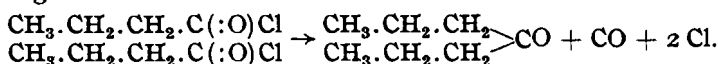


konnten aber die einzelnen Individuen nicht identifiziert werden. Wir betrachten sie als höhere Kondensationsprodukte des primär entstandenen Butyrons.

Um die  $\alpha$ -Sulfo-buttersäure, als höheres Homologe der  $\alpha$ -Sulfo-propionsäure und Sulfo-essigsäure, isolieren zu können, habe ich versucht, aus dem Rückstand nach der Extraktion mit Äther die bei der vorhergehenden Zersetzung mit Wasser entstandene Salzsäure durch Wasserdampf-Destillation zu entfernen. Nach 2-tägiger Wasserdampf-Destillation konnte man aber im Destillat noch immer Chlor-Ion nachweisen. Es ist daher anzunehmen, daß ein Teil der Sulfo-Produkte bei der Reaktion auch chloriert und dieses gebundene Chlor im Verlauf der Wasserdampf-Destillation hydrolytisch abgespalten wurde.

Das isolierte Butyron könnte sich aus 2 Molekülen Butyrylchlorid unter Abspaltung von CO und 2 Cl bilden nach dem Schema:



Das durch diese Reaktion abgespaltene Chlor könnte von den ungesättigten Reaktionsprodukten addiert werden.

### 348. P. Borissow: Katalytische Reduktion des $\alpha$ -Picolins zu Pipecolin.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. August 1930.)

Vor einigen Jahren leiteten Zelinsky und Borissow<sup>1)</sup> Pyridin-Dämpfe in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 150° über mit Platinschwarz bedeckten Asbest und gewannen in fast quantitativer Ausbeute Piperidin. Es war nun von Interesse, das Verhalten von  $\alpha$ -Picolin unter denselben Reduktions-Bedingungen zu untersuchen.

Bei der Reduktion des  $\alpha$ -Picolins ging ich von einem sorgfältig umdestillierten Kahlbaumschen Präparat aus, Sdp. 128.5–129.5° (751 mm);  $n_{16} = 1.5034$ . Als Katalysator diente 29-proz. Pd-Asbest, in eine 70 cm lange Quarzröhre gebracht, die alsdann im elektrischen Ofen erhitzt wurde. 35 g Picolin wurden mit der Geschwindigkeit von 10 Tropfen in der Minute bei 160° übergeleitet. Bereits nach einmaligem Überleiten sank der Brechungsindex bis auf  $n_{16} = 1.4631$  und nach nochmaligem Überleiten bis auf  $n_{16} = 1.4520$ . Das so gewonnene Katalysat wurde unter Anwendung eines Dephlegmators destilliert, wobei die Hauptmasse bei 115–120° übergang. Diese Fraktion wurde nochmals hydrogenisiert und von neuem umdestilliert, wobei 28 g einer Substanz vom charakteristischen Geruch der organischen Basen erhalten wurden; Sdp. 117–118° (747 mm),  $n_{16} = 1.4492$ ,  $d_4^{20} = 0.844$ . Molare Refraktion = 31.47 (ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} = 31.32$ ).

Aus dem gewonnenen Präparat wurde das Hydrochlorid dargestellt:  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ , HCl, das bei 210° schmolz, und das Chloroplatinat:  $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , das bei 202° schmolz, was mit den Daten von Lipp übereinstimmt, der  $\alpha$ -Methyl-piperidin durch Reduktion von Tetrahydro-picolin mit Zinn und Salzsäure gewonnen hat.

Wir sehen somit, daß  $\alpha$ -Picolin katalytisch leicht und fast vollständig zu Pipecolin reduziert wird.

Moskau, den 2. August 1930.

<sup>1)</sup> B. 57, 150 [1924].