

Wir möchten zum Schlusse noch darauf hinweisen, dass unter den Platinmetallen ausser bei dem Platin auch noch bei dem Palladium eine Beziehung zu dem Kohlenoxyd bekannt ist. Die salzaure Lösung des Palladiumchlorürs besitzt nämlich die Eigenschaft (nach Cl. Winkler¹⁾ besonders bei Gegenwart von Kupferchlorür) Kohlenoxyd unter Abscheidung metallischen Palladiums zu Kohlensäure zu oxydiren. Der Vorgang erinnert sehr an die Zersetzung der salzauren Kohlenoxydplatinchloridlösung durch Wasser; er wird verständlich, wenn man annimmt, dass auch das Palladiumchlorür ein kohlenoxydhaltiges, mit Wasser sehr leicht zersetzbare Zwischenproduct zu bilden vermag.

Auch die Verbindung des Kupferchlorürs mit Kohlenoxyd gehört in diese Betrachtung. Wie Cl. Winkler²⁾ und H. Drehschmidt³⁾ beobachtet haben, erfolgt auch hier bisweilen, namentlich in ammoniakalischer Lösung, sowie auf Zusatz von Alkali, Abscheidung von Metall unter Bildung von Kohlensäure; es ist noch nicht gelungen, das Kohlenoxyd-Kupferchlorür in kohlenoxydhaltige Derivate überzuführen, ebensowenig wie man bisher vermocht hat, das Kohlenoxydplatinchlorid gleich dem Kohlenoxydkupferchlorür auf nassem Wege darzustellen.

Charlottenburg, den 10. Juli 1891.

386. **Wolter Aschan:** Ueber einige Derivate der Homopiperidinsäure. (II.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCXXXI.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der unter demselben Titel erschienenen Mittheilung⁴⁾. Ich habe die dort beschriebenen Alkylpiperidone etwas genauer untersucht, das noch unbekannte β -Methylpiperidon dargestellt und schliesslich die γ -Amidobuttersäure, welche zum Pyrrolidon führt, auf dem analogen synthetischen Wege gewonnen.

¹⁾ Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXVIII, 273.

²⁾ Cl. Winkler, Industriegase I, 91.

³⁾ H. Drehschmidt, Diese Berichte XX, 2754.

⁴⁾ W. Aschan, Diese Berichte XXIII, 3692.

IV. γ -Brompropylphthalimid und Natriummethylmalonester.

3.70 g Natrium werden in der 10fachen Menge absoluten Alkohols mit 28 g Methylmalonester¹⁾ bis zur vollkommenen Lösung erwärmt und heiss mit 40 g (1 Mol.) γ -Brompropylphthalimid versetzt. Nach 4 stündigem Kochen am Rückflusskühler giesst man den Kolbeninhalt in eine Schale und verjagt auf einem Wasserbade den Alkohol. Dem Rückstand wird Wasser beigemischt, wobei ein dickflüssiges, schweres, hellgelbes Oel zurückbleibt; letzteres nimmt man mit Aether auf. Während des Stehens scheidet sich aus der ätherischen Flüssigkeit eine gewisse Menge Trimethylendiphtalimid allmählich ab. Nachdem der Aether verjagt ist, wird durch Wasserdampf der überschüssige Methylmalonester abgeblasen. Im Kolben verbleibt ein schweres Oel (A), welches man abhebt oder mit Aether auszieht.

Es besteht, wie die unten mitgetheilte Spaltung lehrt, aus dem erwarteten γ -Phtalimidopropylmethylmalonester, $C_8H_4O_2 : N \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$; von einer Analyse desselben wurde Abstand genommen, weil das Oel keine Garantie der völligen Reinheit bot und weder durch Ueberführung in den festen Zustand, noch durch Destillation gereinigt werden konnte. Zur Spaltung des neuen Esters wurden 10g des Oels (A) mit 50ccm Salzsäure ($d = 1.13$) 4 Stunden lang auf 170—175° erhitzt, wobei sich dieselben Erscheinungen beobachteten liessen, wie sie bei der analogen Behandlung der entsprechenden Aethylverbindung²⁾ beschrieben worden sind; die Aufarbeitung des Reactionsproduktes geschah ebenfalls in der l. c. geschilderten Weise. Die von Phtalsäure, Salzsäure und schliesslich vom gelösten Silber befreite Flüssigkeit liefert eingedampft gelbe, nicht hygrokopische Krystallkrusten, die man in ihrer doppelten Menge Wasser löst. Die Lösung wird mit absolutem Alkohol und dann mit Aether bis zur beginnenden Färbung gemischt. Bald daran sondert sich ein Oel ab; es erstarrt über Nacht zu einer faserigen Krystallmasse, die durch Befeuchten mit absolutem Alkohol in ein weisses Krystallpulver übergeht. Dieses wird auf Thon getrocknet und in 90 procentigem kochendem Alkohol gelöst, worauf sich über Nacht im Vacuum Krystalle absetzen. Aus den Analysen:

	Ber. für $C_8H_{13}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	54.97	54.70	— pCt.
H	9.92	10.00	— »
N	10.69	—	10.95 »

geht hervor, dass die neue Verbindung

¹⁾ Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 146, 202.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3693.

α-Methylhomopiperidinsäure,
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$,

ist. Die Säure tritt in kleinen, flachen, wasserhellen Prismen oder Blättchen auf, schmilzt bei $168-170^\circ$ unter Aufschäumen und Wasserabgabe. Bei sehr langsamem Erhitzen schmilzt sie schon bei 157° . Sie ist sehr leicht in Wasser, dagegen in absolutem Alkohol und Aether nicht löslich; ihre Lösung ist neutral gegen Lackmus und besitzt reinen, süßen Geschmack.

Die Salze der *α*-Methylhomopiperidinsäure sowohl mit Basen als mit Mineralsäuren sind äusserst leicht löslich und krystallisiren daher nur schwierig.

Die Lösung der Säure giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, in Säuren und warmem Wasser leicht löslichen Niederschlag, wird durch Bleinitrat nicht gefällt und löst Silberoxyd aber kein Kupferoxyd auf; das Silbersalz ist krystallinisch und leicht zersetzlich.

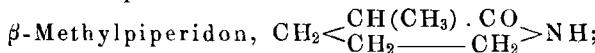
Das Chloroaurat ist sehr leicht löslich und hygroskopisch. Das Chloroplatinat, $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, wird erhalten, indem man eine alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt; es bildet dünne, glänzende Blätter, die sich bei 190° schäumend zersetzen und sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen. Bei 100° getrocknet ergab es:

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt 28.91	28.89 pCt.

α-Methylhomopiperidinsäure schmilzt, wie bereits angegeben, unter Wasserabgabe. Erhitzt man die Säure auf 185° , so lange, als noch unter Schäumen Wasser abdestillirt, und erwärmt dann die völlig klare, im Kölbchen verbliebene braune Flüssigkeit stärker, so geht bei 249 bis 250° ein farbloses Oel über, welches sofort zu einer festen, weissen Krystallmasse erstarrt. Die Analysen derselben gaben folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$	Gefunden	
	I.	II.
C 63.72	63.56	— pCt.
H 9.735	9.88	— »
N 12.39	—	12.53 »

Der neue Körper ist somit



es schmilzt bei $53.5-55^\circ$ und besitzt besonders beim Erwärmen einen betäubenden, an Couuin erinnernden Geruch. Ferner ist es hygroskopisch, wird aber im Exsiccator über Schwefelsäure leicht wieder wasserfrei. Es ist leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, kaltes Ligroin ausgenommen, und kann daher aus warmem Ligroin umkrystallisiert werden, wobei es in ziemlich kleinen, aber

wohl ausgebildeten, wasserhellen Würfeln anschiesst. Kaliumwismuthjodid giebt in einer salzauren Lösung von β -Methylpiperidon einen rothen Niederschlag. Wird β -Methylpiperidon in entwässertem Aether gelöst und getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, so scheidet sich ein krystallinisches, äusserst hygroskopisches Chlorhydrat aus.

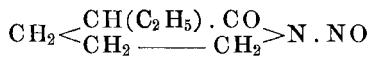
II. Verhalten des β -Aethyl-, β -Propyl- und β -Benzyl-piperidons.

1) β -Aethylpiperidon. In der ersten Mittheilung habe ich gezeigt, dass das β -Benzylpiperidon durch auf einander folgende Behandlung mit Salpetrigsäure und mit Natronlauge einen stickstoffreien Körper, anscheinend β -Benzyl- δ -valerolacton giebt. Ich habe nunmehr einen ähnlichen Versuch mit der entsprechenden Aethylverbindung angestellt.

β -Aethylpiperidon wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und zu der schwach erwärmten Flüssigkeit Kaliumnitritlösung hinzugefügt. Bald scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches man mit Benzol auszieht. Nach Verjagen des Benzols bleibt ein nicht erstarrendes Oel (A) zurück, welches die Liebermann'sche Reaction zeigt; es erleidet schon bei Zimmertemperatur eine Zersetzung, denn es entwickeln sich stetig Gasbläschen und der anfangs geruchlose Körper nimmt angenehmen Geruch an. Die grosse Zersetzungsfähigkeit des Körpers legte es nahe, seine Zerlegung nicht durch Alkali, sondern lediglich durch Wärmezufuhr zu versuchen. Zu dem Ende wurde er bis auf 115—117° erwärmt, so lange noch Gasentwicklung stattfand; die im Kölbchen verbliebene Flüssigkeit färbte sich allmählich braun und bei stärkerem Erhitzen destillirte gegen 240° ein farbloses Oel von angenehmem Pfefferminzgeruche, welches neutrale Reaction gegen Lackmus zeigte und stickstofffrei war. Da die Menge des verfügbaren Materials indess zu klein war zur Bestimmung des Siedepunktes, so wurde das Destillat selbst nicht analysirt; ich versuchte vielmehr, aus dem vermeintlichen Lacton Salze darzustellen, von denen aber nur das Silbersalz bis jetzt in geeignetem Zustande erhalten werden konnte. Das Oel ist nämlich neutral, giebt aber, wenn man es in kochendem Wasser löst, eine saure Lösung. Wird diese Lösung mit Baryt neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein weisses Krystallpulver aus, dessen Analyse ergab:

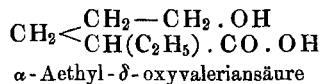
Ber. für $C_7H_{13}O_3Ag$ Gefunden
 Ag 42.69 42.84 pCt.

Hiernach kann man annehmen, dass die Nitrosoverbindung



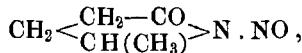
in $\text{CH}_2\text{---}^{\text{C}\text{H}_2}\text{---}^{\text{C}\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{---CO}}\text{---}\text{CH}_2\text{---O} + \text{N}_2$
 $\alpha\text{-Aethyl-}\delta\text{-valerolacton}$

zerfallen und letzteres durch Wasseraufnahme in



übergegangen ist.

Ich erinnere an dieser Stelle an das von J. Tafel¹⁾ aus dem 5-Methylpyrrolidon mit Natriumnitrit und verdünnter Salzsäure bereitete Nitrosamin,



welches ebenfalls als ein gelbes unbeständiges Öl auftritt, durch Reduktionsmittel in das Anhydrid (5-Methylpyrrolidon) zurückgeht und durch Alkalien unter rapider Stickstoffentwicklung das Salz der γ -Oxyvaleriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, giebt.

2) *Propylpiperidon*. — Das durch Destillation aus α -Propylhomopiperidinsäure erhaltene β -Propylpiperidon wird 1) durch Kochen mit Salzsäure allmählich wieder in die entsprechende Säure zurückverwandelt; 2) giebt es mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumnitrit ein gelbes Öl, das die Liebermann'sche Reaction zeigt und anscheinend das entsprechende Nitrosamin darstellt.

3) *Benzylpiperidon*. Zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt es sich, die α -Benzylhomopiperidinsäure nicht, wie früher angegeben worden ist, zu destilliren, sondern nur bis auf 210—215° zu erhitzen, bis kein Wasser mehr entweicht, dann den Rückstand in kochendem Wasser zu lösen, die heiss filtrirte Lösung allmählich abzukühlen und eventuell mit Thierkohle zu entfärben; ferner ist es vortheilhaft, nicht mehr als 10 bis 12 g Säure auf einmal in Arbeit zu nehmen, weil die Hitze sich sonst nicht gleichmässig durch die ganze Masse vertheilt.

Wird β -Benzylpiperidon mit concentrirter Salzsäure gekocht, so geht es allmählich in α -Benzylhomopiperidinsäure zurück.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass Nitroso- β -benzylpiperidon durch Erhitzen (gegen 100°) eine Zersetzung erleidet. Ich habe gefunden, dass sie in demselben Sinne verläuft, wie die Zersetzung mit Natron; beim Erhitzen der Nitrosoverbindung wurde nämlich unter Benutzung des Schiff'schen Nitrometers

gefunden		Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
N_2	12.56	12.83 pCt.

Dasselbe Verhalten zeigt, wie oben angeführt, die Aethylverbindung.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1864.

Wird die Hitze schnell gesteigert, so erfolgt die Zersetzung der Benzylnitrosoverbindung mit explosionsartiger Heftigkeit; die geschmolzene Masse schäumt auf und eine Wolke des süßlich riechenden Lactons wird aus dem Apparate hinausgeschleudert. Gleichzeitig werden minimale Mengen des Nitrosamins in das Benzylpiperidon zurückverwandelt. Das aus der Nitrosoverbindung erhältliche Benzylvalerolacton löst sich, analog der oben beschriebenen Aethylverbindung in kochendem Wasser mit saurer Reaction; neutralisiert man diese Lösung mit Baryt und fügt Silbernitrat hinzu, so fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher der Analyse zufolge

Ber. für $C_{12}H_{15}O_3Ag$	Gefunden
Ag 34.29	34.15 pCt.

das Silbersalz der erwarteten Benzyl- δ -oxyvaleriansäure, $HO \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(C_7H_7) \cdot CO_2Ag$, darstellt.

Zum Vergleich wurde die α -Benzylhomopiperidinsäure durch Behandlung mit Salpetrigsäure in die Oxysäure verwandelt; man erhielt dabei eine mit Aether extrahirbare, ölige Mischung der Oxysäure und ihres Lactons, aus welcher das Silbersalz bereitet wurde:

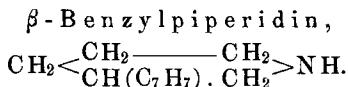
Ber. für $C_{12}H_{15}O_3Ag$	Gefunden
Ag 34.29	34.22 pCt.

Reduction des β -Benzylpiperidons. 5 g β -Benzylpiperidon in 100 g Amylalkohol werden im Kölbchen am Rückflusskühler in der Siedehitze allmählich mit 3 g Natrium gekocht. Nach dem Erkalten übersättigt man den Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure und schüttelt den abgehobenen Amylalkohol einige Mal tüchtig mit Salzsäure durch. Durch die salzauren Auszüge wird Wasserdampf geblasen, um gelösten Amylalkohol zu entfernen; dann macht man sie alkalisch und treibt die Base mit Wasserdampf ab. Das Destillat wird in Salzsäure aufgefangen und dann auf dem Wasserbade, später im Vacuum eingedampft, wobei geringe Mengen eines farblosen, etwas krystallinischen Chlorhydrates zurückbleiben.

Das Chlorhydrat giebt: 1) mit Goldchlorid ein Chlороaurat in kleinen, citronengelben Individuen, die an der Luft getrocknet ein lockeres, gelbes Pulver darstellen und im Capillarrohr bei 138 bis 140° ohne scheinbare Zersetzung schmelzen; dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether; 2) mit Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, welches als ockerbraunes Krystallpulver auftritt. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
	für $(C_{12}H_{18}N)_2PtCl_6$	I.	II.	III.
C	37.945	37.76	—	— pCt.
H	4.74	4.72	—	— »
N	3.69	—	3.77	— »
Pt	25.56	—	—	25.48 »

Die neue Base besteht also aus



Die freie Base ist ein in Wasser schwerlösliches Oel von piperidinähnlichem Geruche; angesichts der schlechten Ausbeute musste ihre Analyse unterbleiben. Allem Anschein nach ist β -Benzylpiperidin ein sehr hochsiedender Körper, da es bei der oben erwähnten Destillation nur sehr langsam übergeht.

VI. β -Bromäthylphthalimid und Natriummalonester.

Die Piperidinsäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist bereits auf verschiedene Weise dargestellt worden. C. Schotten¹⁾ hat sie aus dem Methyl- resp. Aethylurethan des Piperidins durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure und darauf folgender Spaltung mit Salzsäure erhalten, S. Gabriel²⁾ hat sie durch Verseifung von γ -Cyanpropylphthalimid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} > N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, gewonnen und ihre Identität mit Piperidinsäure erwiesen. Da sich nun die Homopiperidinsäure (δ -Amidovaleriansäure) sowie ihre α -Alkylderivate aus γ -Brompropylphthalimid und Natriummalonester resp. Natriumalkylmalonester haben gewinnen lassen, so habe ich versucht, ob man vom Bromäthylphthalimid ausgehend zur Piperidinsäure gelangen kann.

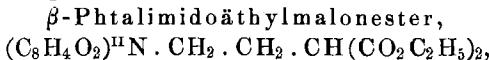
1.2 g Natrium werden in 12 ccm absolutem Alkohol gelöst. Zu dem entstandenen Brei fügt man 10 g Malonester und vermischt die klare Lösung mit 10 g β -Bromäthylphthalimid. Nach etwa 4 stündigem Kochen am Rückflusskühler werden der Alkohol und unveränderter Malonester mit Wasserdampf abgeblasen und das verbleibende dickflüssige, schwere Oel mit Aether ausgezogen. Der nach dem Verjagen des Aethers verbliebene Rückstand erstarrt erst nach mehreren Wochen zu dünnen Blättchen, welche man zur Reinigung mit 20—30 Theilen Ligroin wiederholt auskocht; die abgegossene Lösung scheidet beim Stehen in der Kälte Krystalle ab, deren Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 643.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3337; XXIII, 1772.

Ber. für C ₁₇ H ₁₉ NO ₆		Gefunden	
		I.	II.
C	61.26	60.99	— pCt.
H	5.71	5.86	— »
N	4.20	—	4.44 »

Demnach liegt



vor. Er tritt in farblosen Blättchen oder flachen Prismen auf, schmilzt bei 42—44° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Spaltung von β -Phtalimidoäthylmalonester mit concentrirter Salzsäure. 8 g des Esters werden mit 40 g Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.13 im Rohr auf 170—180° 3 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Digestionsrohres entweicht Chloräthyl und Kohlensäure, wobei der flüssige Rohrinhalt erstarrt. Die Phtalsäure wird abfiltrirt. Die Filtrate lassen, eingedampft, einen Syrup zurück, welcher beim Erkalten zu einer hygroskopischen Krystallmasse erstarrt und ein leicht lösliches Chlorhydrat darstellt. Um nachzuweisen, dass das salzsaure Salz der γ -Amidobuttersäure vorlag, wurde die Säure in der früher¹⁾ beschriebenen Weise isolirt. Ihre Analyse ergab:

Ber. für C ₄ H ₉ NO ₂		Gefunden
N	13.59	13.85 pCt.

Sie zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 184° (uncorr.) und zerfiel bei der Destillation in Pyrrolidon und Wasser; somit ist die erwartete δ -Amidosäure entstanden.

387. J. W. Brühl: Ueber das Pyron.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Das Pyron, die Muttersubstanz der Chelidon- und Xanthochelidonsäure, der Koman- und Mekonsäure und anderer Verbindungen hat durch die kürzlich von L. Claisen²⁾ bewirkte Synthese der Xanthochelidonsäure und der Chelidonsäure ein erneutes Interesse gewonnen. Durch diese einfache und glatte Synthese haben zugleich die von Lieben und Haitinger³⁾ aufgestellten Constitutionsformeln für die

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte XXIII, 1770.

²⁾ L. Claisen, diese Berichte XXIV, 111.

³⁾ Lieben und Haitinger, a. a. O. XVI, 1259; Monatsh. f. Chem., 4, 273, 339, 5, 339, 6, 279.