

353. A. Ladenburg: Ueber die Piperideinreihe.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Ich verstehe unter Piperideinverbindungen Körper, welche 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten als das Piperidin und seine Homologen, dieselben können daher auch als Tetrahydropyridine angesehen werden.

Die erste hierhergehörige Substanz, das Dimethylpiperidein, wurde von mir vor einigen Jahren aus Dimethylpiperidin durch Behandlung mit Jod und Silberoxyd gewonnen.¹⁾ Eine zweite Base dieser Reihe wurde später von Hofmann aus dem Coniin dargestellt, indem dieses mit Brom und Natron behandelt wurde, wobei das γ -Conicein entsteht.²⁾

Die Körper dieser Reihe haben für mich ein besonderes Interesse dadurch gewonnen, dass ich der Meinung bin, es gehörten einige Abkömmlinge des Tropins hierher, und desshalb erschien es mir wichtig, die ersten Glieder dieser Reihe darzustellen und zu charakterisiren.

Zu ihrer Gewinnung benutzte ich das von Hofmann eingeschlagene Verfahren, das ich nur in einigen Punkten modifizirte.

1. α -Pipecolein oder α -Methylpiperidein. Zu seiner Darstellung wurde aus α -Picolin durch Reduction gewonnenes α -Pipecolin-chlorhydrat in 5—10 prozentiger wässriger Lösung mit einem Ueberschuss (1.2 Molekül auf je 1 Molekül Chlorhydrat) von Brom versetzt, dann eine dem Brom entsprechende Menge von Natron in 5 prozentiger Lösung allmählich zugegeben, und nun unter häufigem Umschütteln solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die so erhaltene sauer reagirende Lösung wurde mit Natron übersättigt und destillirt. Das alkalische Destillat ward mit Salzsäure neutralisiert und durch Eindampfen stark concentrirt. Die braun gewordene Lösung ward durch Ferrocyanalkalium unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt, das abgeschiedene krystallinische Salz abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und daraus durch Destillation mit Kali die Base abgeschieden.

Aus den Mutterlaugen des Ferrocyanats ward die ursprüngliche Base wiedergewonnen, in Chlorhydrat verwandelt und dieses wieder mit Brom und Natron und weiter wie oben behandelt.

Die aus dem schwer löslichen Ferrocyanat abgeschiedene Base ward nach dem Trocknen durch Fraktionirung vollständig gereinigt. Sie gab bei der Analyse nahezu die von der Theorie geforderten Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1347.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 111.

| | Gefunden | Berechnet für C ₆ H ₁₁ N |
|---|----------|--|
| C | 73.92 | 74.22 pCt. |
| H | 11.72 | 11.34 , |
| N | 14.7 | 14.44 , |
| | 100.35 | 100.00 pCt. |

Das α -Pipecolein ist eine von 125—127° siedende flüssige Base von starkem unangenehmen Geruch, deren spec. Gewicht bei 0° zu 0.8801 gefunden wurde. Von den Salzen sind ausser dem Ferrocyanat, das Pikrat, das Quecksilber- und das Golddoppelsalz schwer löslich. Auch Zinnchlorid giebt in sehr concentrirten Lösungen des Chlorhydrats einen krystallinischen Niederschlag.

Dass die Base secundär ist, wurde durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid nachzuweisen versucht. Es entsteht so eine bei etwa 230° siedende Acetylverbindung, die aber nicht rein erhalten wurde.

2. α -Aethylpiperidein C₇H₁₃N. Diese Base wurde in ähnlicher Weise aus α -Aethylpiperidin gewonnen, wie die eben beschriebene methylirte Base aus α -Pipcolin. Da aber keine Salze gefunden wurden, die sich zur Trennung von unverändertem Aethylpiperidin eigneten, so wurde sie durch fractionirte Destillation gereinigt.

Das α -Aethylpiperidein ist eine nach Coniin und γ -Conicein reichende bei 149—151° siedende Flüssigkeit, die in Wasser vollständig löslich ist und deren Analyse folgende Zahlen gab:

| | Gefunden | Berechnet für C ₇ H ₁₃ N |
|---|----------|--|
| C | 75.32 | 75.68 pCt. |
| H | 12.09 | 11.71 , |

Durch Sublimatlösung entsteht in der Lösung des Chlorhydrats ein schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber rasch krystallinisch, das Jodecadmiumsalz ist ölig, das Platindoppelsalz ist ziemlich leicht löslich und krystallisiert in schönen gelbrothen Nadeln, die bei 179—181° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse desselben ergab folgende Resultate:

| | Gefunden | Berechnet für (C ₇ H ₁₃ NHCl) ₂ PtCl ₄ |
|----|----------|--|
| C | 26.61 | 26.63 pCt. |
| H | 4.59 | 4.44 , |
| Pt | 30.79 | 30.81 , |

3. α -Isopropylpiperidein C₈H₁₅N entsteht wie die vorigen aus Isopropylpiperidin durch Brom und Natron. Die Rohbase wurde in Chlorhydrat verwandelt und dieses in concentrirter Lösung durch eine concentrirte Lösung von Zinnchlorid gefällt, wobei jeder Ueberschuss zu vermeiden ist. Das abgeschiedene Zinndoppelsalz wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Aus den Mutterlaugnen

wird die Base regenerirt und nach der Umwandlung in Chlorhydrat wieder der Einwirkung von Brom und Natron unterworfen u. s. w.

Aus dem Zinndoppelsalz wird die Base abgeschieden, die vollständig bei 163—165° siedet. Die bei 163.5° siedende Fraction gab bei der Analyse auf die Formel $C_8H_{15}N$ stimmende Zahlen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_8H_{15}N$ |
|---|----------|----------------------------|
| H | 12.42 | 12.00 pCt. |
| C | 76.43 | 76.80 , |

Die Base ist eine sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 0° zu 0.8956 gefunden wurde. Das Platinsalz bildet grosse, gut ausgebildete Tafeln, die bei 189° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Analyse lieferte es gut stimmende Zahlen:

| | Gefunden | Berechnet für $(C_8H_{15}N\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ |
|----|----------|---|
| C | 28.97 | 29.13 pCt. |
| H | 4.98 | 4.85 , |
| Pt | 29.42 | 29.50 , |

Das aus dem Platindoppelsalz wieder abgeschiedene Chlorhydrat gab beim Erwärmen mit salpetrigsaurem Natron ein öliges Nitrosamin. Das α -Isopropylpiperidein ist also auch ein secundäres Amin.

354. A. Ladenburg: Die Constitution des Tropins.

(Eingegangen am 25. Mai.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

Die Frage nach der chemischen Natur des Tropins, des basisch-alkoholischen Bestandtheils im Atropin, beschäftigt mich seit einer Reihe von Jahren, und ich habe darüber eine Anzahl Mittheilungen veröffentlicht, die ich schliesslich in der Ansicht abschloss, die Frage sei soweit geklärt, dass nun eine Synthese mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden könne.

Seit jener Zeit war ich bemüht, synthetische Methoden auszuarbeiten, die mir zur Erreichung dieses Ziels förderlich schienen. Nun, nachdem mir auch dies bis zu einem gewissen Grad geglückt war, habe ich doch wieder eingesehen, dass, ehe ich sie in dem mich interessirenden Fall verwerten könne, noch einige Punkte hinsichtlich der Struktur des Tropins einer weiteren Klärung bedürfen.

Aus meinen früheren Versuchen habe ich schliessen können, dass das Tropin als tetrahydriertes Pyridin aufzufassen ist, in dem ein an