

Lösung von Phenylhydroxylamin und Amylnitrit — darstellte, teils unter Zusatz von Äther aus ammoniakalischem Alkohol einige Male umkrystallisierte. Unter Anwendung unserer Permanganat-Methode ließ sich »keine Spur Phenylnitramin« auffinden.

III. Wir zersetzten 19 g des Kaliumsalzes in der unter II. angegebenen Weise, fügten aber zur Lösung des Salzes 0.5 g Natriumnitrit hinzu. In diesem Fall erhielten wir Spuren einer Säure bezw. Pseudosäure, die ohne Zweifel Phenylnitramin war, denn — als man sie im Reagensglas mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte — gingen klare, gelbe Tropfen¹⁾ über, die nach dem Diazotieren mit α -Naphtholat violettrot »kuppelten« und sich — nach der Reduktion mit Zink und Salzsäure — auf Zusatz von Ferrichlorid röteten.

Auch dieser Versuch wurde mit 20 g des nach obiger Methode als frei von Phenylnitramin erwiesenen Ammoniumsalzes und 0.6 g Natriumnitrit in genau gleicher Weise von Hrn. Dr. Baudisch²⁾ wiederholt, der zwar ebenfalls das Nitramin wegen Materialmangel nicht zu isolieren vermochte, es aber durch eine Reihe typisch auftretender Farbreaktionen (auch »Lauths Violet«) mit voller Sicherheit nachwies.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. d. Techn. Hochschule.

207. Paul Rabe und Karl Kindler: Über die Synthese des Dihydro-chinicins und der β -[γ' -Piperidyl]-propionsäure. (Zur Kenntnis der China-Alkaloide, XXI).

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 15. August 1919.)

Die unten beschriebenen Versuche bilden die unmittelbare Fortsetzung unserer Mitteilung: Über den Aufbau von Chinotoxinen³⁾.

I.

Über die Synthese des Dihydro-chinicins (Dihydro-chinotoxins).

Die von uns aufgefundene Methode zur Synthese von Chinotoxinen besteht im Zusammenschweißen von γ Chinolin-carbonsäuren mit solchen Piperidyl-propionsäuren, in denen der Propionsäurerest durch Vermittlung seines β -Kohlenstoffatoms an der γ -Stelle des Piperidinringes haftet.

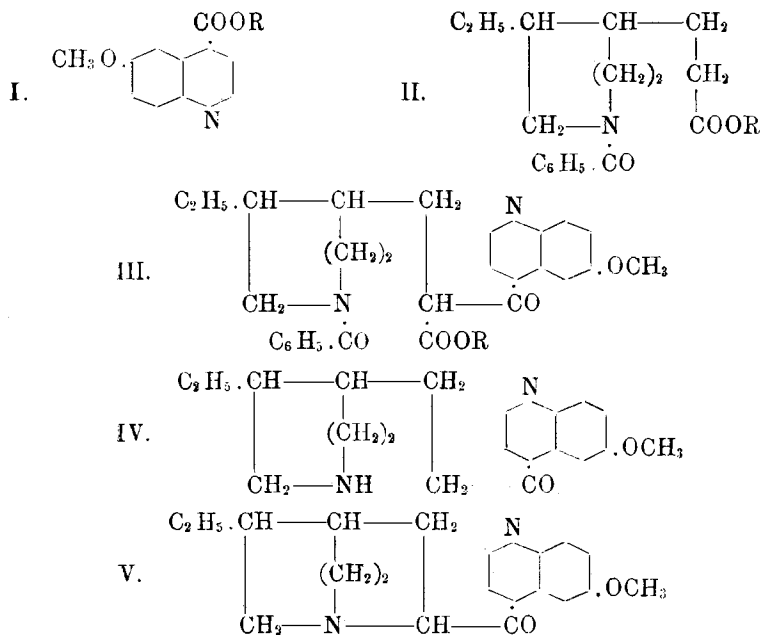
Mit Hilfe dieser Methode haben wir damals die erste Synthese eines Chinotoxins verwirklicht: es wurde das Dihydro-einchonicin

¹⁾ Vergl. S. 1841, Fußnote 1. ²⁾ Vergl. S. 1841 Fußnote 3.

³⁾ B. 51, 1360 [1918].

(Dihydro-cinchotoxin) ausgehend von den Estern der Cinchoninsäure und des *N*-Benzoyl-homocincholoipons (Formel II) aufgebaut.

Jetzt haben wir an die Stelle des Cinchoninsäureesters den um ein Methoxyl reicheren Chininsäureester (I.) gesetzt und so einen β -Ketonsäureester (III.) und aus ihm durch Entfernung des Carboxäthoxyls und des Benzoyls das bekannte Dihydro-chinicin (Dihydro-chinotoxin) der Formel IV erhalten. Zu seiner Identifizierung wiederholten wir bisher nicht veröffentlichte Versuche, indem es in das Dihydro-chininon (V.) umgewandelt wurde, ein Chinaketon, das aus dem Dihydro-chinin durch gemäßigte Oxydation hervorgeht¹⁾, und das nach bisher ebenfalls noch nicht bekannten Versuchen sich zum Dihydro-chinin und Dihydro-chinidin reduzieren läßt.



Versuche.

Kondensation des [*N*-Benzoyl-homocincholoipon]-esters²⁾ mit Chininsäureester.

Äquimolekulare Mengen der beiden Ester, gelöst in wenig Benzol (etwa in der Hälfte der Gewichtsmenge des Benzoyl-homocincholoipon-

¹⁾ Alfred Irschick, Inaug.-Dissert., Jena 1913.

²⁾ A. Kaufmann und P. Brunnschweiler, B. 49, 2302 [1916].
Siehe auch Rabe und Kindler, B. 51, 1360 [1918].

esters), wurden entweder im Einschmelzrohr oder im Rundkolben unter Rückfluß und Turbinieren¹⁾ mit der äquimolekularen Menge Natriumäthylat bei etwa 80° zur Reaktion gebracht. Das Natriumäthylat war gewonnen worden entweder in der üblichen Weise durch Lösen von Natrium in Alkohol und Entfernen des Alkohols oder besser nach der Vorschrift von Brühl und Biltz²⁾ durch Einwirkung der berechneten Menge Alkohol auf fein zerstäubtes in Benzol suspendiertes Natrium unter kräftigem Turbinieren. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt mit Eiswasser versetzt, die benzolische Lösung, welche die unveränderten Ester enthält, von der wäßrigen alkalischen Lösung abgetrennt und dieser wäßrigen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bis zur Bläuung von Kongopapier das Kondensationsprodukt entzogen. Der mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug hinterließ den β -Ketonsäureester (III.) als ein rötliches dickes Öl, das bisher nicht krystallisierte. Die Ausbeute an β -Ketonsäureester läßt sich dadurch vermehren, daß man die nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien abermals der Kondensation unterwirft. Zu dem Zwecke wurde obige benzolische Lösung nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat eingeeengt und mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat wie angegeben behandelt. Gesamtausbeute etwa 55% der Theorie.

Verseifung des β -Ketonsäureesters zum Dihydro-chinicin (Dihydro-chinotoxin).

Sie trat beim 4-stündigen Kochen des β -Ketonsäureesters (III.) mit der zehnfachen Menge 17-proz. Salzsäure ein. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten von ausgeschiedener Benzoesäure befreit, dann bis zur schwach sauren Reaktion auf Lackmus mit Natronlauge versetzt und ausgeäthert, endlich stark alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Der zuletzt gewonnene Ätherauszug enthält das Chinatoxin. Er hinterließ nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat das Dihydro-chinicin (IV.) in einer Ausbeute von 55% der Theorie.

Das Präparat erwies sich als identisch mit dem durch Umlagerung von Dihydro-chinin erhaltenen Chinatoxin³⁾. Es gab nämlich wie dieses die Farbreaktionen mit Diazobenzol-sulfonsäure und mit Nitro-thiophen-haltigem Nitro-benzol. Wichtig ist die Überführung

¹⁾ Rührvorrichtung mit Quecksilber- oder Xylol-Verschuß.

²⁾ B. 24, 649 [1891].

³⁾ O. Hesse, A. 241, 273 [1887]. Wir führten die Umlagerung mit Essigsäure herbei.

in das Dihydro-chininon, worüber erst später in anderem Zusammenhang ausführlich berichtet werden soll. Hier seien nur einige Belege für die Übereinstimmung mit einem Dihydro-chininon-Präparat angegeben, das Irschick¹⁾ durch Oxydation von Dihydro-chinin gewonnen hat.

Das synthetisierte Dihydro-chininon schmolz bei 100°, ebenso wie eine Mischprobe. Es zeigte Mutarotation und gab in absolut alkoholischer Lösung als Endwert $[\alpha]_D^{19} = +73.15^\circ$, während Irschick in 96-proz. Alkohol $[\alpha]_D^{20} = +65.00^\circ$ gefunden hat.

0.1053 g Subst.: 0.2857 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₂₀H₂₄N₂O₂ (324.21). Ber. C 74.03, H 7.46.

Gef. » 74.00, » 7.99.

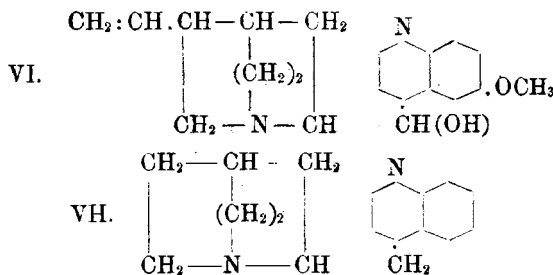
0.4460 g Subst. zu 25 ccm in absolutem Alkohol bei 17° gelöst. Drehung im 2-dem-Rohr bei 19° für Natriumlicht nach 1 Std. 2.95°, nach 24 Std. 2.63° und nach 48 Std. 2.61°, nach rechts. Mithin Endwert für $[\alpha]_D^{19} = +73.15^\circ$.

II.

Über die Synthese der β -[γ' -Piperidyl]-propionsäure.

Man kann das Chinin (VI.) als ein Derivat einerseits des Chinolins, andererseits des Chinuclidins (VIII.) auffassen und daher das [Chinolyl-4]-[chinuclidyl-2']-methan (VII.) als dessen Mutter-substanz bezeichnen.

Zur Gewinnung dieses zweifach substituierten Methans stehen zwei Wege zur Verfügung, ein ab- und ein aufbauender.



Beim Beschreiten des ersten Weges wird man zweckmäßig nicht das Chinin selbst, sondern das um ein Methoxyl ärmere Nebenalkaloid, das Cinchonin, dem Abbau unterwerfen und dabei zwei Reihen oft bewährter Reaktionen, nämlich: R.OH \rightarrow R.Cl \rightarrow RH und R.CH:CH₂ \rightarrow R.COOH \rightarrow RH, anwenden. Dahin zielende

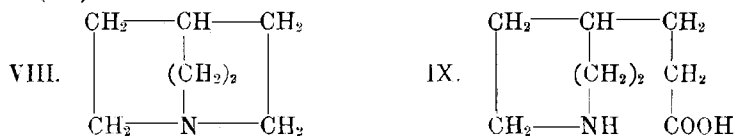
¹⁾ Am angegebenen Orte.

Versuche sind bereits von Hrn. Hollander im hiesigen Institute in Angriff genommen.

Vielleicht noch aussichtsvoller ist der Aufbau im Sinne der Ergebnisse des Abschnitts I. Man hätte demnach als Ausgangsstoffe die Cinchoninsäure und die β -[γ' -Piperidyl]-propionsäure (IX.) zu verwenden. Diese war allerdings noch unbekannt. Ihre Synthese teilen wir im Folgenden mit.

Die Synthese geht vom γ -Methyl-pyridin des Steinkohlenteeres aus und benutzt eine Reaktion, die schon wiederholt zur Verlängerung einer Seitenkette in der Chinolin- und in der Pyridin-Reihe geführt hat, nämlich die Verwandlung reaktionsfähiger Methyls mittels Chloral¹⁾: $R.CH_3 \rightarrow R.CH_2.CH(OH).CCl_3 \rightarrow R.CH:CH.COOH$.

In der gleichen Folge von Reaktionen entsteht nun nach unseren Versuchen aus γ -Methyl-pyridin (γ -Picolin) zunächst durch Vereinigung mit Chloral das α -Trichlor- β -oxy- γ -[γ' -pyridyl]-propan, $NC_5H_4.CH_2.CH(OH).CCl_3$, im Folgenden kurz γ -Chloralpicolin genannt, und daraus mittels alkoholischen Kalis die β -[γ' -Pyridyl]-acrylsäure, $NC_5H_4.CH:CH.COOH$. Diese endlich lieferte beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol²⁾ unter glatter Aufnahme von 8 Atomen Wasserstoff die Propionsäure der Piperidinreihe (IX.).



¹⁾ Es sei erinnert an die Versuche mit Chinaldin: v. Miller und Spady, B. 18, 3402 [1885] und 19, 132 [1886], A. Einhorn, B. 18, 3465 [1885]; an die Versuche mit γ -Methyl-chinolin: v. Miller und Spady, B. 19, 134 [1886], W. Koenigs und A. Müller, B. 37, 1337 [1904]; an die Versuche mit α , γ -Dimethyl-chinolin: W. Koenigs und Mengel, B. 37, 1330 [1904] und an die Versuche mit α -Methyl-pyridin: A. Einhorn, B. 20, 1592 [1887] und A. 265, 208 [1891].

Endlich hat E. Koenigs in seiner »nicht für den Schriftenaustausch« bestimmten Habilitationsschrift (Breslau 1912) Seite 7 mitgeteilt, daß Wilhelm Koenigs Versuche unternommen gehabt hat, das β -Äthyl- γ -methylpyridin mit Chloral zu kondensieren, in der Absicht, auf diesem Wege zu Derivaten des Chinuclidins zu gelangen. Diese Versuche hat E. Koenigs nach dem Tode von W. Koenigs fortgesetzt, und es ist ihm gelungen, die β -[β' -Äthyl-piperidyl]-propionsäure, das sogenannte Homo-cincholoipon auf diesem Wege zu synthetisieren.

²⁾ Der Versuch, die Pyridyl-acrylsäure mit Wasserstoff und Platin oder Palladium zu reduzieren, steht noch aus. Wir werden später darauf zurückkommen.

Mit der Kondensation der so bereiteten Piperidyl-propionsäuren mit Cinchoninsäure und mit Chininsäure sind wir zurzeit beschäftigt¹⁾.

Für die Überlassung größerer Mengen an Pyridinbasen möchten wir der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft auch an dieser Stelle ganz besonderen Dank aussprechen.

Versuche.

γ -Chloral-picolin, $\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_3$.

Das erforderliche γ -Picolin wurde dem Steinkohlenteer entnommen. Da aber alle Bemühungen, durch Ausfraktionieren der Pyridinbasen oder durch fraktioniertes Krystallisieren ihrer Salze zu einem reinen Präparat von γ -Picolin zu gelangen, fehlschlagen, haben wir schließlich auf die Reinigung verzichtet und versucht, ob es nicht möglich ist, aus einem Pyridinbasen-Gemisch das γ -Picolin mit Chloral gleich in Form des gewünschten Additionsproduktes herauszufangen. Vorversuche ergaben die Berechtigung der Annahme. Die Ausbeuten waren anfangs schlecht. Hält man aber besondere Versuchsbedingungen inne und verwendet sorgfältig gereinigtes Chloral, so sind mühelos größere Mengen des γ -Chloral-picolins zu bereiten²⁾.

Das Pyridinbasen-Gemisch ging nach häufigem Destillieren zwischen 140—150° über und wurde über zerstoßenem Ätzkali getrocknet. Das Chloral war durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure von Wasser befreit und dann zweimal unter 30 mm Druck destilliert.

1. Versuch: 80 g Pyridinbasen-Gemisch (140—150°), 1 g Zinkchlorid und 128 g Chloral wurden im Einschmelzrohr 16 Stdn. auf 85—90° erwärmt. Dabei verwandelte sich die beim Zusammenbringen der Komponenten unter lebhafter Wärmeentwicklung entstandene weiße Krystallmasse, wohl ein loses Additionsprodukt, in ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl. Nach beendeter Umsetzung wurde der Rohrinhalt in etwa 320 ccm 10-proz. Salzsäure aufgenommen, durch diese Lösung nach Zusatz von 20 g Tierkohle 1 Std. lang Wasserdampf hindurchgeleitet und so das unverbrauchte Chloral entfernt und Verunreinigungen durch die Kohle absorbiert.

Die von der Kohle abgesaugte heiße Lösung wurde nach dem Erkalten eben schwach sodaalkalisch gemacht und sofort erschöpfend ausgeäthert. Die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Ab-

¹⁾ Auch das im Steinkohlenteer enthaltene β,γ -Dimethyl-pyridin haben wir mit Chloral kondensiert. Die betreffenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

²⁾ Mit der weiteren Durchforschung der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Rolle des β -Methyl-pyridins als Lösungsmittel, sind wir beschäftigt.

destillieren des Äthers unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes ein Öl, aus dem sich allmählich Krystalle (18 g) abschieden. Die Krystalle waren das gesuchte Kondensationsprodukt, die Mutterlauge eine Auflösung von Kondensationsprodukten in nicht angegriffenen Pyridinbasen.

Aus dieser öligen Mutterlauge wurden die Pyridinbasen in gutem Vakuum entfernt. Aus der Auflösung des Rückstandes in Essigester schied Äther verunreinigende Harze aus; nach deren Entfernung und Einengen der Lösung schieden sich noch 4 g γ -Chloral-picolin ab.

2. Versuch: In ganz der gleichen Weise wie beim Versuch 1 wurden 80 g eines Pyridinbasen-Gemisches vom Sdp. 144—148° kondensiert. 1. Krystallisation an γ -Chloral-picolin 21 g. Die Aufarbeitung der Mutterlauge geschah in diesem Falle so, daß nach der Entfernung der nicht angegriffenen Pyridinbasen im Vakuum der harzige Rückstand so lange mit 10-proz. Salzsäure unter gutem Durcharbeiten versetzt wurde, bis Kongopapier sich eben bläute. Dann wurde die saure Lösung etwa 1 Stde. unter Zusatz von Tierkohle gekocht und das erkaltete Filtrat nach Zusatz von Soda mit Äther ausgeschüttelt. Die über Kaliumcarbonat getrocknete Lösung gab nach dem Einengen eine 2. Krystallisation von 4 g γ -Chloral-picolin.

Das γ -Chloral-picolin, rein weiße glänzende Krystalle vom Schmp. 166° (korr.), ist in Wasser praktisch unlöslich, in Ligroin, Äther, Benzol, Essigester, Alkohol und Chloroform löslich, und zwar vom Ligroin ab in zunehmender Weise. Zum Umkrystallisieren sind am geeignetsten absoluter Alkohol oder Essigester.

0.1044 g Subst.: 0.0464 g Cl. — 0.1179 g Subst.: 6.0 ccm N (16°, 759 mm).
 $C_8H_8NOCl_3$ (240.45). Ber. Cl 44.23, N 5.83.
 Gef. » 44.44, » 6.00.

Aus dem weiter unten beschriebenen Abbau zur γ -Pyridin-carbonsäure folgt, daß das Kondensationsprodukt die angenommene Konstitution besitzt. Es sind demnach erhebliche Mengen von γ -Methyl-pyridin in dem angewandten Teerbasen-Gemisch enthalten, und zwar mindestens bei Versuch 1 10.6%, bei Versuch 2 12%.

Chloroplatinat des γ -Chloral-picolins. Aus schwach salzsaurer Lösung orangefarbene Krystallnadeln vom Schmp. 250° (korr.) unter Zersetzung.

0.4237 g Subst.: 0.0928 g Pt.
 $(C_8H_8NOCl_3)_2, H_2PtCl_6$ (890.86). Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 21.90.

Das Chloraurat des γ -Chloral-picolins scheidet sich aus der schwach salzsauren Lösung in eigelben Krystallen vom Schmp. 189° (korr., unter Zersetzung) ab.

0.1641 g Subst.: 0.0558 g Au.
 $C_8H_8NOCl_3, HAuCl_4$ (580.50). Ber. Au 33.97. Gef. Au 34.02.

β -[γ' -Pyridyl]-acrylsäure.

48 g γ -Chloral-picolin, gelöst in 350 ccm absol. Alkohol, wurden unter Eiskühlung mit einer Auflösung von 67.5 g Kaliumhydroxyd

in 350 ccm absol. Alkohol versetzt und das Reaktionsgemisch sofort an einen mit einem Natronkalkrohr abgeschlossenen Kugelkühler gebracht. Nach Entfernen der Eiskühlung trat bald unter lebhaftem Aufsieden des Alkohols und reichlicher Kaliumchlorid-Abscheidung die Reaktion ein, die schließlich noch durch 1 $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen auf 60—65° vervollständigt wurde. Das von dem quantitativ abgetrennten Kaliumchlorid abgesaugte Filtrat dunstete man im Vakuum ein, nahm das als gelblich weißen Rückstand zurückbleibende Kaliumsalz in etwa 200 ccm Wasser auf und fällte die Pyridyl-acrylsäure durch Essigsäure aus. Ausbeute etwa 70% der Theorie.

Die Pyridyl-acrylsäure erschien in rötlich braunen Krystallen, die sich beim Waschen mit Alkohol etwas heller färbten. Schmp. 296° (korr.) unter Zersetzung. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, spielend löslich in Säuren und Alkalien. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird sie nur schwer aufgenommen. Als eine ungesättigte Säure entfärbte sie Kaliumpermanganat-Lösung sofort.

0.0916 g Sbst.: 0.2169 g CO₂, 0.0419 g H₂O. — 0.0918 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 760 mm).

C₈H₇NO₂ (149.07). Ber. C 64.39, H 4.73, N 9.40.
Gef. » 64.60, » 5.11, » 9.39.

Das Chlorhydrat der Pyridyl-acrylsäure erhält man beim Einengen seiner wäßrigen Lösung im Vakuum als große bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp. 243—244° (korr.), die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol mäßig und in Äther schwer löslich.

0.5004 g Sbst.: 0.0441 g H₂O. — 0.4563 g der im Vakuum bei 100° getrockneten Sbst.: 0.3519 g AgCl.

C₈H₁₀NO₃Cl (203.55). Ber. H₂O 8.85, Cl 19.11.
Gef. » 8.81, » 19.08.

Das Chloraurat der Pyridyl-acrylsäure erhält man aus der salzsäuren Lösung der Säure auf Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure als eigelbe glänzende Kystallnadeln vom Schmp. 235° (korr.) unter Zersetzung. In Wasser und Alkohol schwer, in Äther unlöslich.

Verwendet man bei der Darstellung des Chloraurates nicht überschüssige Salzsäure, so bildet sich ein Salz, welches auf 2 Mol. der Pyridyl-acrylsäure 1 Mol. Goldchlorwasserstoffsäure enthält.

0.1546 g Sbst.: 0.0621 g Au.

C₈H₇NO₂.HAuCl₄ (489.08). Ber. Au 40.32. Gef. Au 40.17.

Oxydation der β -[γ' -Pyridyl]-acrylsäure zur γ -Pyridin-carbonsäure.

1.3 g der Acrylsäure wurden in 400 ccm Wasser gelöst und solange mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis eine bleibende Rosafärbung auftrat. Die Isolierung der gebildeten Pyridin-carbonsäure geschah in der üblichen Weise über das schwer lösliche Kupfersalz hinweg. Ausbeute 70% der Theorie.

Die Säure zeigte alle in der Literatur für die γ -Pyridin-carbonsäure angegebenen Eigenschaften: beim Umkrystallisieren aus Wasser erschien sie in büschelförmig gruppierten Nadeln, die beim Erhitzen im offenen Röhrchen nur sublimierten, im zugeschmolzenen Röhrchen aber bei etwa 310° schmolzen; ferner war die Säure in siedendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; endlich gab sie mit Ferrosulfat keine gelborange Färbung — Unterschied von α -Pyridin-carbonsäuren¹⁾.

β -[γ' -Piperidyl]-propionsäure (IX.).

Eine siedend heiße Lösung von 12 g β -[γ' -Piperidyl]-acrylsäure in 2500 ccm Amylalkohol wurde innerhalb 15 Min. mit 96.5 g Natrium (= $6\frac{1}{2}$ -fache der theoretischen Menge) versetzt. Dann blieb die Lösung ohne weiter zu erwärmen noch etwa 2 Stdn. am Rückflußkühler stehen. Unter sehr guter Kühlung wurde nunmehr mit 37-proz. Salzsäure lackmus-sauer gemacht, der Amylalkohol mit Wasserdampf entfernt und die wäßrige Lösung auf ca. $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingeeengt. Nachdem man durch Zusatz von ca. 300 ccm Alkohol den größten Teil des gebildeten Kochsalzes zur Abscheidung gebracht hatte, saugte man ab, dunstete das Filtrat im Vakuum vollständig ein und veresterte, ohne auf das noch vorhandene Kochsalz Rücksicht zu nehmen, mit 1.6-n. alkoholischer Salzsäure. Nach etwa $2\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Hierbei wurde nach zweimaligem Ausfraktionieren bei starkem Minderdruck der verlangte Ester als konstant siedendes Öl erhalten. Ausbeute 70% der Theorie.

β -[γ' -Piperidyl]-propionsäure-äthylester, ein farbloses Öl von piperidin-artigem Geruch, siedet bei 145° (F. g. i. D.) und 15 mm Druck. Er ist in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1621 g Sbst.: 0.3860 g CO_2 , 0.1488 g H_2O . — 0.2597 g Sbst.: 16.9 ccm N (20° , 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (185.16). Ber. C 64.80, H 10.34, N 7.57.
Gef. » 64.94, » 10.27, » 7.58.

Chloroplatinat des Piperidyl-propionsäure-äthylesters: Prächtige orangefarbene glänzende Krystalle vom Schmp. 190° (korr.) unter Zersetzung.

0.1705 g Sbst.: 0.0428 g Pt.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$ (780.30). Ber. Pt 25.02. Gef. Pt 25.10.

Bei der Ausführung der in Abschnitt 2 beschriebenen Versuche hat uns Hr. cand. chem. Ernst Jantzen in dankenswerter Weise unterstützt.

¹⁾ B. 45, 3040 [1912].