

# 542. Oscar Bally: Ueber phenylirte Piperidin- und Pyridinbasen.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Phenylirte Piperidine sind bisher noch ebensowenig als wie Homologe der Phenylpyridine beschrieben worden.

Auf Veranlassung von Prof. Hantzsch habe ich einige hierher gehörige Verbindungen, zum Theil nach der Methode von Prof. Ladenburg und mit freundlichst ertheilter Genehmigung des letzteren, dargestellt.

$\gamma$ -Phenylpiperidin, ( $\gamma$ )  $C_6H_5 \cdot C_5H_{10}N$ , lässt sich sehr glatt und quantitativ aus  $\gamma$ -Phenylpyridin<sup>1)</sup> ohne irgend welche Nebenproducte gewinnen. Nach den weiter unten bei Phenyllupetidin angegebenen Beobachtungen wurde von einer Reinigung durch das Nitrosoderivat oder die Acetylverbindung abgesehen und die Base vielmehr einfach durch Destillation gereinigt.

Diese siedet bei  $255 - 257^\circ$  unter 727 mm Druck, also fast  $20^\circ$  niedriger als Phenylpyridin, und schmilzt frisch destillirt bei  $57.5 - 58^\circ$ .

Zufolge der Analyse ist sie frei von jeder Spur unveränderten Phenylpyridins:

Ber. für $C_{11}H_{15}N$	Gefunden
C 81.97	81.99 pCt.
H 9.34	9.34 »

da Phenylpyridin  $C_{11}H_9N$  85.16 pCt. Kohlenstoff und 5.80 pCt. Wasserstoff enthält.

$\gamma$ -Phenylpiperidin ist eine starke, in Wasser fast unlösliche Base; sie zieht Kohlensäure aus der Luft an, was man am Steigen des Schmelzpunktes der an der Luft verweilenden Präparate und am Brausen derselben mit Säure erkennt. Ihre Salze sind im Gegensatz zu denen der Pyridinbase leicht löslich.

Das salzsaure Salz bildet Nadeln, das Platindoppelsalz fällt nur aus ziemlich concentrirter Lösung in Form orangefarbener Blätter aus und schmilzt umkrystallisirt bei  $204 - 207^\circ$ .

Sehr charakteristisch für das Hexahydrür ist sein Verhalten zu Pikrinsäure, welche auch in concentrirter Lösung keine Fällung giebt, während sie mit der ursprünglichen Base selbst in sehr verdünnter Lösung einen Niederschlag erzeugt.

Die am leichtesten zugängliche phenylirte Piperidinbase ist das aus symmetrischem Phenyllutidin hervorgehende Phenyllupetidin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1518.

Symmetrisches Phenyllutidin,  $C_3NH_2 \begin{matrix} \nearrow CH_3 (\alpha) \\ \leftarrow C_6H_5 (\gamma) \\ \searrow CH_3 (\alpha) \end{matrix}$ , ist ebenfalls noch nicht beschrieben worden.

Durch Verseifung des aus Benzaldehyd, Acetessigester und Ammoniak entstandenen Phenyllutidindicarbonsäureesters mit alkoholischem Kali und Erhitzen des so erhaltenen phenyllutidindicarbonsauren Kalis mit Kalk geht ein grünlichgelbes Oel über, das nach einiger Zeit grösstentheils erstarrt und sich in Aether mit grünblauer Fluorescenz löst. Am vorteilhaftesten ist es, bei möglichst niedriger Temperatur und mit leuchtender Flamme zu destilliren.

Zur Reinigung wurde die Base in heisser Salzsäure gelöst, das beim Erkalten auskrystallisirte Chlorhydrat in wässriger Lösung mit Thierkohle gekocht und das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether extrahirt. Aus dieser jetzt nicht mehr fluorescirenden Lösung krystallisirt die Base beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, abgeplatteten Prismen vom Schmelzpunkt 54.5—55°. Unter 731 mm Druck siedet sie bei 287°.

Ber. für $C_{13}H_{13}N$	Gefunden
N 7.65	7.77 pCt.

Die Salze des Phenyllutidins sind meist schwer löslich.

Das Chlorhydrat,  $C_{13}H_{13}N, HCl + 3H_2O$ , bildet feine, filzige Nadeln, welche bei 120° ihr Wasser verlieren und alsdann bei 300° noch nicht schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{13}N, HCl + 3H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 19.74	19.41 pCt.
Cl 12.97	12.23 »

Aus seiner Lösung fällt Platinchlorid das

Platindoppelsalz,  $(C_{13}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ , welches sich beim Kochen schwierig löst und in orangefarbenen Nadeln auskrystallisirt.

Ber. für $(C_{13}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 8.49	8.17 pCt.
Pt 22.90	23.04 »

Das Nitrat,  $C_{13}H_{13}N, HNO_3$ , nadelförmige Krystalle bildend, schmilzt bei 177° unter Zersetzung.

Ber. für $C_{13}H_{13}N, HNO_3$	Gefunden
N 11.38	11.19 pCt.

Das Dichromat und das bei 222° schmelzende Pikrat krystallisiren ebenfalls in Nadeln.

$\gamma$ -Phenyllutidin lässt sich unter denselben Bedingungen wie Phenylpyridin zu dem Hexahydrür,  $C_{13}H_{19}N$ , reduciren; indess minder glatt, weil die Reduction partiell noch weiter fortschreitet und neben der

Base noch einen Kohlenwasserstoff entstehen lässt, trotzdem andererseits immer noch kleine Mengen unveränderter Pyridinbase vorzufinden sind.

Man wendet auf 1 Theil in absolutem Alkohol gelöstes Phenyl-lutidin etwa  $2\frac{1}{2}$  Theile Natrium an, destillirt alsdann den Alkohol ab, äthert den Rückstand nach Zufügen von etwas Wasser aus und entzieht dem Aether durch Salzsäure die basischen Producte.

Die Trennung der vorwiegend vorhandenen Piperidinbase von unverändertem Pyridinderivat wurde anfänglich vermittle salpetriger Säure versucht; es entstand auch ein zähflüssiges Nitrosoprodukt, doch war dasselbe nicht leicht in die Base selbst zurückzuverwandeln. Noch weniger gelang dies mit der Acetylverbindung. Dieselbe bildete sich zwar beim Kochen mit Essigsäureanhydrid sehr leicht als ein ebenfalls dickes, gegen verdünnte Säuren unempfindliches Oel, widerstand aber der Spaltung durch Säuren oder Alkalien auch bei  $200^{\circ}$  sehr energisch.

Durch Destillation kann man aber die Piperidinbase leicht rein erhalten, da sie beträchtlich niedriger siedet als Phenyllutidin. Das so erhaltene:

$\gamma$ -Phenyllupetidin,  $C_6H_5 \cdot C_5H_8(CH_3)_2N$ , bildet ein farbloses, bei  $274^{\circ}$  unter 731 mm Druck siedendes und bei  $-16^{\circ}$  noch nicht erstarrendes Oel von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch.

Zufolge der Analyse der mit Natrium und Kali getrockneten Base ist sie vollständig frei von Phenyllutidin.

	Ber. für $C_{13}H_{19}N$	Gefunden
C	82.54	82.06 pCt.
H	10.05	10.26 „

Auch die Salze des Phenyllupetidins sind im Allgemeinen leichter löslich als diejenigen des Phenyllutidins.

Chlorhydrat und Nitrat krystallisiren in schönen Prismen, im Unterschiede zu den seidenartigen Nadeln der betreffenden Phenyllutidinsalze.

Phenyllupetidinnitrat schmilzt unter Zersetzung bei  $210^{\circ}$  und ergab bei der Analyse:

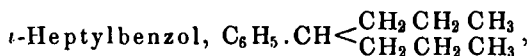
	Ber. für $C_{13}H_{19}N, HNO_3$	Gefunden
C	61.90	61.97 pCt.
H	7.94	8.47 „

Das Platinsalz, goldfarbene Blättchen bildend und in warmem Wasser leicht löslich, schmilzt bei  $237^{\circ}$ .

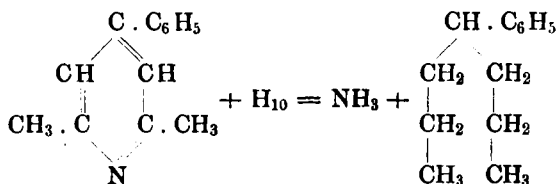
	Ber. für $(C_{13}H_{19}N, HCl)_2PtCl_2$	Gefunden
Pt	24.58	24.31 pCt.

Mit Kaliumbichromat giebt das Chlorhydrat einen krystallinischen Niederschlag, mit Pikrinsäure dagegen auch in alkoholischer Lösung der Base keine Fällung.

Das in Salzsäure nicht lösliche Reduktionsproduct des Phenyllutidins ist stickstofffrei und höchst wahrscheinlich ein



welches nach folgender Gleichung entstanden sein muss:



Zu dieser Annahme berechtigt sowohl der bei der Reduction auftretende Ammoniakgeruch als auch eine zum Theil leider verunglückte Analyse:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$	Gefunden
C 88.63	—
H 11.36	11.96 pCt.

Zur weiteren Untersuchung reichte die sehr geringe Menge der Substanz nicht mehr hin.

Die Ammoniumverbindungen der Pyridinbasen werden bekanntlich nach A. W. Hofmann durch Kali in eigenthümlicher, complicirter Weise verändert<sup>1)</sup>. In der Hoffnung, dass dieselbe Reaction bei dem höher molecularen Phenyllutidin beständigere Umwandlungsproducte liefern könnte, studirte ich die

Einwirkung von Kali auf Methyl- $\gamma$ -Phenyllutidylumjodid.

Digerirt man  $\gamma$ -Phenyllutidin längere Zeit mit Jodmethyl am Rückflusskühler, so scheidet sich das Jodmethylat als weisse Masse aus. Dasselbe ist in Wasser, selbst in heissem, schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten einer heissgesättigten Lösung in kleinen, körnigen Krystallen aus.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}, \text{CH}_3\text{J}$	Gefunden
J 39.07	38.64 pCt.

Es wurde nun versucht, mit diesem Körper die Hofmann'sche Reaction auszuführen; leider aber ohne viel positiven Erfolg.

Die Einwirkung von concentrirter Kalilauge in der Kälte auf eine wässrige Lösung des Jodids ergibt unter Violettfärbung der Masse

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1497.

eine huminartige Gallerte, aus welcher Aether eine schmierige, braune Base auszieht. Dieselbe bildet mit Salzsäure ein leicht lösliches Chlorhydrat, welches identisch ist mit dem aus Methyl-Phenyllutidylumjodid durch Schütteln mit Chlorsilber erhaltenen Chlorid. Durch die Analyse und den bei 248—250° liegenden Schmelzpunkt der aus beiden Chloriden erhaltenen Platindoppelsalze wurde dies festgestellt.

Ber. für $(C_{13}H_{13}NCH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden	
		aus dem Ammoniumjodid erhalten durch AgCl durch KOH und HCl	
Pt	24.20	23.95	23.87 pCt.

Hieraus folgt, dass die im Aether enthaltene Base Methylphenyllutidylumhydrat, beziehentlich ein in nächster Beziehung zu demselben stehendes Derivat gewesen ist.

Lässt man nach der Vorschrift von Hofmann zwei Gewichtstheile festes Kali und einen Gewichtstheil festes Jodid fein gepulvert und innig gemischt dadurch in Reaction treten, dass man etwas Wasser aufspritzt, so entstehen trotz heftiger Erwärmung und Aufblähung der Masse nur wenig übelriechende Dämpfe. In der Vorlage sammeln sich auf dem Wasser klare Oeltröpfchen, welche später krystallinisch erstarren. Die abgepressten Krystalle schmelzen bei 55° und sind hiernach regenerirtes Phenyllutidin; die Hauptmasse wird auch hier in unerquickliche huminartige Materie verwandelt. Ich habe deshalb von der weiteren Verfolgung dieses Processes abgesehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 543. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution einiger Pyrrolabkömmlinge.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution der auf dem Wege der Substitution aus dem Pyrrol erhaltenen Verbindungen, beziehungsweise deren Abkömmlinge, war, bezüglich der Stellung der einzelnen Gruppen zum Stickstoff, bisher nur in den Fällen mit Sicherheit zu bestimmen, in denen die Substitution des Imidwasserstoffs Statt hatte. In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir vor einiger Zeit nun angedeutet, wie man in einigen Fällen die Stellung der den Pyrrolwasserstoff substituierenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX. 698.