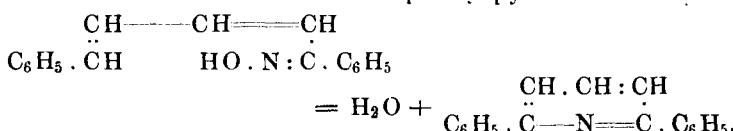


132. C. Paal: Ueber  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin- und -piperidin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 19. März.)

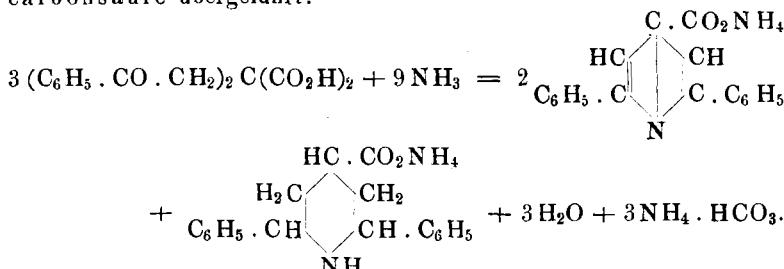
Durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Acetophenon erhielt kürzlich M. Scholtz<sup>1)</sup> das Cinnamylacetophenon, dessen Oxim bei der trocknen Destillation  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin lieferte:



Ein Diphenylpyridin, dem nach seiner Bildungsweise die gleiche Constitution zugeschrieben werden musste, wurde schon vor neun Jahren von Paal und Strasser<sup>2)</sup> aus Diphenacylmalon- und essigsäure und einige Jahre später von Doeblin und Kuntze<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Phenylnaphtocinchoninsäure dargestellt.

Die drei nach verschiedenen Methoden erhaltenen Pyridinderivate zeigen gleiches Aussehen und gleichen Schmelzpunkt, dagegen stehen die Angaben von Paal und Strasser über Löslichkeit und Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes ihrer Base nicht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, welche M. Scholtz bei Darstellung dieses Doppelsalzes aus dem von ihm gewonnenen Diphenylpyridin machte.

Zur Aufklärung dieser Unterschiede habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. C. Demeler  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin nach meinen und Strasser's Angaben neuerdings dargestellt. (Von dem ursprünglichen, vor 9 Jahren erhaltenen Präparat war leider nichts mehr vorhanden.) Diphenacylmalonsäure wurde in geschlossenen Röhren durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $120^{\circ}$  in ein Gemenge von  $\frac{2}{3}$  Diphenylpyridincarbonsäure und  $\frac{1}{3}$  Diphenylpiperidincarbonsäure übergeführt:



Der in stark verdünnter Natronlauge aufgenommene Röhreninhalt wurde nach Verflüchtigung des Ammoniaks und Alkohols mit ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1726. <sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2756.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **249**, 121; **252**, 349.

dünnter Schwefelsäure stark angesäuert, wobei nur das Pyridinderivat ausfällt, während die stärker basische Piperidincarbonsäure als Sulfat gelöst bleibt. Während Strasser und ich früher das Calciumsalz der Diphenylpyridincarbonsäure mit gewöhnlichem, gebranntem Kalk gemischt der trocknen Destillation unterwarfen und so ein unreines Rohproduct erhielten, das erst durch Behandlung mit Salzsäure und mehrmaliges Umkristallisiren fast farblose, bei 81—82° schmelzende Nadeln lieferte, wandten wir jetzt feinkörnigen, gebrannten Marmor an, wie er zu Halogenbestimmungen gebraucht wird. Auf diese Weise bekamen Hr. Demeler und ich das Diphenylpyridin in fast quantitativer Ausbeute als nur ganz schwach gelblich gefärbtes Destillat, das sogleich krystallinisch erstarrte. Es löste sich klar in mässig verdünnter Salzsäure und gab auf Zusatz von Platinchlorid nur eine geringfügige Ausscheidung des orange gefärbten Platinsalzes. Die Hauptmenge desselben schied sich erst mit zunehmender Concentration der Lösung ab. Das auskrystallisierte Platindoppelsalz erwies sich in Wasser schwerlöslich.

Ein zweiter Versuch wurde mit dem aus Alkohol umkristallisierten bei 81—82° schmelzenden Diphenylpyridin angestellt. Als die in verdünnter Salzsäure gelöste Substanz mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel sogleich ein gelber, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge aus, der durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in Form orangeroter, kurzer, derber Nadeln erhalten wurde. Das rohe Diphenylpyridin enthält demnach geringe Verunreinigungen, welche der raschen Abscheidung des Platinsalzes hindernd im Wege stehen.

Das von Strasser und mir seinerzeit dargestellte Präparat, welches als Rohproduct in weit weniger reinem Zustande gewonnen wurde, enthielt diese Beimengung offenbar auch noch nach dem Umkristallisiren und gab so Veranlassung, die Darstellung des Platindoppelsalzes in alkoholischer Lösung vorzunehmen und seine Abscheidung mittels Aether zu bewirken (loc. cit.).

Neben dem Platinsalze wurden aus dem reinen Diphenylpyridin auch das Goldchloriddoppelsalz und das Pikrat dargestellt und diese behufs sicherer Identificirung mit den entsprechenden Salzen verglichen, welche aus Diphenylpyridin bereitet wurden, das nach dem synthetischen Verfahren von Scholtz hergestellt worden war. Sowohl die freie Base, wie auch ihre Salze erwiesen sich in jeder Hinsicht identisch mit den aus Diphenylpyridincarbonsäure dargestellten, correspondirenden Verbindungen. Die Basen schmolzen gleichzeitig bei 81—82°, die Platinsalze bei 195°, die Goldsalze bei 203—204° und die einmal aus Alkohol umkristallisierten Pikrate bei 169°. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Diphenylpyridine von Scholtz, von Paal und Strasser und jedenfalls auch von Doebner und Kuntze unter sich identisch sind.

Strasser und ich erhielten seinerzeit durch Reduction mit Natrium aus dem  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin das entsprechende Piperidinderivat in Gestalt eines gelblichen, dickflüssigen Oeles. Auch Scholtz bekam die Base nur in flüssigem Zustande (loc. cit.) Hr. Demeler und ich haben nun neuerdings die nach dem Verfahren von Paal und Strasser gewonnene Pyridinbase der Reduction mit Natrium unterworfen. Das Reductionsproduct wurde mit Aether extrahirt und hinterblieb nach dem Verflüchtigen des Lösungsmittels als farbloses, dickes Oel, welches nach kurzer Zeit durchsichtige, farblose Krystalle abschied, welche, von anhängendem Oel befreit, sich leicht in warmem Alkohol lösen und nach passender Verdünnung mit Wasser in grossen, farblosen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 69° krystallisiren. Die ölichen Anteile wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure angesäuert und mit Aether bis zur bleibenden Trübung versetzt. Das Diphenylpiperidinchlorhydrat fiel als schweres, weisses Krystallpulver aus, welches ebenso wie das von Scholz dargestellte Salz bei 298° schmolz. Aus dem Chlorhydrat stellten wir wieder die freie Base dar, welche, mit einem Krystall des festen Diphenylpiperidins geimpft, alsbald erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren schmolz die Verbindung ebenso wie die zuerst ausgeschiedene bei 69°. Auf diese Weise gelang es, das gesammte Reductionsproduct, von unvermeidlichen Verlusten abgesehen, in das krystallisierte  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpiperidin überzuführen. Eine Probe desselben wurde in Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure gelöst und Aether zugegeben. Nach kurzer Zeit begann die Krystallisation des Chlorhydrates, aber dieses schmolz nun nicht mehr bei 298°, sondern bei 315—316°. Offenbar sind es auch in diesem Falle wieder geringe Beimengungen, welche die Krystallisation der freien nicht weiter gereinigten Base erschweren und den Schmelzpunkt des salzauren Salzes herabdrücken. Durch Ueberführung der ölichen Base in das Chlorhydrat und Fällung desselben mit Aether werden die Verunreinigungen grösstentheils entfernt, denn das aus dem Salz regenerierte Diphenylpiperidin geht rasch und vollständig in den krystallinischen Zustand über.