

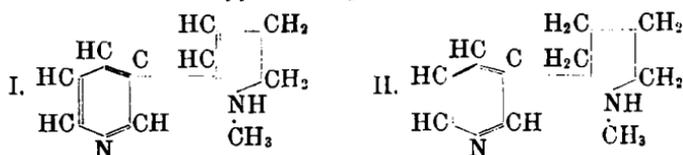
## 178. Emil Maaß und Karl Zabłinski:

Beiträge zur Kenntnis des *m*-Nicotins.

(Eingegangen am 1. April 1914.)

Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich zunächst auf einige Versuche, die zur weiteren Charakterisierung des sekundären Stickstoffatoms im *m*-Nicotin beitragen sollen. So wurde die Einwirkung von Phenylcyanat, Phenylsenföl und salpetrige Säure auf *m*-Nicotin studiert. Man erhält hier die für sekundäre Basen charakteristischen Reaktionen, nämlich den Phenyl-*m*-nicotinyln-harnstoff, den Phenyl-*m*-nicotinyln-thioharnstoff und des Nitroso-*m*-nicotin.

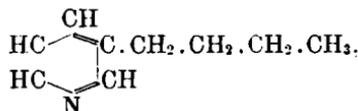
Weiter sollte versucht werden, die in der Seitenkette des *m*-Nicotins I befindliche Doppelbindung mittels Jodwasserstoffsäure und



rotem Phosphor ohne weitere Hydrierung des Pyridinkerns zu lösen.

Bei dieser Reduktion mußte das *m*-Nicotin, das in Druckröhren eingeschlossen auf etwa 240–250° zu erhitzen war, tiefgreifende Veränderungen erfahren. Es mußte damit gerechnet werden, daß sich die in starker Spannung stehende NH.CH<sub>3</sub>-Gruppe des *m*-Nicotin-Moleküls zum Teil absprengen würde. Demnach ließ sich bei der Reduktion außer dem Dihydro-*m*-nicotin noch ein kollidin-ähnlicher Körper erwarten.

In der Tat sind denn auch die beiden vermuteten Reaktionsprodukte gefunden worden. Durch den naszierenden Wasserstoff war einerseits im *m*-Nicotin die Doppelbindung der Seitenkette gelöst und das Dihydro-*m*-nicotin II gebildet, andererseits war aber auch durch die zum Teil erfolgte Absprengung der NH.CH<sub>3</sub>-Gruppe des *m*-Nicotin-Moleküls das  $\beta$ -Butyl-pyridin,



entstanden. Dieses  $\beta$ -Butyl-pyridin ist das nächst höhere Homologe in der Reihe der bisher bekannten Kollidine, die in der  $\beta$ -Stellung eine Seitenkette tragen.

Die Darstellung dieser Körperklasse gelang bisher nur beim Durchleiten von Nicotin-Dampf durch glühende Röhren oder durch Anlagerung von Seitenketten an den Pyridinring. Vielleicht führt dieser neue Weg leichter zur Darstellung anderer derartiger Kollidine.

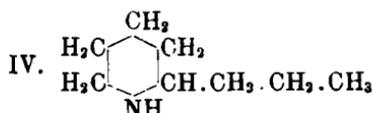
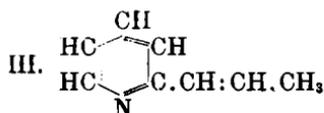
Die Trennung der als Basengemisch erhaltenen Hydrierungsprodukte kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden. Zunächst durch fraktionierte Destillation; denn zwischen den Siedepunkten der beiden Basen mußte ein erheblicher Unterschied bestehen. Das Dihydro-*m*-nicotin konnte nur wenige Grade tiefer siedend als das *m*-Nicotin, während das  $\beta$ -Butyl-pyridin entsprechend dem Siedepunkte der anderen Kollidine eine erhebliche Siedepunktserniedrigung auf *m*-Nicotin zeigen mußte. Diese Annahme fand in der Tat, wie im experimentellen Teil dargelegt ist, ihre Bestätigung.

Andrerseits kam aber auch für die Trennung noch das Verhalten der beiden Hydrierungsprodukte gegen Salzsäure in Betracht. Das Nicotin und das *m*-Nicotin nebst ihren Hydrierungsprodukten liefern mit Ausnahme des Octohydro-nicotins bezw. des Octohydro-*m*-nicotins keine krystallinischen salzsauren Salze. Dementsprechend konnte auch das salzsaure Dihydro-*m*-nicotin nicht krystallisieren. Dagegen ließ das  $\beta$ -Butyl-pyridin in seiner Eigenschaft als Kollidin ein krystallinisches salzsaures Salz erwarten. Auch hier erwies sich durch die experimentelle Untersuchung die Vermutung als richtig.

Immerhin wäre die letztere Trennung, wie aus den Arbeiten von Blau<sup>1)</sup> ersichtlich ist, mit großen Verlusten verknüpft gewesen. Es wurde deshalb das Dihydro-*m*-nicotin vom  $\beta$ -Butyl-pyridin durch fraktionierte Destillation getrennt.

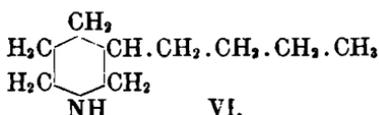
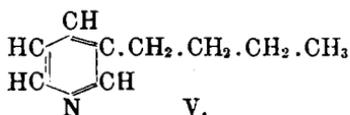
Mit diesen beiden Körpern wurden nun eine Reihe von Versuchen ausgeführt. So wurde u. a. das Dihydro-*m*-nicotin und das  $\beta$ -Butyl-pyridin mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert.

Ladenburg<sup>2)</sup> hatte durch Reduktion von Allyl-pyridin III mit



Natrium und absolutem Alkohol das  $\alpha$ -Propyl-piperidin IV erhalten, und in neuester Zeit gelang es Löffler<sup>3)</sup> durch Reduktion des  $\alpha$ -Butyl-pyridins das  $\alpha$ -Butyl-piperidin darzustellen.

Im vorliegenden Falle wurde das  $\beta$ -Butyl-pyridin V durch Reduktion in ein neues, bisher noch nicht bekanntes Kollidin in das



$\beta$ -Butyl-piperidin VI übergeführt.

<sup>1)</sup> Blau, B. 26, 629 [1893].

<sup>2)</sup> Ladenburg, B. 19, 2578 [1886].

<sup>3)</sup> Löffler, B. 40, 1322 [1907].

Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Die Umwandlung des Nicotins in *m*-Nicotin wurde wieder nach der bewährten Methode von Pinner<sup>2)</sup> ausgeführt. Hierbei erhält man als Zwischenprodukt ein honiggelbes Öl, das Benzoyl-*m*-nicotin, welches mittels starker Salzsäure in geschlossenen Röhren unter Abspaltung der Benzoylgruppe in *m*-Nicotin übergeführt wird. Geht aber die Abspaltung der Benzoylgruppe aus irgend welchen Gründen nur unvollkommen vor sich, so scheidet sich aus dem Roh-*m*-Nicotin allmählich ein in feinen Nadeln krystallisierender Körper ab. Dieser wurde vom *m*-Nicotin getrennt und erwies sich bei näherer Untersuchung als unzersetztes Benzoyl-*m* nicotin. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Äther wurden feine, schwach lichtbrechende, farblose Krystallnadeln erhalten, die bei 82° schmelzen.

Das Benzoyl-*m*-nicotin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther.

0.1500 g Sbst.: 0.4214 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O. — 0.1360 g Sbst.: 13.10 ccm N (25°, 760 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 76.71, H 6.76, N 10.52.

Gef. » 76.60, » 6.75, » 10.69.

Kondensation des *m*-Nicotins mit Phenylcyanat.

Die Reaktion verläuft in der für Harnstoffe charakteristischen Weise. Im vorliegenden Falle bindet sich das Kohlenstoffatom des Phenylcyanats direkt mit dem methylierten Stickstoff des *m*-Nicotins, während das dort vorhanden gewesene Wasserstoffatom an den Stickstoff des Phenylcyanats wandert.

Zur Darstellung wurden 1.5 g *m*-Nicotin in wasserfreiem Äther gelöst und tropfenweise mit einem kleinen Überschuß (1.6 g) Phenylcyanat versetzt. Die farblose, klare Flüssigkeit zeigte zunächst keine Veränderung. Nach etwa vierundzwanzigstündigem Stehen hatten sich jedoch schöne farblose, stark lichtbrechende Krystalle ausgeschieden. Diese wurden abfiltriert und im Luftpumpen-Exsiccator getrocknet. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 108°.

Der Phenyl-*m*-nicotinyln-harnstoff ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichter löslich in Aceton und Chloroform.

0.1732 g Sbst.: 0.4572 g CO<sub>2</sub>, 0.1147 g H<sub>2</sub>O. — 0.1170 g Sbst.: 15.7 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 72.59, H 6.76, N 14.94.

Gef. » 71.99, » 7.35, » 15.16.

<sup>1)</sup> Näheres s. Dr.-Ing.-Dissertation von Dipl.-Ing. C. Zablinksi, Berlin.

<sup>2)</sup> B. 37, 1057 [1904].

Kondensation des *m*-Nicotins mit Phenylsenföl.

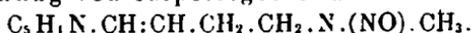
In ganz analoger Weise verläuft die Kondensation des *m*-Nicotins mit Phenylsenföl. Es entsteht ein Phenyl-*m*-nicotinythioharnstoff.

Zur Darstellung 1.5 g *m*-Nicotin in Äther gelöst und 1.6 g Phenylsenföl tropfenweise hinzugegeben. Aus der klaren Flüssigkeit schied sich dann nach kurzer Zeit ein farbloses Öl ab, das nach längerem Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde von der übrigen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen die Krystalle glatt bei 137°.

Der Phenyl-*m*-nicotinythioharnstoff ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton.

0.1855 g Sbst.: 0.4667 g CO<sub>2</sub>, 0.1076 g H<sub>2</sub>O. — 0.1511 g Sbst.: 19.1 ccm N (22°, 762 mm). — 0.1240 g Sbst.: 0.0953 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 68.68, H 6.39, N 14.15, S 10.77.  
Gef. » 68.57, » 6.44, » 14.28, » 10.64.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *m*-Nicotin,

Um die Nitrosoverbindung des *m*-Nicotins darzustellen, löst man 3 g salzsaures *m*-Nicotin in 30 ccm Wasser und setzt zu dieser Lösung 36 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2, sowie eine Spur Salzsäure hinzu. Die anfangs dunkel weinrote Flüssigkeit färbte sich beim Aufkochen auf dem Wasserbade hellgelb, ein Zeichen, daß die Reaktion eingetreten war. Das Reaktionsprodukt wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, sodann abgekühlt und mit Äther extrahiert.

Die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung hinterläßt beim Abdunsten farblose, seidengänzende Krystalle.

So leicht die Anlagerung der Nitrosogruppe vor sich geht, so leicht springt sie auch wieder ab. Schon beim Trocknen der Krystalle im Vakuumexsiccator zersetzen sich diese unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurden die Krystalle vorsichtig auf Ton gestrichen. Sie zeigten einen scharfen Schmelzpunkt von 116°.

Das Mononitroso-*m*-nicotin ist ziemlich schwer in Wasser löslich. Die Lösung reagiert schwach alkalisch.

0.1315 g Sbst.: 0.3025 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O. — 0.1171 g Sbst.: 23.1 ccm (23°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 62.82, H 6.80, N 21.99.  
Gef. » 62.74, » 6.95, » 22.05.

Fügt man zu der salzsauren Lösung der Nitrosoverbindung tropfenweise Platinchlorid-Lösung, so scheidet sich augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 201° schmilzt.

0.1189 g Sbst.: 0.0388 g Pt.

$C_{10}H_{13}N_2O$ ,  $2HClPtCl_4$ . Ber. Pt 32.56. Gef. Pt 32.61.

Die Reduktion des *m*-Nicotins mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor führte, wie die Versuche gelehrt haben, bei verschiedenen Temperaturen zu verschiedenen Resultaten. So wurde bei dreibis vierstündigem Erhitzen über den Siedepunkt des *m*-Nicotins, also auf etwa 290—295°, nur in äußerst geringer Menge ein Körper erhalten, der sich seinem ganzen Verhalten nach als Dihydro-*m*-nicotin ansprechen ließ, während das in der Hauptmenge vorhandene Reaktionsprodukt besonders durch seine erhebliche Siedepunktserniedrigung auf *m*-Nicotin und durch seine Analysenresultate auf ein Kollidin hinwies.

Um die geringe Ausbeute besonders an Dihydro-*m*-nicotin zu verbessern, erschien es zweckmäßig, die Temperatur herabzusetzen und auch die Dauer der Erhitzung zu verkürzen. Durch diese Maßnahmen wurde nunmehr ein Basengemisch erhalten, welches etwa zur Hälfte aus dem gesuchten Dihydro-*m*-nicotin, zur andren aus  $\beta$ -Butyl-pyridin bestand. Weiter wurde beobachtet, daß ein Zerplatzen der aufs sorgfältigste hergestellten Einschmelzröhren, wodurch natürlich große Materialverluste entstanden, fast ausschließlich bei einer Temperatur von 240—245° erfolgte. Es scheint also hier die Hauptreaktion vor sich zu gehen.

Nach diesen Feststellungen wurde die

#### Reduktion des *m*-Nicotins mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor

folgendermaßen ausgeführt:

Je 1½ g *m*-Nicotin wurden mit der gleichen Menge rotem Phosphor und 18 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.96 in ein starkwandiges Druckrohr eingeschlossen und kurze Zeit im Schießofen auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren wurden die Capillaren geöffnet und der im Rohr herrschende Druck herausgelassen. Schon jetzt war an dem Röhreninhalt eine Umwandlung erkennbar. Die vorher dunkelbraune Flüssigkeit war in eine klare, hellgelbe verwandelt worden, der Phosphor war verbraucht und statt dessen hatten sich Jodphosphonium-Krystalle in großer Menge ausgeschieden. Nach dem erneuten Zuschmelzen der Capillaren wurden die Röhren etwa drei Stunden lang auf 250—260° erhitzt. Nach dem Abkühlen der Röhren und dem Öffnen der Capillaren wurde nochmals ein außerordentlich starker Druck ausgelöst. Der Röhreninhalt zeigte sich jetzt als eine braune Flüssigkeit, in der ein tief schwarz gefärbtes Öl suspendiert war. Allmählich waren 100 g *m*-Nicotin reduziert worden.

Das stark saure Reaktionsprodukt hatte sich beim Aufsammeln in zwei Schichten getrennt. Am Boden des Gefäßes lag ein dickflüssiges, schwarzes,

cantharidenglänzendes Öl, darüber stand eine weinrote Flüssigkeit. Beide wurden getrennt für sich verarbeitet, und zwar die wäßrige Flüssigkeit zuerst.

Bei einem Vorversuche hatte sich gezeigt, daß, wenn man das wäßrige Reaktionsprodukt sofort alkalisch macht, Verschmierungen und stechend nach Methylamin riechende Nebenprodukte mit in die Base gelangen. Deshalb wurde bei der Aufarbeitung des reduzierten *m*-Nicotins die saure Lösung zunächst mit Äther ausgeschüttelt. Hierdurch wurde auch gleichzeitig erreicht, daß das in der wäßrigen Lösung befindliche Jod vom Äther aufgenommen wurde. Die unter der Ätherschicht befindliche, jetzt wasserhelle Flüssigkeit wurde nach dem Abheben des Äthers mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Hierauf scheidet sich ein Öl ab, das leichter als Wasser sich in dünner Schicht an der Oberfläche ansammelt. Nach der Ätherextraktion und dem Verjagen des Äthers wurde das so gewonnene stark basische Reaktionsprodukt von neuem mit Äther aufgenommen und diese ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet.

Der Äther wurde nunmehr abgedunstet und das hinterbleibende Öl über freier Flamme destilliert. Bei einer Temperatur von 205–208° siedet in großer Menge ein kollidin-ähnlich riechendes, wasserhelles Öl über. Nach weiterem Erhitzen steigt das Thermometer schnell auf 257° und es destilliert bei 260–262° ein stark basisch riechendes Öl in äußerst geringer Menge über, in dem das zweite gesuchte Hydrierungsprodukt vermutet wurde. Bevor jedoch die so gewonnenen Destillate einer weiteren Untersuchung unterworfen wurden, sollte erst die zweite Portion des jodwasserstoffsäuren Reaktionsproduktes, das tietschwarze Öl, verarbeitet werden. Es wurde hierbei genau in derselben eben beschriebenen Weise verfahren, und es stellte sich bei weiterer Verarbeitung heraus, daß in dieser zweiten Portion nur ein geringer Teil Base enthalten war. Die Hauptmenge bestand aus abgeschiedenem Jod. Beim Destillieren ließen sich auch hier zwei Fraktionen feststellen. Bei einer Temperatur von 205–208° wurde wiederum ein kollidin-ähnlich riechendes Öl gewonnen, während bei 260–262° eine basisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit überdestillierte. Die bisher erhaltenen Destillate wurden ihren Siedepunkten entsprechend vereinigt und nochmals destilliert. Bei 205–208° geht eine schwach süßlich riechende Base über, deren Analyse das gesuchte  $\beta$ -Butyl-pyridin ergab. Ausbeute 30 g.

Die zweite basisch riechende Fraktion destillierte in der Hauptmenge bei 260–262°. Die Analyse ergab, wie aus den weiteren Untersuchungen ersichtlich ist, Dihydro-*m*-nicotin. Ausbeute 20 g.

Das Dihydro-*m*-nicotin,  $C_{10}H_{16}N_2$ , ist ein bei 260–262° siedendes, sehr beständiges, wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl. Im Gegensatz zum *m*-Nicotin zeigt es nur eine schwache Neigung zur Polymerisation. Frisch destilliert, riecht die Base ammoniakalisch, verbunden mit einem an Fruchtäther erinnernden Nebengeruch. Sie löst sich spielend leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer dagegen in Äther.  $D_4^{15} = 0.9590$ .

0.2051 g Sbst.: 0.5562 g CO<sub>2</sub>, 0.1849 g H<sub>2</sub>O. — 0.1420 g Sbst.: 21.7 ccm N (24°, 772 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.11, H 9.75, N 17.20.

Gef. » 73.03, » 9.85, » 17.32.

#### Salze des Dihydro-*m*-nicotins.

Salzsaures Salz, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, 2HCl, zähes, äußerst hygroskopisches Öl, das sich nicht zur Krystallisation zwingen läßt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich dagegen in Äther.

Das Platindoppelsalz fällt zunächst als schön gelbrotes Öl aus, das jedoch nach längerem Durchkneten mit Wasser eine immer festere Konsistenz annimmt und sich schließlich zu einem krystallinischen Pulver verreiben läßt. Es löst sich leicht in heißem Wasser, ist dagegen in Alkohol, Äther und kaltem Wasser nur äußerst schwer löslich. Nach wiederholtem Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen im Luftpumpen-Exsiccator schmilzt das Platindoppelsalz bei 197°.

0.1176 g Sbst.: 0.0402 g Pt.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, 2HCl, PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 33.91. Gef. Pt 33.18.

Das Golddoppelsalz fällt zunächst als ein schön gelb gefärbtes Öl aus, das jedoch beim Verreiben in kürzester Zeit krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmilzt es scharf bei 138°. Es ist löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich dagegen in Äther.

0.1051 g Sbst.: 0.0492 g Au.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, 2HCl, 2AuCl<sub>3</sub>. Ber. Au 46.71. Gef. Au 46.81.

#### Reduktion des Dihydro-*m*-nicotins zu Octohydro-*m*-nicotin, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>.

Für die Reduktion nach der Ladenburgschen Methode wurden 4 g Base in etwa 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und allmählich mit der berechneten Menge Natrium (15 g) und absolutem Alkohol im kleinen Überschuß (200 g) versetzt. Die Reaktion verbleibt während der ganzen Zeit in flottem Gang und nur zum Schluß ist es nötig, um die Reste des Natriums hinwegzulösen, den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade etwas zu erwärmen. Das so entstandene Natriumalkoholat wird nun zunächst gekühlt und sodann mit Wasser zersetzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols scheidet sich das Reduktionsprodukt in dünner Schicht auf der alkalischen Flüssigkeit ab. Mit Äther aufgenommen hinterläßt es beim Abdunsten desselben ein stark basisch riechendes Öl, das, über freier Flamme destilliert, bei 257—260° siedet.

Die Analyse ergab das Octohydro-*m*-nicotin<sup>1)</sup>.

0.1660 g Sbst.: 0.4287 g CO<sub>2</sub>, 0.1975 g H<sub>2</sub>O. — 0.1335 g Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 760 mm).

<sup>1)</sup> Maaß und Hildebrandt, B. 39, 3697 [1906].

$C_{10}H_{22}N_2$ . Ber. C 70.59, H 12.94, N 16.47.

Gef. » 70.42, » 13.21, » 16.62.

Das aus der wäßrigen Lösung der Base hergestellte salzsaure Salz schmilzt bei 202°.

0.1150 g Sbst.: 0.1361 g AgCl.

$C_{10}H_{22}N_2, 2HCl$ . Ber. Cl 29.22. Gef. Cl 29.21.

### $\beta$ -Butyl-pyridin.

Das  $\beta$ -Butyl-pyridin,  $C_9H_{13}N$ , siedet bei 205—208°. Es ist ein wasserbelles Öl, das an der Luft außerordentlich beständig ist. In reinem Zustande ist der Geruch der Base angenehm süßlich und erinnert leicht an Kollidin. Das  $\beta$ -Butyl-pyridin ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Äther und allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.  $D_4^{20} = 0.9797$ . Ausbeute 30 g.

0.1475 g Sbst.: 0.4325 g  $CO_2$ , 0.1351 g  $H_2O$ . — 0.1230 g Sbst.: 12 ccm N (23°, 754 mm).

$C_9H_{13}N$ . Ber. C 80.00, H 9.63, N 10.40.

Gef. » 79.94, » 10.18, » 10.84.

Das von Löffler dargestellte, dem  $\beta$ -Butyl-pyridin isomere  $\alpha$ -Butyl-pyridin<sup>1)</sup> ist ebenfalls ein wasserhelles Öl von charakteristischem, an Pyridin erinnernden Geruch. Sdp. bei 189—192°.

Vergleicht man diese beiden Basen mit einander, so findet man, daß sie, abgesehen von einer kleinen Siedepunktsdifferenz, vollkommen in ihren Eigenschaften übereinstimmen. Eine Ausnahme macht das Goldsalz, welches beim  $\alpha$ -Butyl-pyridin ölig ausfällt, während es sich beim  $\beta$ -Butyl-pyridin sofort krystallinisch abscheidet.

### Salze des $\beta$ -Butyl-pyridins.

Chlorhydrat,  $C_9H_{13}N, HCl$ . Krystalle aus Wasser von fiederförmiger Gestalt, sie schmelzen glatt bei 126°, stark hygroskopisch, es löst sich dementsprechend außerordentlich leicht in Wasser; ferner löst es sich in Alkohol und Aceton. unlöslich dagegen ist es in Äther.

0.1419 g Sbst.: 0.1199 g AgCl.

$C_9H_{13}N, HCl$ . Ber. Cl 20.6. Gef. Cl 20.7.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von wäßrigem Platinchlorid aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes sofort als Krystallbrei aus. Dieser wird abfiltriert und mit einer Mischung von Äther und Alkohol wiederholt gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum schmelzen die Krystalle bei 187—188° unter Zersetzung. Das Platinsalz ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich aber in Alkohol.

0.1249 g Sbst.: 0.0361 g Pt.

$(C_9H_{13}N)_2, 2HCl, PtCl_4$ . Ber. Pt 28.92. Gef. Pt 28.90.

<sup>1)</sup> Löffler, B. 40, 1318 [1907].

Goldsalz, krystallinischer Niederschlag. Nach dem Trocknen im Vacuum schmelzen die Krystalle bei 95°, löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich dagegen in Wasser.

0.1214 g Sbst.: 0.0515 g Au.

$C_9H_{13}N$ , HCl,  $AuCl_3$ . Ber. Au 41.31. Gef. Au 41.28.

Pikrat. In wäßriger Lösung der Komponenten dargestellt. Die Fällung zunächst ölig, erstarrt beim Verrühren in ganz kurzer Zeit zu einem feinen Krystallbrei. Das gewonnene Pikrat wird zur weiteren Reinigung mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist unlöslich in Äther, etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 89–90°.

0.1250 g Sbst.: 17.3 ccm N (23°, 758 mm).

$C_9H_{13}N$ ,  $C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 15.38. Gef. N 15.48.

#### Reduktion des $\beta$ -Butyl-pyridins.

Die Reduktion wurde nach der Ladenburgschen Methode mit Natrium und absolutem Alkohol ausgeführt. Zu dem Zwecke wurden 3.5 g  $\beta$ -Butyl-pyridin in einem Rundkolben am Rückflußkühler in 200 ccm Alkohol gelöst und 7 g Natrium in kleinen Stückchen vorsichtig hinzugefügt. Gegen Ende der Reaktion wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Nach dem Zersetzen des Natriumalkoholats mit Wasser destilliert man den Alkohol ab. Die Base scheidet sich sodann als hellgelbes Öl auf der alkalischen Flüssigkeit ab. Nach der Ätherextraktion und dem Trocknen mit Pottasche wird die Base über freier Flamme destilliert, sie siedet bei 196–197°.

Das  $\beta$ -Butyl-piperidin,  $C_9H_{19}N$ , dessen Siedepunkt bei 196–197° liegt, ist ein wasserbelles Öl. Es hat einen basischen, an Piperidin erinnernden Geruch und färbt sich bei längerem Stehen an der Luft schwach gelblich. Die Base ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform.

0.1422 g Sbst.: 0.3989 g  $CO_2$ , 0.1735 g  $H_2O$ . — 0.1332 g Sbst.: 11.7 ccm N (20°, 762 mm).

$C_9H_{19}N$ . Ber. C 76.59, H 13.48, N 9.93.

Gef. » 76.45, » 13.55, » 10.05.

#### Salze des $\beta$ -Butyl-piperidins.

Salzsaures Salz. Weiße Krystalle, durch Krystallisation aus Wasser erhalten, schmelzen bei 102°, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther.

0.1225 g Sbst.: 0.0988 g AgCl.

$C_9H_{19}N$ , HCl. Ber. Cl 19.95. Gef. Cl 19.91.

Pikrat. Aus dem salzsauren Salz und in wäßriger Lösung Pikrinsäure. Es fällt zunächst ein zähes Öl aus, das jedoch bei dem Verreiben unter

Wasser bald krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden abfiltriert und wiederholt mit Wasser gewaschen. Sie zeigen einen scharfen Schmelzpunkt bei 124°, unlöslich in Wasser, löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol.

0.1214 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 758 mm).

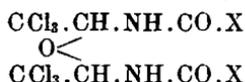
$C_9H_{19}N$ ,  $C_8H_7N_3O_7$ . Ber. N 15.13. Gef. N 15.47.

#### 174. Franz Feist: Die Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden. II.

[Mitbearbeitet von Frederick Nissen und Georg Stadler.]

(Eingegangen am 31. März 1914.)

Die in der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebenen Kondensationsprodukte des Chlorals mit Methyl-, Äthyl- und Menthyl-urethan, Benzamid, Acetamid und Formamid von der allgemeinen Formel  $CCl_3.CH(OH).NH.CO.X$  gaben übereinstimmend bei der Behandlung mit Natronlauge und Essigsäureanhydrid bzw. Benzoylchlorid Anhydroverbindungen ätherartiger Natur vom Typus:



und nicht ungesättigte Verbindungen  $CCl_3.CH:N.CO.X$ , wie Moscheles zuerst behauptet hatte. In dieser zweiten Abhandlung sollen die Chloral-Verbindungen des Form- und Acetamids bzw. deren Anhydroverbindungen noch etwas eingehender behandelt, außerdem aber das unerwartete Verhalten der Derivate des Chlorals mit Oxamäthan, mit Harnstoff und mit Thioharnstoff beschrieben werden<sup>2)</sup>.

Was zunächst die

#### Bildung von Anhydroverbindungen

anbetrifft, so lag kein Grund vor, vorauszusetzen, daß Chloral-oxamäthan,  $CCl_3.CH(OH).NH.CO.COO C_2H_5$ , anders als die früher beschriebenen Chloral-Säureamide reagieren würde. Diese Verbindung

<sup>1)</sup> B. 45, 945 [1912].

<sup>2)</sup> Die Versuchsergebnisse über Chloral-formamid, Chloral-acetamid, Dichloral-harnstoff und Dichloral-thioharnstoff sind in der Dissertation von Fr. Nissen (Kiel 1912) »Zur Kenntnis der Anhydrierung der Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden«, diejenigen über Chloral-oxamäthan in der Dissertation von G. Stadler (Kiel 1914) »Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte des Chlorals mit Säureamiden« ausführlich veröffentlicht. Einige Verbindungen sind dort noch anders gedeutet als in dieser Abhandlung.