaktion wurde durch Zugeben weiterer Mengen heißen absoluten Alkohols unterhalten, bis alles Natrium gelöst war, was in etwa einer Stunde geschehen war. Der überschüssige Alkohol wurde darauf abdestilliert, der Rückstand mit 200 ccm Wasser versetzt und mit Wasserdampf bis zur annähernd neutralen Reaktion des übergelassenen Produktes

¹⁾ Diese Berichte 19, 2578 [1886].

destilliert. Dann wurde das gesamte Destillat salzsauer gemacht und eingedampft. Es hinterblieb das salzsaure Salz als bräunliche Krystallmasse. Diese wurde mit Kalilauge zerlegt, mit Äther extrahiert, das Extrakt mit Kali getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers der Rückstand fraktioniert. Nach geringem Vorlauf wurden zwei Fraktionen aufgefangen: eine von 186—189° siedende, die stark piperidinartig roch, und eine zweite von 189—194°. Letztere wurde nochmals reduziert, worauf fast alles zwischen 186° und 189° übergang.

Das so gewonnene α -Butylpiperidin war eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von typischem Coniingeruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; es bläute rotes Lackmuspapier auch in starker Verdünnung und besaß das spezifische Gewicht $d_{4}^{15} = 0.8529$. Ausbeute: 10 g aus 15 g Butylpyridin.

0.1658 g Sbst.: 0.4631 g CO_2 , 0.1963 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. C 76.59, H 13.47.

Gef. > 76.18, > 13.03.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus Alkohol in weißen Täfelchen vom Schmp. 181—182°.

Das Platinsalz. Gelbbraune Nadelchen, in kaltem wie heißem Wasser schwer löslich, leicht löslich in wäßrigem Alkohol, aus dem es beim Verdunsten erst ölig, dann krystallisiert ausfiel. Schmp. 137—140°.

0.1009 g Sbst.: 0.0283 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N.HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 28.17. Gef. Pt 28.04.

Das Goldsalz ist ölig.

Spaltung des α -Butyl-piperidins in seine optisch-aktiven Komponenten.

Es wurde die berechnete Menge *d*-Weinsäure in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung langsam mit der Base versetzt. Es entstand ein wasserheller Sirup, aus dem sich zunächst keine Krystalle abscheiden wollten. Erst nachdem die Masse mit einem Krystall von *d*-weinsaurem *d*-Coniin geimpft war, begann die Krystallisation, indem sich haarfeine, weiße Nadelchen bildeten. Durch scharfes Absaugen konnten sie so ziemlich von dem Sirup getrennt werden. Ein Teil wurde mit sehr wenig Wasser angerührt und auf einen Tonteller gestrichen, wodurch die Kryställchen völlig von dem Sirup befreit wurden.

0.1165 g Sbst.: 0.2032 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N.C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 47.70, H 8.87.

Gef. > 47.57, > 9.26.

Aus dem Krystallkuchen wurde die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Kali getrocknet. Spez. Gewicht = 0.8512. Im Polarisationsapparat wurde der Drehungswinkel $\alpha = +6.537^\circ$ beobachtet. Nachdem die Base nochmals mit Weinsäure angesetzt war, betrug der Drehungswinkel $\alpha = +13.41^\circ$, woraus sich $[\alpha]_D = +15.72^\circ$ berechnen läßt. Nach noch-

maligem Ansetzen reichte die Base zur Füllung des Röhrchens nicht mehr aus, es mußte daher der Drehungswinkel in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt werden, wobei sich $[\alpha]_D^{16} = +15.39^\circ$ ergab, wofern man annimmt, daß das Drehungsvermögen durch das Lösungsmittel nicht beeinflußt wird.

Das Platinsalz gleicht äußerlich dem der racemischen Base völlig. Schmp. 131—132°.

0.1579 g Sbst.: 0.0443 g Pt.

$(C_9H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.17. Gef. Pt 28.06.

Das Goldsalz ist ölig.

l- α -Butyl-piperidin.

Die aus dem Sirup des Bitartrats abgeschiedene Base zeigte den Drehungswinkel $\alpha = -5.4^\circ$, weil sie noch mit *d*-Base verunreinigt war. Da anzunehmen war, daß ebenso wie die *d*-weinsaure *d*-Base auch ihr Enantiostereomeres, die *l*-weinsaure *l*-Base, krystallisiert zu erhalten sein werde, so wurde die *l*-Base mit der berechneten Menge *l*-Weinsäure versetzt. In der Tat schossen — allerdings erst nach Impfung — in dem anfänglich entstandenen Sirup Krystallnadeln an, die viel größer und besser ausgebildet waren, als bei der *d*-Base. Schmp. 41—42°.

0.1032 g Sbst.: 0.1809 g CO₂, 0.0806 g H₂O.

$C_9H_{19}N.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Ber. C 47.70, H 8.87.

Gef. » 47.77, » 8.68.

Der etwas zu geringe Wasserstoff- und zu hohe Kohlenstoffgehalt ist auf Wasserverlust beim Aufbewahren im Exsiccator zurückzuführen. Spezifisches Gewicht = 0.8533. Drehungswinkel $\alpha = -15.96^\circ$, $[\alpha]_D^{16} = -18.70^\circ$.

Der so erheblich höhere Drehungswinkel der *l*-Base ist wohl darauf zurückzuführen, daß die *d*-Base nicht von *l*-Form frei war, da wegen ihrer mikroskopischen Ausbildung die Krystalle des Bitartrats nicht durch Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Sirup befreit werden konnten, was bei der *l*-Base sehr wohl ausführbar war.

Das Platinsalz ist gleichfalls dem des Racemkörpers sehr ähnlich. Schmp. 131—132°.

0.1676 g Sbst.: 0.0469 g Pt.

$(C_9H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.17. Gef. Pt 27.98.