

**574. C. Paal und C. Strasser: Synthese von Pyridin- und Piperidinderivaten.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. October.)

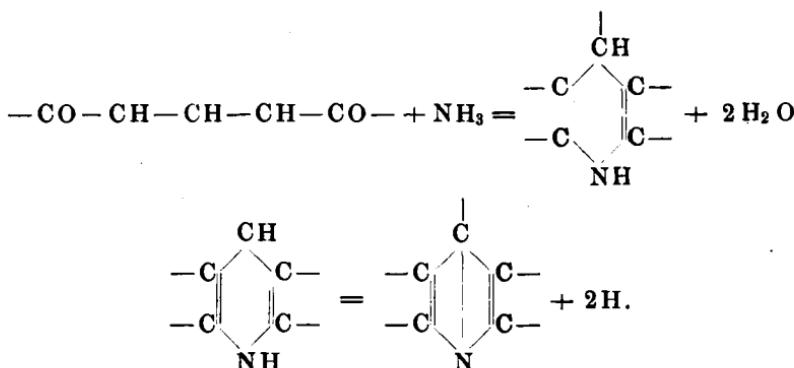
Wie eine Reihe von Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt hat, gehen Verbindungen mit der Atomgruppe:



in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrollderivate über.

Es liess sich erwarten, dass Körper, in denen zwei Carbonyle durch eine Kette von drei Kohlenstoffatomen mit einander verbunden sind, ähnlicher Reactionen fähig sein würden.

Von besonderem Interesse musste das Studium der Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf derartige Substanzen erscheinen, da in diesem Falle die Bildung von Hydropyridin- resp. Pyridin- Abkömmlingen nach folgendem Schema zu gewärtigen war:



In neuerer Zeit ist eine kleine Zahl von Untersuchungen im ange deuteten Sinne bekannt geworden:

So geht, wie Bernheimer<sup>1)</sup> gezeigt hat, die Glutarsäure in Glutarimid und dieses in ein gechlortes Pyridin resp. Hydropyridin über.

Nach den interessanten Untersuchungen von Behrmann und A. W. Hofmann<sup>2)</sup> und S. Ruhemann<sup>3)</sup> lassen sich die Amide der Citronensäure in eine Dioxypyridincarbonsäure umbilden.

Die Untersuchung des »Carbonyldiacetessigesters« beziehungsweise des daraus hervorgehenden Dimethylpyrondicarbonsäureesters führte

<sup>1)</sup> *Gazetta chim.* XII, 281.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2681.

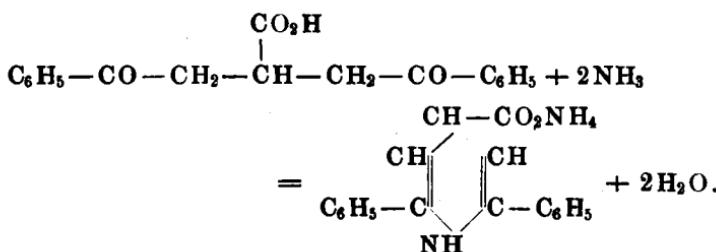
<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 799.

**Conrad und Guthzeit**<sup>1)</sup> zur Synthese einer Reihe von Pyridon-derivaten, die sich glatt in die entsprechenden Pyridine verwandeln.

Dagegen liefern der »Benzylidendifacetessigester« und der »Aethylidendifbenzoylessigester« von Hantzsch<sup>2)</sup> und Engelmann<sup>3)</sup> mit Ammoniak merkwürdigerweise keine Pyridinkörper. Der den letzten genannten Verbindungen ähnliche »Benzaldibenzoylessigäther« von Buchner und Curtius<sup>4)</sup> ist, wie es scheint, bis jetzt noch nicht auf sein Verhalten gegen Ammoniak geprüft worden.

Die von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit W. Kues<sup>5)</sup> dargestellte Diphenacylmalonsäure und Diphenacylessigsäure, welche ebenfalls den Atomcomplex  $\text{—CO—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—CO—}$  enthalten, geben, wie nachstehend gezeigt werden soll, mit Ammoniak, je nach den Versuchsbedingungen »Pyridin-Dihydropyridin- und Piperidinderivate«.

Behandelt man Diphenacylessigsäure in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak, so scheidet sich nach einiger Zeit das Ammoniumsalz der  $\alpha\alpha'$ -Diphenyldihydropyridin- $\gamma$ -carbonsäure aus.



Das Salz wird bei Behandlung mit Mineralsäuren wieder in seine Componenten: Diphenacylessigsäure und Ammoniak gespalten. Die Verbindung verhält sich also ähnlich wie das Dihydrocollidin und dessen Carbonsäureester, welche nach Hantzsch<sup>6)</sup> durch Salzsäure in analoger Art zerlegt werden.

Erhitzt man das Salz zum Schmelzen, so geht es zum grösseren Theil unter Entweichen von Ammoniak in  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin- $\gamma$ -carbonsäure über, während ein anderer Theil der ursprünglichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 19; XX, 154, 162.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2579.

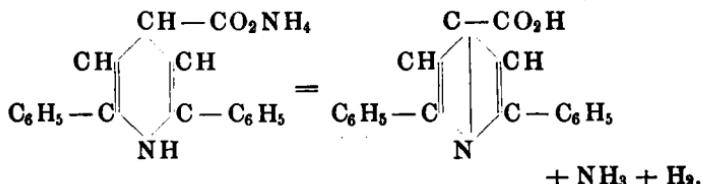
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 231, 67.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 2371.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIX, 3144.

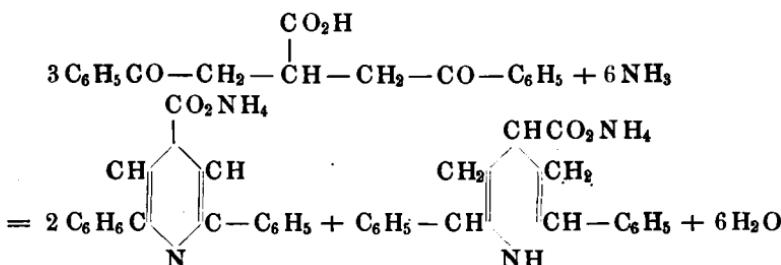
<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 44.

Substanz durch den frei werdenden Wasserstoff in basische Reductionsproducte umgewandelt wird.

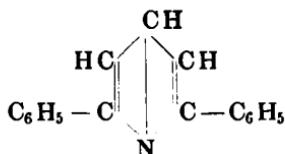


Die Diphenylpyridincarbonsäure entsteht direct aus den beiden Diketonsäuren durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr. Man erhält so die Pyridincarbonsäure in guter Ausbeute neben einer geringeren Menge von  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpiperidincarbonsäure.

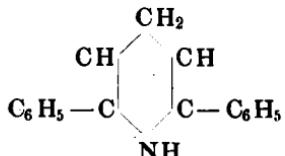
Die Bildung der beiden Säuren geht wahrscheinlich nach folgender Formelgleichung vor sich:



Es ist anzunehmen, das zuerst sich das Ammonsalz der Diphenyldihydropyridincarbonsäure bildet, welches bei höherer Temperatur übergeht einerseits in das Salz der beständigen Diphenylpyridincarbonsäure, andererseits in jenes der ebenfalls stabilen Diphenylpiperidincarbonsäure. Aus der Diphenylpyridincarbonsäure stellten wir das  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin,



dar, das durch Reduction mittelst Natrium in  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpiperidin,



übergeführt wurde.

Wenn es uns auch in Folge der ungewöhnlichen Beständigkeit der Diphenylpyridincarbonsäure gegen Oxydationsmittel bis jetzt nicht

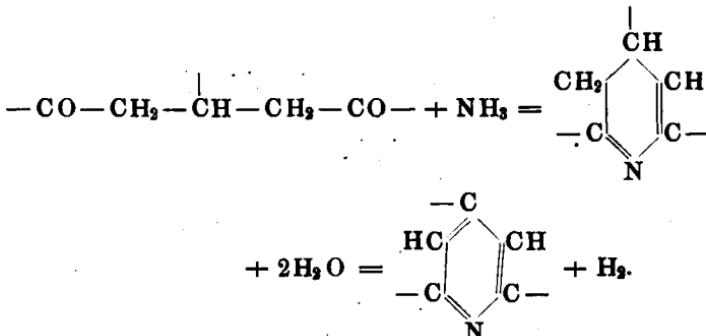
gelungen ist, aus derselben eine Pyridintricarbonsäure darzustellen und diese mit der bekannten  $\alpha\gamma\alpha'$ -Pyridincarbonsäure zu identificiren, so lassen doch Bildungsweise, Eigenschaften und Zusammensetzung der neuen Verbindungen keinen Zweifel zu, dass dieselben in der That zu den Pyridinderivaten zu zählen sind. Während die beiden Diketonsäuren gegen Ammoniak mit Leichtigkeit reagiren, verhalten sie sich primären Aminen gegenüber gänzlich indifferent.

Wir haben die beiden Säuren mit Aethylamin, Allylamin und Anilin im Rohr bis  $170^{\circ}$  erhitzt, niemals konnte aber die Bildung von Dihydropyridinderivaten constatirt werden.

Bei Einwirkung von Aethylamin und Allylamin wurden zwar geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Säure isolirt, die sich aber identisch mit Diphenylpyridincarbonsäure erwies und ihre Entstehung wahrscheinlich einer in den Aminen enthaltenen kleinen Menge Ammoniak verdankt.

In ihrem Verhalten gegen primäre Amine zeigen die beiden Säuren demnach Aehnlichkeit mit den früher erwähnten Diketonsäureestern von Hantzsch und Engelmann.

Die Ursache dieses auffallenden Verhaltens unserer Säuren zu erklären, ist vorläufig wohl nicht möglich, wenn man nicht annehmen will, dass das Ammoniak in folgender Art auf den Diketonrest reagire:



In diesem Falle, wenn also bei der Ringschliessung alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks als Wasser abgespalten würden, liesse sich die Wirkungslosigkeit der primären Amine, in denen nur zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome vorhanden sind, begreiflich finden. Berücksichtigt man aber, dass das Ammoniak auf den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Diketonrest

$$\begin{array}{c} \text{---} \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{---}
 \end{array}$$
 ausnahmslos unter Bildung secundärer Basen (der Pyrrole) reagiert, dass ferner durch die Arbeiten von Hantzsch und Ruhemann

cit.) mit grosser Wahrscheinlichkeit erwiesen ist, dass im Pyridin das Stickstoffatom mit drei Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, so erscheint unsere obige, vermutungsweise aufgestellte Ansicht unannehmbar und die Wirkungslosigkeit der Amine auf die beiden Diketonsäuren muss vorläufig ebenso unerklärt bleiben, wie diejenige des Ammoniaks auf die Hantzsch'schen Diketonsäureester.

**Ammonsatz der  $\alpha\alpha'$ -Diphenyldihydropyridin- $\gamma$ -carbonsäure.**

Lässt man Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak ein bis zwei Tage in gut verschlossenen Gefässen stehen, so findet man nach Verlauf dieser Zeit an den Wänden weisse, halbkugelig gruppierte Nadeln in beträchtlicher Menge abgeschieden, die im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie erleiden nach längerem Stehen besonders an feuchter Luft theilweise Zersetzung. Infolgedessen lieferte die Analyse keine genauen Resultate:

	Gefunden	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
C	72.26	72.47 pCt.
H	6.77	6.12 "
N	10.32	9.52 "

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Wasser und concentrirter Salzsäure. Fügt man zur wässerigen Lösung verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich die Diphenyldihydropyridincarbonsäure in weissen, krystallinischen Flocken ab, die sich in frisch gefälltem Zustande leicht in concentrirter Salzsäure lösen. Die Säure verliert aber bald diese Eigenschaft, indem sie sich in die in concentrirter Salzsäure unlösliche Diphenacylessigsäure zurückverwandelt.

Das Ammoniumsalz färbt sich bei 240° schwach bräunlich und schmilzt bei 270°, wobei Ammoniak entweicht und freie Diphenylpyridincarbonsäure entsteht. Wahrscheinlich oxydirt sich zuerst ein Theil des Salzes zum Pyridinsalz, während ein anderer Theil reducirt wird. Das Ammonsatz der Pyridincarbonsäure, das in festem Zustande nicht existenzfähig zu sein scheint, zerfällt im Augenblick des Entstehens in freie Säure und Ammoniak.

Wasserstoff tritt bei dieser Reaction nicht in freiem Zustande auf, wie wir uns genau überzeugt haben. Er wird zur Bildung von amorphen, basischen Reductionsproducten und wahrscheinlich auch von Diphenylpiperidincarbonsäure verwendet.

Ein Versuch, die Dihydropyridinverbindung nach der Methode von Hantzsch mittels salpetriger Säure zum entsprechenden Pyridinderivat zu oxydiren, misslang. Die wässerige Lösung des Ammonsatzes giebt mit Baryumchlorid einen weissen, flockigen, in heissem

Wasser etwas löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat eine schwere, weisse Fällung des Silbersalzes, das sich unter Schwärzung nach einiger Zeit zersetzt.

*αα'-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure.*

Diese Säure entsteht, wie schon erwähnt, beim Erhitzen des vorstehend beschriebenen Ammoniumsalzes.

Am bequemsten erhält man die Säure durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen der Diphenacylmalonsäure oder Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr auf  $120^{\circ}$ .

Der Röhreninhalt wird hierauf mit Wasser verdünnt, etwas Natronlauge zugegeben und auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers erhitzt bis zum Verschwinden des Ammoniaks und Alkohols.

Die alkalische Lösung säuert man dann mit verdünnter Schwefelsäure stark an. Die neue Säure scheidet sich in weissen, krystallinischen Flocken aus, die abfiltrirt und aus kochendem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden. Im Filtrat von der ausgefällten Säure findet sich die weiter unten zu beschreibende Diphenylpiperidincarbonsäure. Die Diphenylpyridincarbonsäure ist leicht löslich in ätzendem und kohlensaurem Alkali sowie in concentrirten Mineralsäuren. Die Lösungen in Salzsäure oder Schwefelsäure scheiden beim Verdünnen mit Wasser die freie Säure in feinen, weissen Nadelchen ab, dagegen wird die salpetersaure Lösung durch Wasser nicht zersetzt, wohl aber beim Eindampfen.

Die Säure ist sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, etwas leichter in kochendem Alkohol oder Eisessig. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in weissen Nadeln, aus Eisessig in kurzen, dicken Prismen ab, die unzersetzt sublimiren und bei  $275^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden				Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
	I	II	III	IV	
C	78.98	78.74	78.99	—	78.55 pCt.
H	4.84	4.84	4.99	—	4.72 ,
N	—	—	—	5.19	5.09 ,

Durch salpetrige Säure und Acetylchlorid wird die Substanz nicht verändert. Besonders hervorzuheben ist ihre grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und von Chromsäure in Eisessiglösung wird sie selbst bei langem Kochen kaum angegriffen. Daher scheiterten bis jetzt alle Versuche, die Säure in eine Pyridintricarbonsäure überzuführen.

Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende, besonders bei Anwendung von Diphenacylmalonsäure. In diesem Falle entsteht neben dem Pyridinderivat nur noch Diphenylpiperidincarbonsäure, während

die Bildung amorpher, basischer Nebenproducte fast ganz zurücktritt. Vermuthlich entsteht aus der Diphenacylmalonsäure unter dem Einfluss des alkoholischen Ammoniaks zuerst das Ammonsalz einer Diphenyldihydropyridindicarbonsäure, das bei höherer Temperatur unter Abspaltung je eines Moleküls Kohlensäure und Ammoniak in das schon beschriebene Salz der Monocarbonsäure übergeht.

Das Ammonsalz der Diphenylpyridincarbonsäure konnte nicht in festem Zustande erhalten werden. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung tritt vollständige Dissociation ein. Die freie Säure hinterbleibt in weissen, krystallinischen Krusten. Das Kaliumsalz scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Kalilauge ölig ab, erstarrt aber nach einiger Zeit krystallinisch. Das Natriumsalz verhält sich gegen concentrirte Natronlauge wie das Kalisalz. Es krystallisiert in langgestreckten, glänzenden, in Alkohol und Wasser leicht löslichen Blättern.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammonsalzes als weisser, schwerer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus, der in heissem Wasser etwas löslich ist.

Gefunden	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N O <sub>2</sub> Ag
Ag 27.87	28.27 pCt.

In der neutralen Lösung des Ammonsalzes erzeugen Baryumchlorid, Calciumchlorid und Zinksulfat weisse, flockige Niederschläge, mit Kupfersulfat wurde eine hellgrüne, mit Eisenvitriol eine schmutzig gelbe, mit Kobaltsulfat eine rosenrothe Fällung erhalten.

Das salzaure Salz der Diphenylpyridincarbonsäure scheidet sich in krystallinischen Flocken ab, wenn man in eine ätherische Lösung der Säure trockene, gasförmige Salzsäure einleitet. Es ist ausserordentlich unbeständig.

Das Chromat stellt einen dunkelrothen, anscheinend amorphen Niederschlag dar, der durch Wasser zerlegt wird.

Fügt man zu einer mässig concentrirten Lösung des Pyridinderivates in Salzsäure Goldchlorid, so fällt das Golddoppelsalz als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löst und sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt. Durch heisses Wasser oder Alkohol zerfällt das Salz schnell in seine Componenten. Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden.

#### *αα'-Diphenylpiperidin-γ-carbonsäure.*

Dieselbe findet sich, wie schon erwähnt, im Filtrat von der mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällten Diphenylpyridincarbonsäure. Die Flüssigkeit wird mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und dann tropfenweise verdünnte Essigsäure zugegeben, so lange noch ein

Niederschlag erfolgt. Die Säure scheidet sich in weissen, krystallinischen Flocken aus, die abfiltrirt, getrocknet und mit wenig Chloroform oder Alkohol ausgekocht werden. Hierdurch entfernt man die beigemengten amorphen Nebenproducte zum grössten Theil. Den Rückstand löst man in mässig verdünnter heißer Essigsäure und erhitzt die Lösung unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der freien Säure in weissen, krystallinischen Krusten. Durch einmalige Wiederholung dieses Verfahrens erhält man die Säure vollkommen rein in kleinen, weissen, bei langsamem Eindunsten ziemlich gut ausgebildeten Krystallen, die sich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast gar nicht lösen, leicht dagegen in freiem und kohlensaurem Alkali, verdünnten Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure. Aus ihren sauren Lösungen wird die Verbindung durch Zusatz von Wasser nicht gefällt, sie unterscheidet sich dadurch scharf von dem Pyridinderivat, das in verdünnten Säuren, Salpetersäure ausgenommen, (s. o.) unlöslich ist.

Die Salze des neuen Körpers mit flüchtigen Säuren erleiden beim Eindampfen der wässerigen Lösungen vollkommene Dissociation.

Die Säure sublimirt unzersetzt und schmilzt bei 339°.

	Gefunden		Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	77.08	76.51	76.87 pCt.
H	6.73	6.68	6.76 >

Das Kalium- und Natriumsalz werden aus wässriger Lösung durch überschüssiges, concentrirtes Alkali als Oele abgeschieden, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren.

In einer neutralen Lösung des Ammonsalzes erzeugt Calciumchlorid nur eine schwache Trübung, Baryumchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, Silbernitrat eine schwere, weisse, ziemlich lichtempfindliche Fällung.

### Diphenylnitrosopiperidincarbonsäure, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N . NO . (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> . CO<sub>2</sub>H.

Eine Lösung der Diphenylpiperidincarbonsäure in verdünnter Salzsäure giebt auf Zusatz von Natriumnitrit im Ueberschuss nach einigem Stehen eine Ausscheidung von schwach gelblich gefärbten, glänzenden Nadelchen der neuen Nitrosoverbindung. Dieselbe löst sich in Alkalien und wird durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert ausgefällt. Die Säure ist ferner leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, sie sublimirt zum grössten Theil unzersetzt und schmilzt bei 159°.

Gefunden	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
N 9.34	9.03 pCt.

Die Alkalosalze scheiden sich aus concentrirten alkalischen Lösungen ölig ab.

### $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin

wurde erhalten durch Erhitzen des Calciumsalzes der Diphenylpyridincarbonsäure mit überschüssigem, gebranntem Kalk (1 Theil Salz auf 4—5 Theile Calciumoxyd). Bei sehr hoher Temperatur destillirt das Diphenylpyridin als braunes Oel über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Rohproduct, in verdünnter Salzsäure gelöst und filtrirt, wurde mit Alkali versetzt, worauf sich die Base in weissen, verfilzten Nadeln ausschied, die sich leicht in Mineralsäuren und den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Substanz in mehrere Centimeter langen, glänzenden Nadeln oder Spiessen vom Schmelzpunkt 81—82°. Die Base destillirt unzerstet bei hoher Temperatur.

Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N
C 88.17	88.31 pCt.
H 5.72	5.62 >

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Dampft man eine Lösung der Base in verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockniss ein, so bemerkt man eine fast vollständige Dissociation des Salzes. Es zeigt sich hier deutlich der die basischen Eigenschaften des Pyridins abschwächende Einfluss der beiden Phenylgruppen<sup>1)</sup>), im Gegensatz zu den Alkylpyridinen, deren Salze beständig sind.

Platindoppelsalz, (C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Man erhält dasselbe am besten, indem man zu einer Lösung des Diphenylpyridins in möglichst wenig concentrirter Salzsäure eine ebenfalls stark concentrirte Platinchloridlösung giebt, die Flüssigkeit mit dem 4—5fachen Volumen absoluten Alkohols mischt und Aether bis zur beginnenden Trübung zufügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Doppelsalz in langen, glänzenden, orange gefärbten, zu Drusen vereinigten Nadeln aus, die Krystallalkohol enthalten, an der Luft verwittern und getrocknet bei 205° schmelzen.

Gefunden	Ber. für C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt
Pt 22.13	22.36 pCt.

Das Golddoppelsalz, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N · HCl · AuCl<sub>3</sub>, fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine salzaure Lösung der

<sup>1)</sup> Victor Meyer, diese Berichte XX, 534.

Base mit Goldchlorid versetzt wird. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 201—202°, die sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen.

Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> NAuCl <sub>4</sub>
Au 34.11	34.46 pCt.

Das Jodmethylat, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<<sup>J</sup>CH<sub>3</sub>, entsteht durch ungefähr 12 stündiges Erhitzen der Base mit Jodomethyl und etwas Methylalkohol im Einschlusserohr auf 100°. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich der grösste Theil der Verbindung in Krystallen abgeschieden, die durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser und krystallisiert daraus in grossen, weissen, gefiederten Nadeln vom Schmelzpunkt 203°. Durch Natronlauge wird die Substanz nicht verändert.

Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> NJ
J 33.89	34.05 pCt.

#### α-α'-Diphenylpiperidin.

Diphenylpyridin wurde nach der Methode von Ladenburg in alkoholischer Lösung mit dem 7—8fachen der theoretischen Menge Natrium reducirt. Nach Zusatz von Wasser zur Reactionsmasse und Ansäuern mit Salzsäure erhitzt man die Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade, wobei sich ein fester krystallisirter Körper als Nebenproduct ausschied. Es wird davon abfiltrirt und das Filtrat stark alkalisch gemacht.

Das Diphenylpiperidin geht beim Ausschütteln mit Aether in denselben über. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die neue Base als Oel. Dasselbe wurde in Salzsäure gelöst und durch Filtration von geringen Mengen einer nicht basischen, dickflüssigen Masse getrennt. Die freie Base erhielten wir durch Zerlegung des salzauren Salzes mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether, nach dem Verdunsten des letzteren, als gelblich gefärbtes, dickes Oel von schwach basischem Geruch in reinem Zustande. Es verflüchtigt sich schon in erheblicher Menge unter seinem Siedepunkte, destillirt aber erst bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung.

Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N
C 85.71	86.07 pCt.
H 8.33	8.02 >

Das salzaure Diphenylpiperidin ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in schönen weissen Nadeln. Die stärkere Basicität der Piperidinderivate den entsprechenden Pyridinen gegenüber tritt auch in diesem Falle deutlich zu Tage.

Goldchlorid und Platinchlorid erzeugen in der wässrigen Lösung des Salzes gelbe, ölig ausfallende, aber bald erstarrende Doppelsalze.

Die Nitrosoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer sauren Lösung der Base als weisse, halbfeste Masse aus, die wir nicht zum Krystallisiren bringen konnten.

Die Ausbeute an Diphenylpiperidin ist eine schwankende, indem sich manchmal das schon erwähnte, krystallisirende Nebenproduct in beträchtlicher Menge bildet. Dieser Körper krystallisiert aus Alkohol, in dem er ziemlich leicht löslich ist, in feinen Nadeln, welche, obwohl Stickstoff enthaltend, keine basischen Eigenschaften zeigen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 310°. Wir haben diese Substanz vorläufig nicht eingehender untersucht.

#### 575. Ernst Beckmann: Zur Kenntniß der Isonitrosoverbindungen IV.

(Eingegangen am 13. October.)

##### Iso benzaldoxim.

Wenn man Benzaldoxim mit Eisschwefelsäure zusammenbringt und die eben verflüssigte noch klare Mischung auf Eis giesst, so scheidet sich, wie bereits mitgetheilt<sup>1)</sup>, ein fester weisser Körper ab.

In demselben liegt nicht das vermutete Benzamid sondern ein neues Isomeres des Benzaldoxims vor.

Wiederholte Darstellungen haben gezeigt, dass statt der festen Substanz leicht ölige Abscheidungen resultiren, wenn man nicht gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Das verwendete Benzaldoxim muss in Alkalilauge vollkommen löslich sein. Eventuell lässt es sich dadurch reinigen, dass man seine Auflösung in Natronlauge wiederholt mit Aether schüttelt, sodann mit Kohlensäure behandelt und das Oxim mit Aether extrahirt. Auf völlige Wiederentfernung des Aethers ist besonders zu achten. — Sodann muss man nach dem Ausgiessen auf Eis die entstehende Abscheidung dem Einfluss der sauren wässrigen Flüssigkeit möglichst bald entziehen. Am besten wird sofort mit Aether aufgenommen und aus diesem der Rest der Säure durch Schütteln mit Sodalösung entfernt.

Nach richtigem Operiren liefert die ätherische Lösung beim Abdunsten einen fast vollkommen aus Krystallnadeln bestehenden Rück-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1509.