

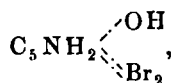
596. W. Koenigs: Ueberführung von Piperidin in Pyridin.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. December.)

Man hat in den letzten Jahren aus den verschiedensten Alkaloiden Pyridinderivate erhalten und zwar bisher aus den Chinabasen, dem Nirotin und dem Berberin. Es ist mir nun gelungen, das Piperidin, $C_5H_{11}N$, die durch Spaltung des Piperins neben Piperinsäure entstehende Base, durch Oxydation in Pyridin, C_5H_5N , überzuführen und somit auch das Alkaloid der Pfefferarten als Pyridinderivat zu charakterisiren.

A. W. Hofman hat vor Kurzem (diese Berichte XII, 984) durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine concentrirte Lösung von salzsaurem Piperidin bei 200—220° einen Körper C_5H_3BrNO erhalten, welcher nach ihm die Constitution



d. h. vielleicht eines Dibromonypyridins besitzt, welchen er aber unter gleichen Bedingungen aus dem Pyridin nicht erhalten konnte. Schon vor Erscheinen der Hofmann'schen Publication war ich mit Versuchen beschäftigt, das Piperidin zu Pyridin zu oxydiren.

Das Piperidin ist in saurer Lösung ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel. Salpetersäure, sowie eine Lösung von Chromsäure und Schwefelsäure wirken erst bei sehr starker Concentration ein. Uebermangansäures Kali zerstört das Piperidin in wässriger Lösung ohne die Bildung von Pyridin zu veranlassen. Viel glatter verläuft die Einwirkung von Silberoxyd auf eine wässrige Piperidinlösung beim Erwärmen.

Kraut (Ann. Chem. Pharm. 157, 66) hat beobachtet, dass eine Lösung von Silberoxyd in der wässrigen Essigpiperidinverbindung, welche er aus Monochloressigsäure und Piperidin und durch nachherige Behandlung mit Silberoxyd erhielt, beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel abscheidet. Erwärmt man Piperidin (1 Mol.) in wässriger Lösung mit Silberoxyd (aus 6 Mol. Silbernitrat) längere Zeit im Wasserbade am aufrechten Kühler, so erhält man einen Silberspiegel, und die Lösung enthält neben viel unverändertem Piperidin (nach 24stündigem Erhitzen) wenig Pyridin und ziemlich beträchtliche Mengen einer Säure, deren Untersuchung noch aussteht. Auch rothes Blutlaugensalz scheint in concentrirter Lösung ähnlich zu wirken wie Silberoxyd, nur noch langsamer als dieses. Bei längerem Kochen damit entwickelt sich Blausäure, eine Probe giebt auf Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure Berlinerblau, und nach Zerstörung des unangegriffenen Piperidins durch Kaliumpermanganat nimmt man deutlich den Geruch des Pyridins wahr.

Am leichtesten gelingt die Ueberführung in Pyridin durch Oxydation mit concentrirter Schwefelsäure. Man erwärmt Piperidin mit überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit (etwa 7 Stunden bei 10 g Piperidin) auf ca. 300°, bis eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Probe nicht mehr den stark ammoniakalischen, an Pfeffer erinnernden Geruch des Piperidins, sondern den charakteristischen Geruch des Pyridins zeigt. Während des Processes findet eine ruhige, gleichmässige Entwicklung von schwefeliger Säure statt, das Produkt bräunt sich, scheidet aber keine Kohle aus. Die Basen wurden aus der alkalisch gemachten Lösung des Reactionsproduktes mit Aether ausgeschüttelt und dann dem Aether durch verdünnte Salzsäure entzogen. Die mit Natronlauge versetzte Lösung wurde mit warmer Chamaeleonlösung behandelt, bis keine Reduction von Kaliumpermanganat mehr eintrat, das Filtrat vom Braunstein mit Aether ausgeschüttelt, die Base dem Aether wieder durch verdünnte Salzsäure entzogen und die eingeeengte Lösung mit Platinchlorid versetzt. Nach Abfiltriren von einer geringen Ausscheidung eines schwer löslichen, organischen Platinsalzes krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum ein goldgelbes Salz, welches mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet, bei der Analyse Zahlen gab, die annähernd mit der Zusammensetzung des normalen Pyridinplatinsalzes, $2[C_5H_5N, HCl] \cdot PtCl_4$, übereinstimmen.

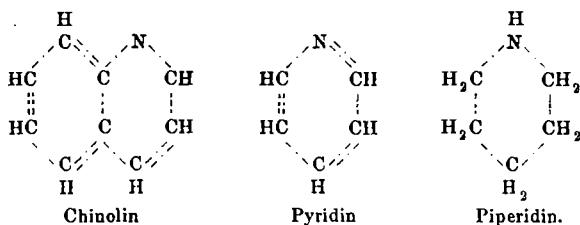
	Gefunden	Berechnet
C	21.7 pCt.	21.03 pCt.
H	2.6 -	2.10 -
N	—	4.92 -
Pt	34.8 -	34.62 -
Cl	—	37.33 -
		100.00 pCt.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz erlitt durch einstündiges Erhitzen auf 100° keine Gewichtsabnahme, enthielt also kein Krystallwasser.

Die durch Ausschütteln mit Aether von den organischen Basen befreite alkalische Lösung enthält eine beträchtliche Menge einer noch nicht genauer untersuchten, organischen Säure (Sulfosäure des Piperidins oder Pyridins?).

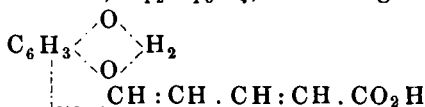
Die Oxydation des Piperidins zu Pyridin erinnert an das Verhalten der aromatischen Hydroderivate, in welchen doppelte Bindungen des Benzolringes durch Addition von Wasserstoffatomen in einfache verwandelt sind, und welche bei passender Oxydation unter Verlust dieser Wasserstoffatome die doppelten Bindungen wieder herstellen. Die umgekehrte Reaction, die Reduction des Pyridins zu Piperidin konnte ich wegen Mangels an Material noch nicht versuchen.

Das Pyridin unterscheidet sich vom Piperidin durch den Mindergehalt von 6 Wasserstoffatomen; ferner ist ersteres eine tertiäre, letzteres eine secundäre Base. Für das Pyridin darf nun wohl durch die Baeyer'sche Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyryl und die Oxydation des Chinolins¹⁾ und der Chinolincarbonsäure (Cinchoninsäure) zu Pyridincarbonsäuren die Körner'sche Formel als bewiesen gelten. Denkt man sich nun die drei doppelten Bindungen des Pyridins durch Addition von 6 Wasserstoffatomen aufgehoben, so gelangt man vom tertiären Pyridin zum secundären Piperidin.



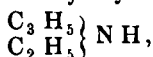
Diese ringförmige Structur des Piperidins erklärt auch bis zu einem gewissen Grade die Beobachtung A. W. Hofmann's (l. c.), dass selbst die stärkste Salzsäure auf Piperidin bei tagelangem Erhitzen auf ca. 300° durchaus nicht einwirkt.

Für die Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, hat Fittig die Constitution



ermittelt. Das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, welches eine sehr schwache Base ist und sich durch Kochen mit alkoholischem Kali glatt in Piperidin und Piperinsäure spalten lässt, darf man wohl als dem Benzoylpiperidin analog zusammengesetzt betrachten; also nach der Formel²⁾ $C_3H_{10}N \cdot \text{CO} \cdot C_{11}H_9NO_2$, und da die Structur der beiden Reste ($C_3H_{10}N$) und ($\text{CO} \cdot C_{11}H_9NN_2$) aus Obigem erhellt, so wäre also das Piperin das erste Alkaloid, dessen Constitution man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit kennt.

Versuche, das Pyridin synthetisch auf ähnliche Weise aus dem mit dem Piperidin isomeren Aethylallylamin,



(Rinne, Ann. Chem. Pharm. 168, 261) darzustellen, wie das Chinolin aus dem Allylanilin (Koenigs, diese Berichte XII, 453) sind noch

¹⁾ Steinkohlentheerchinolin, Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XII, 747; Cinchonin. Chinolin, Koenigs, diese Berichte XII, 938; Wischnegradsky, diese Berichte XII, 1481. — Cinchoninsäure Weidel.

²⁾ Ladenburg hat kürzlich (diese Berichte XII, 944) einen Versuch zur Synthese des Piperins aus Piperidin und Piperinsäure angekündigt.

nicht abgeschlossen. Nach den bisherigen Erfahrungen gelingt aber die Synthese keineswegs in ähnlich glatter Weise wie beim Chinolin. Beim Ueberleiten der Dämpfe des Aethylallylamins (Fraction 81—88⁰) über Bleiglätte, welche auf 400—500⁰ erhitzt ist, bildet sich unter starker Reduction des Bleioxyds viel kohlessaures Ammoniak und ziemlich viel Pyrrol. Nach Abscheidung des letzteren durch Kochen mit Salzsäure und Zerstörung des unveränderten Aethylallylamins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man durch Ausschütteln mit Aether eine Base, welche nach Geruch und Beständigkeit gegen warme Chamaeleonlösung kaum etwas Anderes sein kann, als Pyridin. Jedoch reichte die Menge des daraus dargestellten krystallisirten Platindoppelsalzes noch nicht zu einer Analyse hin. Beim Erhitzen mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure verkohlt das Aethylallylamin schon gegen 200⁰, ohne eine Spur Pyridin zu geben.

München, 23. December 1879.

597. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber Farbstoffe der Rosanilingruppe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie zu München.]

(Eingegangen am 24. December.

In unserer letzten Mittheilung ¹⁾ haben wir einen aus Paranitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin entstehenden, grünen Farbstoff beschrieben, den wir als Paranitroderivat des Bittermandelöl- oder Malachitgrüns auffassten und dessen Verhalten gegen Reductionsmittel Aufschluss über den Zusammenhang zwischen der grünen und der violetten Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe zu geben schien.

Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure liefert derselbe einen violetten Farbstoff, welcher mit den violetten Abkömmlingen des Rosanilins die grösste Aehnlichkeit zeigt und ebenso wie jene bei weiterer Reduction in eine Leukobase umgewandelt wird. Letztere hielten wir für ein methyilirtes Leukanilin. Diese Vermuthung hat sich bei weiterer Untersuchung der Verbindung bestätigt. Mit gelinde oxydirenden Agentien behandelt, geht dieselbe in einen violettrothen Farbstoff über, der in der Nüance zwischen dem Rosanilin und dem Methylviolett steht, und beim Erhitzen mit Jodmethyl liefert sie als Endprodukt eine Ammoniumbase, welche identisch ist mit der aus Paraleukanilin auf gleichem Wege erhaltenen Verbindung.

Das Endprodukt der Methylierung von gewöhnlichem Leukanilin ist von A. W. Hofmann und Girard als octomethyilirtes Leuka-

¹⁾ Diese Berichte XII, 800.