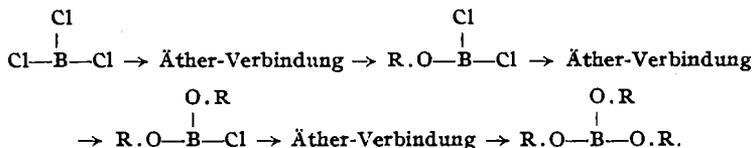


Den weiteren Verlauf der Reaktion wird man sich so vorzustellen haben, daß über eine Äther-Verbindung $[\text{BCl}(\text{O.R.})_n]_n$, OR_2 hinweg ($n = 1$ oder 2) der Ester $\text{B}(\text{O.R.})_2$ entsteht. Mit diesem letzten Teil werden sich unsere nächsten Untersuchungen befassen.

Abgekürzt können wir die Bildung von Borsäure-ester aus Borhalogenid und Äther damit auch folgendermaßen schreiben:



Es werden also über entsprechende Äther-Verbindungen hinweg die einzelnen Chloratome des Borchlorids nacheinander durch Äthoxylgruppen ersetzt.

Der Ester III spaltet beim Erwärmen für sich Äthylchlorid (isoliert) ab und geht in BOCl (noch nicht isoliert) über. Dieses BOCl zerfällt leicht in BCl_2 und B_2O_3 und konnte daher bis jetzt nur im Gemisch mit B_2O_3 erhalten werden.

Die Äther-Verbindung IV ist von besonderem valenzchemischen Interesse, weil sie den ersten Fall einer Verbindung mit sechswertigem Sauerstoff darstellt.

Der eine von uns (E. Wiberg) ist der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Apparaten und Mitteln für diese Arbeit zu sehr großem Danke verpflichtet. Ebenso danken wir Hrn. Dr. H. Martini für die liebenswürdige Unterstützung bei den Analysen.

169. A. Stepanow und A. Kusin: Wirkung des Hefen-Enzyms auf Glyoxylsäure.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Medizin. Fakultät u. d. Wissenschaftl. Forschungs-Instituts für Chemie an d. I. Moskauer Universität.]

(Eingegangen am 15. März 1930.)

Im Jahre 1921 haben C. Neuberg und J. Hirsch¹⁾ eine Mitteilung über ein die Kohlenstoffketten verbindendes Ferment veröffentlicht, in der sie die Bildung von *l*-Phenyl-acetyl-carbinol, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ²⁾, bei Zusatz von Benzaldehyd zu gärendem Zucker beschrieben. Diese Tatsache bewog sie zu der Annahme, daß sich in der Hefe ein besonderes, die Synthese von Kohlenstoffketten förderndes Enzym befindet, das sie als „Carboligase¹⁾“ bezeichneten. Analoge Synthesen wurden sowohl beim Ersatz des Benzaldehyds durch *o*-Chlor-benzaldehyd³⁾, *p*- und *o*-Toluylaldehyd⁴⁾ und Acetaldehyd⁵⁾ als auch beim Ersatz des Zuckers durch Brenztraubensäure⁶⁾ beobachtet. Das im letzteren Fall erhaltene Acetyl-methyl-carbinol (Acetoin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{CH}_3$), wurde auch bei der Vergärung von Brenztraubensäure ohne Zusatz von freiem Aldehyd⁷⁾, ferner bei der Vergärung von Oxal-essigsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ⁸⁾, aufgefunden. Versuche, mit

1) Biochem. Ztschr. **115**, 282 [1921]. 2) Biochem. Ztschr. **127**, 327 [1922].

3) Neuberg u. Liebermann, Biochem. Ztschr. **121**, 311 [1921].

4) Behrens u. Iwanoff, Biochem. Ztschr. **169**, 478.

5) Hirsch, Biochem. Ztschr. **131**, 178 [1922]; Neuberg u. Reinfurth, Biochem. Ztschr. **143**, 553 [1923]. 6) Neuberg u. v. May, Biochem. Ztschr. **140**, 299.

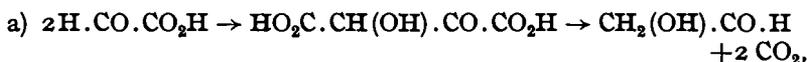
7) J. Hirsch, Biochem. Ztschr. **131**, 178 [1922].

8) C. Neuberg u. G. Goss, Biochem. Ztschr. **154**, 495.

Aldehyd allein eine analoge Synthese zu bewerkstelligen, hatten keinen Erfolg⁹⁾. Obgleich Elion¹⁰⁾ bei der Einwirkung von Preßhefe auf eine 3-proz. Acetaldehyd-Lösung Spuren von Acetoin erhielt, so ist, da der Verfasser keine Hinweise auf die Vorbehandlung der Hefe gibt, die Bildung von Acetoin aller Wahrscheinlichkeit nach wohl nur eine Folge von Selbstgärung der zum Versuch benutzten Hefe gewesen, denn als Neuberg¹¹⁾ mit glykogen-freier Hefe arbeitete, erhielt er aus Acetaldehyd allein nicht die geringsten Spuren von Acetoin.

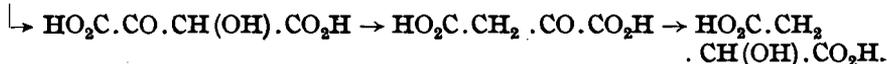
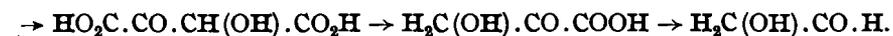
In der Annahme, daß die Carboligase auch andere Synthesen analoger Natur hervorrufen könnte, wählten wir aus folgenden Überlegungen als Ausgangsmaterial die Glyoxylsäure, H.CO.COOH , H_2O :

1. Die Glyoxylsäure ist das erste Glied in der homologen Reihe der Oxo-säuren und besitzt die Eigenart, daß ihre Benzoin-Kondensation zu den gleichen Produkten führt wie auch die Aldol-Kondensation des eventuell aus ihr zu erwartenden Formaldehyds:



2. Die Glyoxylsäure ist in der Pflanzenwelt weit verbreitet: Sie findet sich in unreifen Äpfeln¹²⁾, Pflaumen¹²⁾, Johannisbeeren¹²⁾, Stachelbeeren¹²⁾ wie auch in den Blättern der erwähnten Pflanzen. Beim Reifen der Früchte verschwindet sie aus ihnen¹³⁾, während sie in den Blättern noch beobachtet werden konnte¹²⁾. Weiter findet sie sich im Rhabarber¹²⁾, in der Moosbeere¹⁴⁾, in unreifen Weintrauben¹⁵⁾, in jungen Rübenpflanzen¹⁶⁾.

3. Die Annahme einer analogen Synthese sowohl vor als auch nach der Carboxylase-Wirkung führt vom biochemischen Standpunkt aus zu interessanten Produkten, wie z. B.: zu Oxy-oxo-bernsteinsäure¹⁷⁾, Glykolaldehyd, Oxal-essigsäure und Äpfelsäure:



Dies alles bewog uns, die Einwirkung des Hefe-Stoffes auf Glyoxylsäure zu untersuchen. Schon früher hat C. Neuberg¹⁸⁾ diese Frage aufgeworfen, der bei der Einwirkung einiger Hefen-Sorten auf Glyoxylsäure CO_2 -Entwicklung beobachtete. Auch A. Lebedew¹⁹⁾ hat außer CO_2 auch Acetaldehyd-Bildung festgestellt.

⁹⁾ C. Neuberg u. E. Reinfurth, *Biochem. Ztschr.* **148**, 553 [1923].

¹⁰⁾ *Biochem. Ztschr.* **171**, 40 [1926].

¹¹⁾ C. Neuberg u. C. Simon, *Biochem. Ztschr.* **156**, 374 [1925].

¹²⁾ Brunner u. Chuard, *B.* **19**, 595 [1886].

¹³⁾ Spoehr, *Biochem. Ztschr.* **57**, 95.

¹⁴⁾ Stolle, *C.* **1900**, II 343.

¹⁵⁾ Ordonneau, *Bull. Soc. chim. France* [3] **6**, 261 [1891]; Brunner, *Brandenburg, B.* **9**, 982 [1876].

¹⁶⁾ Lippmann, *B.* **24**, 299 [1891].

¹⁷⁾ Dioxy-maleinsäure.

¹⁸⁾ *Biochem. Ztschr.* **32**, 323.

¹⁹⁾ *Ber. d. Polytechn. Don-Instituts* **1917**.

Bei unseren Versuchen bedienten wir uns des Macerationssaftes, den wir nach A. Lebedew's Methode²⁰⁾ aus Bier-Unterhefe erhielten. Die Gegenwart eines synthetisierenden Agens in der Hefe unserer Fabriken wurde durch die Bildung von Acetoin bei der Einwirkung des Macerationssaftes auf Brenztraubensäure sichergestellt. Unsere Versuche ergaben dann Folgendes: 1. Glyoxylsäure verschwand. 2. Es wurde die Bildung von CO₂, Acetaldehyd, Glykolaldehyd, Glykol-, Oxal-, Oxy-oxo-bernstein- und Äpfelsäure festgestellt. 3. Formaldehyd, Methylalkohol und Brenztraubensäure ließen sich auch nicht in Spuren auffinden.

Die Feststellung von Oxal- und Glykolsäure bewog uns, spezielle Versuche zu ihrer quantitativen Bestimmung vorzunehmen, um die Frage, welche Menge Glyoxylsäure in Oxal- und Glykolsäure umgewandelt wird und welches ihr Verhalten zueinander ist, zu klären. Es zeigte sich, daß beide Säuren in äquimolekularen Mengen gebildet werden, was die Annahme ihrer Bildung aus Glyoxylsäure durch Oxydo-reduktion bestätigt; ihre Gesamtmenge erreichte 15–21% der benutzten Glyoxylsäure. Die quantitative Reaktion auf Oxy-oxo-bernsteinsäure, wie auch die Bildung von Körpern, die mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin schwerschmelzbare Osazone ergaben, veranlaßte uns, die Bildung von Glykolaldehyd besonders zu untersuchen. Die Isolierung des letzteren war durch das Vorhandensein anderer Körper in der zu untersuchenden Flüssigkeit bedeutend erschwert, da diese mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin ebenfalls Verbindungen ergeben; doch ermöglichte vorheriges Abdestillieren des Glykolaldehyds mit Wasserdampf, genügend reine Stoffe zu erhalten. Die ausgeschiedenen krystallinischen *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Derivate wurden durch Alkohol getrennt. Der in Äthylalkohol gelöste Teil erwies sich nach dem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt, Stickstoffgehalt und Molekulargewicht als *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Glykolaldehyds. Der in Alkohol unlösliche Teil ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin + Anilin einen Körper, der nach seinen qualitativen Reaktionen, der Form seiner Krystalle, dem Schmelzpunkt, dem Stickstoffgehalt und Molekulargewicht aus dem Osazon des Glykolaldehyds bestand. Die Tatsache, daß wir in der Tat das Hydrazon und Osazon des Glykolaldehyds erhalten hatten, wurde durch das Fehlen von Schmelzpunkts-Depressionen bei ihren Gemischen mit reinen Präparaten unseres Laboratoriums bestätigt.

Die Bildung von Glykolaldehyd in Zusammenhang mit dem negativen Ergebnis der empfindlichen Reaktionen auf Formaldehyd und dem positiven Resultat der qualitativen Reaktionen auf Oxy-oxo-bernsteinsäure (oder Oxybrenztraubensäure) und Äpfelsäure spricht für die Annahme, daß die Glyoxylsäure sich an einer biochemischen Synthese beteiligt hatte.

Die Feststellung von Acetaldehyd steht ebenfalls in keinem Widerspruch zu dem angenommenen intermediären synthetischen Prozesse, denn C. Neuberg²¹⁾ hat die Bildung von Acetaldehyd aus Oxal-essigsäure unter analogen Bedingungen nachgewiesen. Für die intermediäre Entstehung von Oxal-essigsäure (durch Reduktion von Oxy-oxo-bernsteinsäure) spricht auch die Gegenwart von Äpfelsäure²²⁾, die ein Produkt der weiteren Reduktion dieser Säure darstellt.

²⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. 73, 447 [1911].

²¹⁾ Biochem. Ztschr. 154, 495.

²²⁾ Paul Meyer, Biochem. Ztschr. 156, 300 [1925].

Beschreibung der Versuche.

Zu unseren Versuchen benutzten wir einen Macerationssaft, den wir nach der Lebedewschens Methode aus Bier-Unterhefe erhalten hatten. Zu jedem Versuch gehörte ein entsprechender Kontrollversuch, wobei das p_H des letzteren durch Zusatz von einbasischem Natriumphosphat dem p_H des Hauptversuchs gleich gemacht wurde. Die Versuche wurden bei dem $p_H = 5-6$ im Thermostaten bei 37^0 unter Zusatz von Toluol als Antisepticum durchgeführt. Als Puffer dienten Phosphate und Natriumacetat. Die Konzentration der Glyoxylsäure betrug 0.45%.

Versuch I.

9.1 g Glyoxylsäure + 34.5 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ wurden in 1000 ccm Wasser gelöst und mit 1000 ccm Macerationssaft vermischt; $p_H = 5.7$. Beim Kontrollversuch wurde eine 0.76 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ + 29.24 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ enthaltende Lösung mit Macerationssaft vermischt, $p_H = 5.4$. Untersuchung nach 3 Tagen.

Da die Stoffe, deren Entstehung wir erwarteten, viele Reaktionen miteinander gemein haben, wählten wir folgendes Analysen-Verfahren:

1. Probe durch *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Fällung in der Kälte: Das Ausbleiben eines Niederschlages nach 20 Min. wurde als Zeichen für die völlige Umwandlung der Glyoxylsäure angenommen. Die Probe ergibt mit 0.018-proz. Glyoxylsäure-Lösung noch ein positives Resultat.

2. Prüfung mit einer Lösung von Titandioxyd in konz. Schwefelsäure, die von Fenton, Schmalfuß und Barthmeyer als Reagens auf Oxy-oxo-bernstein- und Oxy-brenztraubensäure vorgeschlagen ist. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist unter den Versuchs-Bedingungen infolge Färbung des Gemisches stark herabgesetzt. Versuche mit einem reinen Oxy-oxo-bernsteinsäure-Präparat, das dem Kontrollversuch hinzugesetzt wurde, ergaben eine Empfindlichkeit von 0.3—0.1 mg in 1 ccm (0.03—0.01%).

3. Neutralisieren und Abdestillieren: Das Destillat wurde in folgender Weise untersucht: a) Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure; b) mit fuchsin-schwefliger Säure + konz. Salzsäure; c) mit Morphin + konz. Schwefelsäure; d) Jodoform-Bildung in der Kälte; e) Entstehung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Verbindungen; f) Oxydation der Aldehyde durch Silberoxyd, nachfolgende Oxydation durch hypermangansaures Kalium und Reaktionen auf Formaldehyd (Methylalkohol).

4. Entstehen von *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Verbindungen im Destillationsrückstand.

5. Probe auf Oxalsäure durch Fällung des-Filtrats mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung. Auftreten der charakteristischen Krystalle von oxalsaurem Calcium.

6. Probe auf Glykolsäure: Nach Entfernung des Ca-Oxalats wurde ein Teil des Filtrats mit Salpetersäure oxydiert: erneute Fällung von oxalsaurem Calcium. Der andere Teil wurde bis zur Trockne eingedampft und mit Schwefelsäure abdestilliert (5 Tle. Schwefelsäure auf 2 Tle. Wasser). Im Destillat Reaktionen auf Formaldehyd.

Resultate:

Proben	Hauptversuch	Kontrollversuch
1	negativ	—
2	positiv am 3. Tage; am 4. Tage gesteigert	negativ
3a	positiv, stark	Spuren
b	negativ	negativ
c	negativ	negativ
d	positiv	negativ
e	Niederschlag in der Kälte (Nr. 1)	fehlt
f	negativ	negativ
4	Bei 3-stdg. Anwärmen im Wasserbade 0.6 g Niederschlag (Nr. 2)	0.07 g Niederschlag
5	positiv	negativ
6	positiv	negativ
	CO ₂ entwickelt 0.80 g	0.22 g

Der Niederschlag Nr. 1 wurde 2-mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Mit Ätzlauge + Alkohol: himbeerrote Färbung; Schmp. 128° (*p*-Nitrophenyl-hydrazon des Acetaldehyds).

2.679 mg Subst.: 0.542 ccm N (20.5°, 749.7 mm).

C₈H₉O₂N₃. Ber. N 23.46. Gef. N 23.21.

Der Niederschlag Nr. 2 ergab nach dem Abspülen mit Äthylalkohol und Umkrystallisieren aus Pyridin + Anilin schwer schmelzbare Rückstände (250—270°), die sich mit Ätzlauge + Alkohol blau färbten; beim Kontrollversuch trat diese Färbung nicht auf.

Bei Wiederholung des Versuchs Nr. I waren die qualitativen Resultate die gleichen.

Versuch II: Dieselben Bedingungen wie bei I. Der Macerationssaft wurde vorher bis zum Sieden angewärmt. Nach 4 Tagen Ausscheidung unveränderter Glyoxylsäure.

Versuch III.

0.91 g Glyoxylsäure + 3.45 g Na₂HPO₄, 12H₂O in 100 ccm Wasser wurden mit 100 ccm Macerationssaft vermischt; p_H = 5.3. Beim Kontrollversuch wurde die Glyoxylsäure durch 10.7 g NaH₂PO₄, H₂O + 2.98 g Na₂HPO₄, 12H₂O ersetzt, p_H = 5.5. Am 4. Tage bestimmten wir die Menge der vorhandenen Oxal- und Glykolsäure (durch Wägen als CaO), ferner das entwickelte Kohlensäure-anhydrid. Es wurden gefunden:

	CaO = Oxalsäure	CaO = Oxalsäure (aus Glykolsäure)	CO ₂	Differenz
Versuch A	0.0218 g	0.0220 g	0.059 g	0.042 g
Kontrollversuch A . .	fehlt	fehlt	0.017 g	
Versuch B	0.0301 g	0.0305 g	0.064 g	0.045 g
Kontrollversuch B . .	fehlt	fehlt	0.019 g	

Versuch IV A.

Bedingungen wie bei Versuch III. Nach 4 Tagen wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Die aufgefangenen 300 ccm Destillat wurden mit 2 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin gefällt. Nach 4-stdg. Stehen in der Kälte

(geringer Niederschlag) wurde 2.5 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Ausscheidung von 0.112 g Niederschlag. Der in Alkohol nicht lösliche Teil dieses Niederschlages wurde 3-mal aus Pyridin + Anilin umgelöst. Das so gewonnene krystallinische Pulver (unter dem Mikroskop rechtwinklige Formen) färbte sich mit Ätzlauge + Alkohol blau. Schmp. 297°.

2.466 mg Sbst.: 0.534 ccm N (18.5°, 747 mm). — Bestimmung des Molekulargewichts nach Rast: 0.621 mg Sbst. in 7.635 mg Campher: $\Delta = 10.6^\circ$.

$C_{14}H_{12}O_4N_6$. Ber. N 25.60, Mol.-Gew. 328. Gef. N 24.93, Mol.-Gew. 306.9.

Schmp. des Gemisches der erhaltenen Substanz mit einem reinen Präparat von Glykolaldehyd-*p*-Nitrophenyl-osazon (1:1): 298—300°.

Versuch IV B (Wiederholung): Die analoge Untersuchung ergab erneute Ausscheidung eines in Alkohol nicht löslichen Teils. Schmp. nach Umlösen aus Pyridin + Anilin 298°.

3.568 g Sbst.: 0.786 ccm N (19.5°, 738.3 mm). — 1.371 g Sbst.: 0.300 ccm N (17.0°, 735.5 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_6$. Ber. N 25.60. Gef. N 24.97, 24.92.

In Anbetracht der geringen Mengen in Alkohol löslicher Teile sind dieselben aus den Versuchen IV A und IV B zusammengefaßt. Beim Umlösen aus Alkohol (96-proz.) wurde ein krystallinischer Stoff erhalten, der mit Ätzlauge + Alkohol Blaufärbung ergab. Bei 177—200° Zersetzung.

1.815 g Sbst.: 0.344 ccm N (18.3°, 735.0 mm).

$C_8H_9O_3N_3$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.48.

Bei Kontrollversuchen wurden analoge Niederschläge nicht beobachtet.

Versuch V.

1.82 g Glyoxylsäure + 26 g essigsaures Natrium + 0.5 g Essigsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 200 ccm Macerationssaft hinzugefügt; $p_H = 5.9$. Beim Kontrollversuch wurde die Glyoxylsäure durch 26 g Natriumacetat + 1.0 g Essigsäure ersetzt; $p_H = 6.1$. Nach 3 Tagen Untersuchung, die sowohl beim Haupt- als auch Kontrollversuch in ganz gleicher Weise durchgeführt wurde. Bei 40° und 20 mm wurde bis auf 15 ccm eingedampft; dann Ansäuern mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion (Kongopapier) und allmählicher Zusatz von 100 ccm Äthylalkohol. Hiernach wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum auf 30 ccm eingedampft, neutralisiert und mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Blei gefällt. Nach 24 stdg. Stehen wurde filtriert, der Niederschlag mit 50-proz. Äthylalkohol abgespült und bei 70° mit 10 ccm 5-proz. Essigsäure behandelt. Hierauf wurde filtriert, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert, bis auf 5 ccm im Vakuum eingedampft und mit 10 ccm Äthylalkohol (96-proz.) vermischt. Während sich beim Kontrollversuch keine irgendwie merkliche Trübung beobachten ließ, fiel beim Hauptversuch ein weißer Niederschlag aus, der nach 12-stdg. Stehen (0.005 g) abgesaugt, in 10 ccm Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat wurde bei Zimmer-Temperatur im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 4 Tropfen Wasser gelöst. 2 Tropfen davon gaben in der Kälte auf Zusatz von 1 Tropfen des von Rosenthaler vorgeschlagenen Reagenses auf Oxy-säuren Rotfärbung. Die restlichen zwei Tropfen wurden auf ein Objektglas gebracht und dann mittels einer Capillare gasförmiges Ammoniak hindurchgeleitet, im Vakuum zur Trockne eingedampft, in 4 Tropfen Wasser gelöst, mit 1 Tropfen 2-proz. salpetersaurem

Silber gefällt, angewärmt und zwecks langsamer Krystallisation in eine feuchte Kammer gestellt. So wurden charakteristische Krystalle (4- und 8-eckige Plättchen und Sphäroide) von äpfelsaurem Silber erhalten. Die charakteristische, radial-strahlenförmige Struktur der Sphäroide wurde bei Betrachtung der Krystalle in parallel polarisierendem Licht bei gekreuzten Nicols durch das Erscheinen eines schwarzen, zur Peripherie hin sich erweiternden Kreuzes bestätigt. Eine Untersuchung auf Weinsäure ergab keine positiven Resultate.

Versuch V wurde mit demselben Resultat wiederholt.

170. A. E. Tschitschibabin und M. P. Gertschuk: Reduktionsprodukte von Amino-pyridin-Derivaten.

(Eingegangen am 20. März 1930.)

Die Reduktion von Amino-pyridin-Derivaten besitzt einiges Interesse als eine Übergangs-Reaktion zu Amino-Derivaten des Piperidins. Diese letzteren Verbindungen sind in ihren chemischen, wie auch in ihren physiologischen Eigenschaften noch sehr wenig untersucht. Besonders interessant wäre es, die Einwirkung der salpetrigen Säure zu prüfen, weil dabei die Möglichkeit einer Ring-Isomerisation nach Demjanoff gegeben ist. Bis jetzt aber ist nur das γ -Amino-piperidin (IV) in Form einiger Salze bekannt, welches von Emmert und Dorn¹⁾, sowie von E. Königs und Normann²⁾ durch Reduzieren des γ -Amino-pyridins nach Wyschnegradsky-Ladenburg dargestellt wurde.

Die Reduktion des α -Amino-pyridins ist zwar bereits von verschiedenen Forschern untersucht worden, hat aber bis jetzt nicht zur Darstellung des α -Amino-piperidins geführt. Marckwald³⁾ erhielt bei der Reduktion des α -Amino-pyridins mit Natrium und absol. Alkohol als Hauptprodukte nur Piperidin und Ammoniak. Dabei bildeten sich auch höher-siedende Basen, aber in so geringen Mengen, daß dieselben nicht untersucht werden konnten. Neuerdings hat dann Grave⁴⁾ die katalytische Reduktion des α -Amino-pyridins bei Gegenwart von kolloidalem Platin oder Platinschwarz studiert und dabei mit vorzüglichen Ausbeuten eine Tetrahydroverbindung des α -Amino-pyridins erhalten, die, wie das α -Amino-pyridin selbst, nur mit einem Äquivalent Säure Salze bildet. Bei weiterer katalytischer Reduktion in Gegenwart von Platinoxyd wird auch diese Verbindung zu Piperidin und Ammoniak reduziert. Unter dem Einfluß von Alkalien, sogar schon in der Kälte, hydrolysiert sich die Tetrahydroverbindung unter Bildung von α -Piperidon und Ammoniak, weshalb Grave ihr die Struktur II des α -Imino-piperidins zuschreibt. Die Unbeständigkeit der Tetrahydroverbindung in Gegenwart von Alkalien führte Grave zur Schlußfolgerung, daß bei der Reduktion des α -Amino-pyridins nach

¹⁾ B. 48, 691 [1915].

²⁾ B. 48, 961 [1915].

³⁾ B. 27, 1330 [1894].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1460 [1924].