

Versuche mit *o*-[Dimethyl-acroyl]-*p*-kresol.

Die Versuche, das Acetat des *o*-[ $\alpha$ -Brom-isovalero]-phenols in das entsprechende Derivat des [Dimethyl-acroyl]-phenols umzuwandeln, konnten möglicherweise deswegen mißlingen, weil die zunächst entstehende ungesättigte Verbindung unter dem Einfluß des siedenden Essigsäure-anhydrids sofort Ringschluß erlitt. Um diese Vermutung zu prüfen, kochte man das in der Überschrift genannte Oxy-keton<sup>10)</sup> längere Zeit mit Essigsäure-anhydrid. Das Reaktionsprodukt war jedoch nichts anderes als das Acetylderivat des [Dimethyl-acroyl]-kresols, wie sein Verhalten gegen Kaliumpermanganat und die Analyse ergaben.

0.1060 g Sbst.: 0.2816 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.4, H 6.9. Gef. C 72.5, H 6.9.

Der Körper scheidet sich aus Petroläther in kleinen, weißen, würfelförmigen Krystallen aus und schmilzt bei 63–64°.

Als man 1 g des ungesättigten Ketons mit 0.5 g Chlorzink 6 Stdn. auf 140° erhitzte, erhielt man neben viel Harz ein Öl, das man in sein *p*-Nitrophenyl-hydrazon<sup>11)</sup> verwandelte. Dieses schmolz bei 199–200° und gab mit einem Präparat aus reinem 2.2.6-Trimethyl-chromanon<sup>11)</sup> — Schmp. 201° — keine Depression.

Marburg, Chemisches Institut.

66. W. S. Ssadi $\dot{c}$ ow und A. K. Michailow:

## Über die Nebenprodukte bei der Druck-Hydrierung des Pyridins.

[Aus d. Staats-Institut für angewandte Chemie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1927.)

## I.

Es hat sich herausgestellt, daß man Pyridin unter hohem Druck nach dem Verfahren von W. N. Ipatiew hydrieren kann, wenn man als Katalysator, anstatt Nickeloxyd, auf Asbest verteiltes Palladium, Iridium oder besonders Osmium anwendet<sup>1)</sup>. Dabei erreicht man Ausbeuten an Piperidin bis zu 70%; ein Teil des Pyridins wird unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt, ein anderer Teil aber bildet hochsiedende hydrierte Nebenprodukte alkaloid-artiger Natur.

Wir haben zwei solche Nebenprodukte gefaßt, als wir die Hydrierung des Pyridins mit Hilfe von 20-proz. Osmium-Asbest unter Druck ausführten. Hierbei gelang es, zwei Fraktionen mit den Sdpp. 195–200° bzw. 295–300° aus dem Hydrierungs-Produkt abzuscheiden.

## Untersuchung der Fraktion 195–200°.

Die in einer Menge von 7% vorhandene Fraktion hatte das spez. Gew. 0.8415; das Mol.-Gew., kryoskopisch bestimmt, war 151.

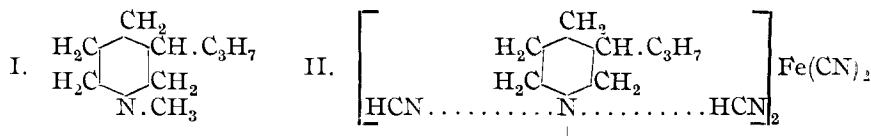
C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N. Ber. C 76.60, H 13.47, N 9.93. Gef. C 76.90, 76.67, H 13.65, 13.85, N 9.47.

<sup>10)</sup> A. 421, 46 [1920].

<sup>11)</sup> A. 421, 45, 58 [1920].

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 527 [1926].

Es liegt mithin ein alkyliertes Piperidin, wahrscheinlich das *N*-Methyl- $\beta$ -propyl-piperidin (I), vor. Mit dieser Auffassung stimmt die Tatsache



bestens überein, daß die Verbindung mit Ferrocyankalium in saurer Lösung unter Bildung eines bläulich gefärbten, in Wasser unlöslichen Körpers reagiert, da Produkte dieser Art nur bei Gegenwart von tertiärem Stickstoff erhalten werden. Die Analysen:

Ber.:	für $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N})_2, \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6,$	Fe 11.24,	N 22.89.
	„ $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2, \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6,$	„ 11.91,	„ 24.00.
	Gef. „	12.02, 11.99,	„ 24.70.

stimmen allerdings besser mit der Formel  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2, \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  als mit  $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N})_2, \text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  überein. Es wäre demnach anzunehmen, daß unter Abspaltung ihrer beiden *N*-Methylgruppen 2 Piperidinringe sich durch Vermittelung ihrer Stickstoffatome miteinander verkettet haben, daß also aus dem *N*-Methyl- $\beta$ -coniin zunächst das *N*- $\beta$ '-Coniyl- $\beta$ -coniin entsteht, welches dann mit Ferrocyankalium unter Bildung des Komplexsalzes II reagiert.

Die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N} \cdot \text{CH}_3$  (*N*-Methyl-coniin bzw. *N*-Methyl- $\beta$ -propyl-piperidin liefert ein wasser-unlösliches Pikrat vom Schmp. 106–107°.

Beim Eindampfen der Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$  mit überschüssiger Salzsäure bildet sich das Chlorhydrat  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}, \text{HCl}$  eines Propyl-piperidins. Das betr. Salz läßt sich jedoch schwer rein darstellen, da es in Wasser sehr leicht löslich ist und sich hierbei außerdem teilweise zersetzt. Das Chlorhydrat ist in Alkohol löslich, in Benzol unlöslich und schmilzt bei 200°.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}, \text{HCl}$ .	Ber. C 58.71,	H 11.01,	N 8.56,	Cl 21.71.
	Gef. „ 57.51,	„ 12.49,	„ 8.77,	„ 21.20.

Die Anwesenheit von tertiärem Stickstoff in der Base  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$  bestätigt sich außerdem durch ihre Fähigkeit,  $\text{CH}_3\text{J}$  zu addieren. Hierbei entsteht ein Jodmethylat vom Schmp. 81°, das wahrscheinlich die Zusammensetzung  $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N})_2, \text{CH}_3\text{J}$  besitzt.

Die Verbindung I, die bei der Hydrierung des Pyridins entsteht, kommt wahrscheinlich so zustande, daß ein Pyridinring bei der Hydrierung aufgespalten wird und dabei die Splitter  $\text{NH}_3, \text{C}_3\text{H}_7$  und  $\text{CH}_3$  sich bilden, welche dann einen zweiten Pyridinring alkylieren.

#### Untersuchung der Fraktion 295–300°.

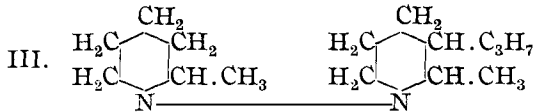
Die mit Ausbeuten von etwa 11% erhaltene Fraktion hat das spez. Gew. 0.9088; das Mol.-Gew., kryoskopisch bestimmt, betrug 232.

Die Verbindung ist löslich in Äther, Alkohol und Benzol, aber unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab auf  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2$  stimmende Zahlen:

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_2$ .	Ber. C 75.63,	H 12.60,	N 11.76,	Mol.-Gew. 238.
	Gef. „ 75.55, 75.80,	„ 12.73, 12.87,	„ 11.50,	„ 232.

Eine solche Verbindung kann man sich gemäß Formel III als  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -propyl- $N, N'$ -dipiperidyl vorstellen.



Das Vorhandensein von tertiären Stickstoffatomen wird auch hier durch die Bildung einer Ferrocyanid-Verbindung bestätigt.

$C_{15}H_{30}N_2$ ,  $H_4Fe(CN)_6$ . Ber. Fe 12.30, N 24.00. Gef. Fe 12.10, N 23.78, 23.80.

Mit  $CH_3J$  wurde eine Additionsverbindung vom Schmp.  $269-270^\circ$  erhalten.

$C_{15}H_{30}N_2$ ,  $(CH_3J)_2$ . Ber. C 39.08, H 6.89, N 7.37, J 48.66. Gef. C 39.05, H 6.83, N 7.40, J 48.43.

Das Chlorhydrat, welches durch Abdampfen der Verbindung  $C_{15}H_{30}N_2$  mit wäßriger Salzsäure dargestellt wurde, hat die Zusammensetzung  $C_{13}H_{26}N_2$ , 2 HCl. Auch bei der Bildung dieses Salzes werden mithin 2 Methylgruppen abgespalten. Es ist in Wasser und Alkohol nur wenig, in Benzol gar nicht löslich. Schmp.  $258^\circ$ .

$C_{13}H_{26}N_2$ , 2 HCl. Ber. C 55.32, H 9.57, N 9.93, Cl 25.17.  
Gef. „ 55.36, 55.34, „ 10.27, 9.56, „ 9.07, 9.48, „ 25.77.

Es wurde auch versucht, die Verbindung aus der Fraktion  $295-300^\circ$  über das Pikrat zu reinigen. Bei erneuter Destillation unter 30 mm Druck wurde eine Fraktion  $192-194^\circ$  aufgesammelt, deren Pikrat den Schmp.  $186^\circ$  hatte. Die Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast ergab 632 und 739, im Durchschnitt also 686.

$C_{16}H_{30}N_2$ ,  $[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH]_2$ . Ber. C 46.55, H 5.17, N 11.50, Mol.-Gew. 696.  
Gef. „ 47.06, „ 5.32, „ 10.53, „ 686.

Beim Versuch einer Regenerierung der Verbindung  $C_{15}H_{30}N_2$  aus dem Pikrat durch Behandeln mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf trat Zersetzung ein. Der mit Wasserdämpfen übergehende kleinere Anteil gab ein Chlorhydrat vom Schmp.  $157^\circ$  mit 25.20% Cl, entsprechend der Formel  $C_{13}H_{26}N_2$ , 2 HCl, für welche sich 25.17% Cl berechnen. Dieses Chlorhydrat lieferte ein Pikrat von anderem Schmelzpunkt als das ursprüngliche Pikrat ( $191^\circ$ ). Der größte Teil des Pikrats wird beim Behandeln mit Natronlauge verharzt und gibt kein faßbares Produkt.

## II.

Verwendet man bei der Druck-Hydrierung des Pyridins einen etwas abgeänderten Katalysator, nämlich einen Asbest, welcher mit 20% Osmium und mit 1% Ceriumdioxid ( $CeO_2$ ) imprägniert ist, so wird der Verlauf der Hydrierung ungemein beschleunigt und die Ausbeute an alkaloid-artigen Nebenprodukten stark vergrößert. Das Hydrierungsprodukt bestand in diesem Fall aus:

Piperidin..... 34.60%,  
Methyl-propyl-piperidin,  $C_9H_{19}N$  ..... 55.80%,  
 $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -propyl- $N, N'$ -dipiperidyl,  $C_{15}H_{30}N_2$  .. 9.10%.

Es ist kaum zu zweifeln, daß die Verbindung  $C_{15}H_{30}N_2$  aus der Verbindung  $C_9H_{19}N$  im Laufe der Hydrierung entsteht, und daß die Ausbeuten an  $C_{15}H_{30}N_2$  von der Dauer der Temperatur-Einwirkung bedingt werden.

Nähere Angaben über die Hydrierungs-Bedingungen, über Vorbereitung von Doppelkatalysatoren und über verschiedene Verhältnisse, welche den Vorgang einleiten, sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Bei Hydrierung des Pyridins unter Anwendung von Osmium und Ceriumdioxid werden etwa 20% des Pyridins zersetzt; dabei bilden sich Ammoniak und alkylierende Komplexe, welche einige ungesättigte Bindungen des Pyridinringes absättigen und zur Bildung von Alkyl-piperidinen führen.

In untenstehender Tabelle sind die Zusammensetzung und allgemeine Charakteristik von einzelnen Fraktionen der Hydrierungs-Flüssigkeit bei Anwendung von mit 20% Osmium und 1% Ceriumdioxid getränktem Asbest zusammengestellt.

Nr.	Sdp. (°)	Ausbeuten in %	Spez. Gew.	Schmp.		Verbindung	Bemerkungen
				d. Pikrats (°)	d. Chlorhydrats (°)		
I	75—80	1.5	0.8410	148—150	215	Piperidin	siehe Bemerkung unten
II	85—100	7.5	0.8429	150	235	„	siehe Analyse unten
III	100—130	18.0	0.8316	150	228	„	—
IV	130—200	50.0	0.8244	106	198	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N	Analyse des Chlorhydrats u. Ferrocyanids
V	200—280						
Va	—	7.6	—	—	218	Piperidin	Analyse des in Benzol unlösl. Chlorhydrats
Vb	—	5.8	—	—	158	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N	Analyse des in Benzol lösl. Chlorhydrats
VI	280—300	9.1	—	192	—	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub>	Ferrocyanid: 12.08% Fe

Bemerkung: Piperidin hat folgende Konstanten: spez. Gew. 0.8590; Schmp. des Pikrats 150°; Schmp. des Jodmethylats 316°, des Chlorhydrats 235°.

### Analysen.

Fraktion II:

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>: NH, HCl. Ber. C 49.38, H 9.90. Gef. C 49.10, H 9.78.

Fraktion IV:

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, HCl = C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N(CH<sub>3</sub>), HCl.

Ber. C 60.82, H 11.26, N 7.92, Cl 20.00.

Gef. „ 61.15, 61.49, „ 11.34, 10.95, „ 8.18, „ 19.13.

Ferrocyanid-Verbindung.

(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N)<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Ber. Fe 11.91. Gef. Fe 12.64.

Hier begegnen wir wiederum der tertiären Base mit an Stickstoff gebundener Methylgruppe; bei der Kondensation von 2 Mol. durch Vermittelung ihrer N-Atome gehen auch in diesem Fall 2 Methylgruppen verloren.

### Fraktion V.

Aus dieser Fraktion wurden zwei Chlorhydrate dargestellt:

a) ein in Benzol unlösliches Chlorhydrat vom Schmp. 218°, das auf Grund der Analyse salzsaures Piperidin ist:

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>: NH, HCl. Ber. C 49.38, H 9.90. Gef. C 51.08, H 9.19.

b) ein in Benzol lösliches Salz vom Schmp. 158°.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, HCl = C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N(CH<sub>3</sub>), HCl. Ber. C 60.82, H 11.26. Gef. C 61.00, H 11.99.

## Fraktion VI.

Die Verbindung  $C_{15}H_{30}N_2$  wurde identifiziert mittels des Schmp. ihres Pikrats (192<sup>o</sup>), des Fe-Gehaltes ihres Ferrocyanids (12.08%) und des Schmp. ihres Jodmethylats (270<sup>o</sup>).

Bei Ausführung der Hydrierung des Pyridins unter Druck in Gegenwart von  $OsO_2$  und  $CeO_2$  in einem Antoklaven mit Seitenansatz<sup>2)</sup>, der während der Hydrierung gekühlt werden kann, so daß es möglich ist, auch die leicht flüchtigen Produkte der Hydrierung sofort abzusondern, beobachtet man eine andere Verteilung der Ausbeuten an den einzelnen Produkten der Hydrierung und der Kondensation. Es wurden 106 g Pyridin und 14 g eines Katalysators verwendet, der aus Asbest bestand, der mit 20% Osmium und 1% Ceriumdioxid imprägniert war. Dieser Katalysator war schon 5-mal in Arbeit gewesen, wobei er jedesmal mit  $H_2O_2$  nach dem Verfahren von W. Ssadikow wieder aktiviert worden war.

Es wurde 36 Stdn. auf 280<sup>o</sup> erwärmt. Die Flüssigkeit, welche sich im Ansatzrohr im Laufe der Hydrierung angesammelt hatte, zeigte das  $n_D^{15} = 1.4425$  (erste Portion) und  $n_D^{15} = 1.4390$  (zweite Portion). Die Flüssigkeit, die nach der Hydrierung im Hauptrohr geblieben war, hatte dagegen das  $n_D^{15} = 1.4780$ . Beim Piperidin ist  $n_D^{15} = 1.4670$ .

Bei fraktionierter Destillation der Hydrierungsprodukte ergaben sich 63.6 g einer Fraktion I, welche unter 100<sup>o</sup> siedete, das  $d_{15}^{15} = 0.9780$  und  $n_D^{15} = 1.4405$  hatte, ein Chlorhydrat vom Schmp. 225<sup>o</sup> lieferte und mithin aus Piperidin bestand (Ausbeute 60%).

Die weitere Destillation wurde bei 20 mm Druck ausgeführt und lieferte folgende Fraktionen:

Fraktion II. Sdp. 40—50<sup>o</sup>: 19.1 g oder 18%;  $d_{15}^{15} = 0.9415$ ;  $n_D^{15} = 1.4720$ ; Chlorhydrat: Schmp. 225<sup>o</sup>.

Fraktion III. Sdp. 50—70<sup>o</sup>: 2.8 g oder 2.64%;  $d_{15}^{15} = 0.9211$ ;  $n_D^{15} = 1.4818$ ; Chlorhydrat: Schmp. 235<sup>o</sup>.

Fraktion IV. Sdp. 70—125<sup>o</sup>: 3.5 g oder 3.3%;  $d_{15}^{15} = 0.8874$ ;  $n_D^{15} = 1.4685$ ; Chlorhydrat: Schmp. 198<sup>o</sup>.

Fraktion V. Sdp. 125—150<sup>o</sup>: 10.8 g oder 10.2%;  $d_{15}^{15} = 0.9796$ ;  $n_D^{15} = 1.4900$ ; Pikrat: Schmp. 192<sup>o</sup>, Ferrocyanid: Fe = 12.13%.

Die Gesamt-Ausbeuten an den einzelnen Produkten sind folgende:

Piperidin: 80.64%,  $C_9H_{13}N$ : 3.30%,  $C_{15}H_{30}N_2$ : 10.20%.

Ein anderer Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen mit 100 g Pyridin unter Anwendung von 20%  $OsO_2$  und 1%  $CeO_2$  durchgeführt; im Verlaufe von 77 Stdn. wurden bei 280<sup>o</sup> 297 Atm. Wasserstoff verbraucht.

Die Destillation der Hydrierungsprodukte unter gewöhnlichem Druck gab folgende Fraktionen:

<sup>2)</sup> Konstruktion von W. S. Ssadikow. Die Beschreibung findet sich in der Abhandlung von W. S. Ssadikow und A. I. Klebansky: „Über die Hydrierung von Anilin in Gegenwart von Osmium und Iridium“, B. 61, 131 [1928].

Fraktionen	Sdp. (°)	Ausbeuten in %	Schmp.		Zusammensetzung	Bemerkungen
			d. Jodmethylats (°)	d. Pikrats (°)		
I	95—112	9.7	über 320	—	Jodmethylat des Piperidins	Analyse
II	112—130	13.1	„	—	„	
III	130—150	10.5	„	—	„	
IV	150—175	7.5	„	150	Jodmethylat des Methyl-piperidins	„
V	175—200	8.9	177	106	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N, CH <sub>3</sub> J	„
VI	200—300	11.6	} 270	192	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> J) <sub>2</sub>	„
VII	220 bei 26 mm	37.7				

## Analysen.

## Fraktion II.

Berechnet auf ein äquimolekulares Gemisch der Jodmethylate des Piperidins und Methyl-piperidins: C 33.30, H 6.40.

Gef. „ 33.56, 33.51, „ 6.74, 6.78.

## Fraktion III.

Gef. C 33.53, 33.33, H 6.78, 6.35.

## Fraktion IV.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N(CH<sub>3</sub>), CH<sub>3</sub>J (*N*-Methyl-piperidin-Jodmethylat). Ber. C 34.85, H 6.64, J 52.69.

Gef. „ 34.45, „ 7.21, „ 52.40.

## Fraktion V.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N(CH<sub>3</sub>), CH<sub>3</sub>J. Ber. C 38.30, H 7.78, J 45.03.

Gef. „ 38.30, 38.28, „ 7.97, 7.86, „ 46.12.

## Fraktion VI und VII.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>J)<sub>2</sub> (Dijodmethylat des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ ''-propyl-*N, N'*-dipiperidyls).

Ber. C 37.87, H 6.70. Gef. C 37.79, H 7.29.

Bei Anwendung des Autoklaven mit Seitenrohr erreichen die Ausbeuten an „Nebenprodukten“ der Hydrierung bis 58.2%; davon entfallen auf die Verbindung C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> bzw. C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> 49.30% und auf das Produkt C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N nur 8.9%. Bei dem vorstehend beschriebenen Versuch erzielten wir dagegen nur 9.1% C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> und 55.80% C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N. Dieser Unterschied ist durch die verschiedene Dauer des Erwärmsens bedingt.

Trotz der bequemen Möglichkeit zum Entfernen von primär gebildeten, leicht flüchtigen Hydrierungsprodukten (Piperidin), hatten sich doch die gleichzeitig sekundär sich bildenden Basen Methyl-piperidin, Methyl-propyl-piperidin und vor allem das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ ''-propyl-*N, N'*-dipiperidyl stark angehäuft. Dieser Umstand weist darauf hin, daß die Alkylierung des Piperidins schon in den ersten Stadien des Hydrierungsvorgangs zustande kommt.

Es ist höchst merkwürdig, daß durch einen so geringen Zusatz wie 1%, CeO<sub>2</sub> zum osmierten Asbest der Hydrierungsvorgang beim Piperidin so stark beeinflußt wird, daß man anstatt 18% Nebenprodukte 65% derselben erhält. Vielleicht können die Ausbeuten an letzteren sogar noch weiter vergrößert werden, wenn man die Dauer des Erhitzens oder die Zusammensetzung des Katalysators verändert.

Die katalytische Hydrierungs-Kondensation des Pyridins besteht aus folgenden einzelnen Vorgängen: 1. Eigentliche Hydrierung, d. h. die Umwandlung des Pyridin-Ringes in den Piperidin-Ring; 2. Aufspaltung des hydrierten Ringes unter Bildung von Propyl- und Methylgruppen; 3. Alkylierung des Piperidins, die in der Weise zustande kommt, daß die Propylgruppe sich an irgend einer Stelle des Ringes mit Kohlenstoff verknüpft, während die Methylgruppe sich an das Stickstoffatom anlagert und ihn tertiär macht.

Da ähnliche Verhältnisse auch bei der Hydrierung des Chinolins in Gegenwart von Osmium und Ceriumdioxid angetroffen werden, so darf man annehmen, daß die Methode der katalytischen Hydrierungs-Kondensation auch auf viele andere stickstoff-haltige cyclische Verbindungen ausdehnbar sein wird und zur Darstellung von weiteren alkaloid-artigen Produkten dienen kann.

Vom Pyridin-Ring ausgehend, wird man vielleicht nach diesem Verfahren zu einigen bekannten Alkaloiden der Piperidingruppe (z. B. Coniin, Conicein, Pelletierin, Conhydrin, Piperolidin u. dgl.) gelangen und auch manche, bisher noch unbekannte pharmakodynamisch wirksame Stoffe aus Pyridinderivaten synthetisieren können. Die Möglichkeiten für derartige Synthesen sind sogar fast unbegrenzt, wenn man noch andere stickstoff-haltige Verbindungen als Ausgangsmaterial für die katalytischen Hydrierungen verwendet.

Die Produkte, die wir bei der Hydrierung von Pyridin und Chinolin<sup>3)</sup> erhalten haben, werden zur Zeit auf ihre physiologische Wirkung untersucht<sup>4)</sup>.

Die Arbeiten auf diesem Gebiete werden von uns fortgesetzt.

---

### 67. A. E. Tschitschibabin und I. L. Knunianz: $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin und seine Derivate.

(Eingegangen am 2. Januar 1928.)

Das  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin (I) wurde zum erstenmal von Tschitschibabin und Seide<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natrium-amid und Methyljodid auf das Pyridin dargestellt. Später erhielten Tschitschibabin und R. Konowalowa<sup>2)</sup> methylierte Derivate des  $\alpha$ -Amino-pyridins durch Einwirkung von Methyljodid auf das Natriumderivat des schon fertigen  $\alpha$ -Amino-pyridins. In beiden Fällen wurde das dabei gebildete Gemisch von Mono- und Dimethylamino-pyridin durch Krystallisieren der Pikrate getrennt.

Wegen des Interesses, welches das  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin als Analogon des *N*-Dimethyl-anilins beanspruchen darf, versuchten wir, ein bequemes Darstellungsverfahren dieser Base auszuarbeiten, um ihre Reaktionen ausführlicher untersuchen zu können. Als solches Verfahren ergab sich schließlich die

---

<sup>3)</sup> Über die Kondensationsprodukte des Chinolins, welche man bei dessen Hydrierung in Gegenwart von Osmium und Cerium erhält, wird bald berichtet werden.

<sup>4)</sup> Die Untersuchung wird im Physiologischen Institut der Universität zu Leningrad von Prof. A. A. Uchtomsky ausgeführt.

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1216 [1914].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 193 [1922].