

flockiger Körper aus. Bildet sich auf weiteren Diazobenzolzusatz kein Niederschlag mehr, so filtrirt man und trocknet den gut abgepressten Rückstand auf Thonplatten und über Schwefelsäure. Als dann nimmt man ihn mit Benzol auf und kocht mit Thierkohle. Aus dem Filtrat scheidet sich dann das hellgelbe Phenylhydrazonemesoxalsäurenitril, welches ich analog der auf die gleiche Weise erhaltenen Phenylhydrazonemesoxalsäure als ein Hydrazon bezeichne, in dünnen, vierkantigen, rechteckigen Täfelchen aus. Dieselben schmelzen unter Brannfärbung und starker Blasenentwicklung zwischen 130—144°. Das Phenylhydrazone ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, siedendem Benzol, Aether, Eisessig, Aceton, schwer in Wasser und Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_9H_6N_4$.

Procente: C 63.33, H 3.53, N 32.94.

Gef. » » 63.41, » 3.42, » 33.06.

Das Phenylhydrazonemesoxalsäurenitril ist fast unlöslich in Salzsäure, dagegen löslich in concentrirter Schwefelsäure, aus der es beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Kaliumbichromat erzeugt mit der concentrirten Schwefelsäurelösung eine dunkelblaue Färbung, die olivengrün wird und beim Verdünnen verschwindet. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Alkalien, wie auch Sodalösung, lösen das Phenylhydrazone mit röthlicher Farbe, auf Säurezusatz oder durch Kohlensäureeinleitung wird es aber wieder ausgeschieden. Wolle färbt es waschecht gelb.

213. W. Roth: Ueber β -Naphtylpiperidin und β -Naphtyl- α -pipecolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau].

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Ueber das α -Naphtylpiperidin und eine neue Methode zu seiner Darstellung ist kürzlich¹⁾ berichtet worden; nach derselben Methode versuchte ich das β -Naphtylpiperidin und das β -Naphtyl- α -pipecolin darzustellen, in beiden Fällen war die Ausbeute fast quantitativ. In Bezug auf das Theoretische verweise ich auf die vorhin citirte Arbeit über α -Naphtylpiperidin und begnüge mich damit, die angekündigten experimentellen Einzelheiten zunächst über β -Naphtylpiperidin nachzutragen.

β -Naphtylpiperidin: Im Verhältniss ihrer Molekulargewichte wurden je 8.5 g Piperidin und 14.4 g β -Naphtol in geschlossenen Röhren 4 Stunden auf 250—260 erhitzt. Das Reactions-

¹⁾ Diese Berichte 28, 3106.

product bildete eine ganz gleichmässig schwach gelblich gefärbte Krystallmasse und Wasser. Bei dem niedrigen Schmelzpunkt des β -Naphtylpiperidins konnte dieses durch einfaches Erhitzen herausgespült und durch wiederholtes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und schliesslich mit Wasser vom unangegriffenen β -Naphtol befreit werden. Darauf wurde die Base mehrmals in Aethylalkohol umkristallisiert, wobei durch geeignete Manipulationen, wie durch Umrühren und Schütteln während des Durchgiessens durch das Filter, vermieden wurde, dass sie sich oberhalb ihrer Schmelztemperatur abschied. Die Krystalle, im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, sind farblos, glänzend, färben sich jedoch bei längerem Aufbewahren an der Luft grau. Ihr Schmelzpunkt ist 56° (corr.), von Lellmann¹⁾, der aus β -Bromnaphthalin und Piperidin diese Base gefasst hatte, zu $57-58^\circ$ angegeben. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Aethylalkohol und Amylalkohol und zwar mit mehr oder weniger Fluorescenz, in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N$.

Procente: C 85.31, H 8.06, N 6.64.

Gef. » » 85.19, » 8.34, » 6.63.

Chlorhydrat: Durch Auflösen der Base in Salzsäure, worin sie leicht löslich, und durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurden farblose Krystalle erhalten, die aus Wasser umkristallisiert nach vorheriger Bräunung bei 214° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NHCl$.

Procente: Cl 14.3.

Gef. » » 14.1 14.2.

Salpetersaures Salz liess sich wegen der leichten Zersetzungskraft der erhaltenen Krystalle nicht weiter untersuchen.

Schwefelsaures Salz: Beim Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure, worin sie nicht so leicht löslich wie in Salzsäure, erstarrt sogleich das schwefelsaure Salz, das aus Wasser sich umkristallisieren lässt. Schmelzpunkt 105° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NH SO_4 + 3H_2O$.

Procente: SO_3 22.04

Gef. » » 21.86, 21.95, 22.02.

Das Platinsalz von Lellmann schon erhalten und charakterisiert als hellgelber Niederschlag von der Formel $(C_{15}H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid aus der stark salzauren Lösung der Base als dunkelgelber Niederschlag aus, bleibt frei von reducirtem Gold und schmilzt bei $131-132^\circ$.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1383. Lellmann und Büttner.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NHCIAuCl_3 + 4 H_2O$.

Procente: Au. 31.56.

Gef. » » 31.7, 31.6

Das Pikrat scheidet sich beim Versetzen der in Alkohol gelösten Base mit alkoholischer Pikrinsäure als krystallinischer, gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol, in dem er auch in der Hitze schwer löslich ist, umkrystallisiert wurde. Das Pikrat — Schmelzpunkt 188° — ist in Wasser, Ligroin unlöslich, in Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NC_6H_3(NO_3)_3OH$.

Procente: N 12.72.

Gef. » » 12.60.

Ferrocyanalkaliumlösung liefert ein in farblosen Krystallen ausfallendes Ferrocyanat, das selbst dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich kaum dunkler färbte, jedoch beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Das Quecksilbersalz wurde trotz vieler Versuche immer nur als Oel erhalten.

Kaliumbichromat bewirkt Verharzung, Chlorzink einen weissen Niederschlag.

Auch das β -Naphtylpiperidin wurde reducirt, wie die entsprechende α -Verbindung, in ganz derselben Weise — entsprechend den Bamberger'schen Versuchen — wurde eine kochende Lösung von 15 g β -Naphtylpiperidin in 180 g absolutem Amylalkohol zu 20 g Natrium hinzugegeben, das in einem langhalsigen, mit Rückflusskübler versehenen Rundkolben bis fast zum Schmelzen erhitzt war. Die Reaction wird durch Wärmezufuhr in Gang gehalten, derart, dass der Alkohol in ständigem Sieden bleibt, und nach Beenden der Reaction wird noch heiß der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, um die Bildung von festem Natriumamylat zu verhindern. Die amylalkoholische Schicht, in der sich der grössere Theil der Base befindet, wird abgehoben, mit conc. Salzsäure angesäuert und der Amylalkohol bis zur beginnenden Krystallausscheidung abdestillirt. Der Rückstand, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, wurde zur Entfernung des Amylalkohols noch wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wurde die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, in niedrigsiedendem Ligroin — Bamberger¹⁾ hatte Ligroin statt Aether empfohlen — gelöst und nach stundenlangem Einleiten von Kohlensäure, die von Spuren von Salzsäure befreit ist, von ausgeschiedenen Carbonaten der entstandenen stärkeren Base abfiltrirt. Es hinterblieb nur ein sehr geringer Rückstand, der einer Untersuchung nicht zugänglich war. In Uebereinstimmung mit den Erfahrungen Bamberger's über die

¹⁾ Diese Berichte 22, 1296.

Reduction tertiärer β -Basen waren bei der Reduction von β -Naphtylpiperidin nur Spuren von einer starken, Kohlensäure fixirenden Base entstanden. Nach Abdestilliren des Ligroins wurde die Base durch Aetzkali getrocknet und bildete ein gelbbraunes dickflüssiges Oel.

Tetrahydro- β -Naphtylpiperidin, ein klares, gelbliches Oel, das an der Luft und am Licht sich dunkler färbt, eine schwache Base ohne Wirkung auf Pflanzenfarbstoffe, an der Luft nicht rauchend, Kohlensäure nicht anziehend, von nicht starkem, aber unangenehmen Geruch. In Wasser ist diese Base unlöslich, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wirkt auf Silberlösungen reducirend, ohne physiologische Wirkung. In einer Retorte mit einem abgekürzten Kohlensäurethermometer destillirt, siedet die Base bei 749 mm Bar. bei 270—278°, d. h. die Hauptmasse bei 274—276° (corr.), bei einem Druck von 24 mm bei 190—196° (corr.).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N$.

Procente: C	83.72,	H	9.77.
Gef. »	83.95	83.45	« 10.14 9.85.

Das Chlorhydrat, durch Auflösen der Base in Salzsäure, Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Versetzen mit Aether erhalten, bildet farblose glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 210—211°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}NHCl$.

Procente: C	71.57.	H	8.75	Cl	14.11
Gef. »	71.62	H	8.72	Cl	14.18.

Ein schwefelsaures Salz konnte nicht erhalten werden, das Quecksilberdoppelsalz entstand immer in Form eines Oeles.

Platindoppelsalz entstand als hellgelber Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser, wie mit Salzsäure zersetzt. Schmelzpunkt 156—159°.

Analyse: Ber. für $(C_{15}H_{21}NHCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$.

Procente: Pt	21.77.
Gef. »	21.75, 21.88.

Goldsalz, flockiger, gelber Niederschlag, der aus concentrirter Salzsäure umkristallisiert bei 135° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}NHClAuCl_3$.

Procente: Au	35.44,
Gef. »	35.12, 35.43.

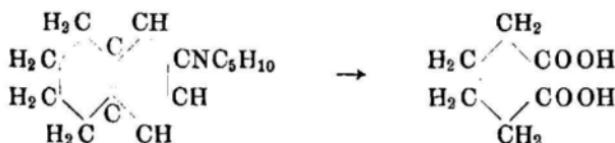
Pikrat, ebenso dargestellt, wie das Pikrat des β -Naphtylpiperidins, zeigt es dieselben Löslichkeitsverhältnisse, schmilzt jedoch bei 166°, 220° also niedriger.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}NC_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: N	12.60,
Gef. »	12.78.

Ferrocyankalium liefert ein unbeständiges, sich bald zersetzendes Ferrocyanat mit Tetrahydro- β -Naphylpiperidin.

β -Naphylpiperidin lieferte bei der Reduction als tertiäre β -Base ausschliesslich aromatisches Tetrahydro- β -naphylpiperidin d. h. die 4 bei der Reduction aufgenommenen Wasserstoffatome waren in den nicht substituirten, stickstofffreien Kern eingetreten. Aus dem Verhalten der Base konnte schon ihre aromatische Natur gefolgt werden, bewiesen wurde sie durch die Oxydation vermittelst Kaliumpermanganat. Zu diesem Zwecke wurde 1.5 g der Base in 150 ccm Wasser suspendirt und Sodalösung hinzugegeben. Hierzu wurde langsam eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat derart gegossen, dass neue Mengen erst hinzugefügt wurden, wenn das Oxydationsmittel verbraucht war. Nach Beenden der Reaction wurde vom Braunstein abfiltrirt, dieser wiederholt mit Wasser ausgekocht und die mit Salzsäure neutralisirten Filtrate eingeengt. Nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht war, um die der Oxydation entgangene Base mit Aether aufzunehmen, wurde angesäuert und nun solange mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch von der entstandenen Säure aufnahm. Da der Aether die zu isolirende Säure schwieriger löst, als Wasser, so muss die Extraction sehr oft — im vorliegenden Falle 29 mal — wiederholt werden. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein hellgelber Rückstand, welcher aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert bei 149° schmolz. Es war also bei der Oxydation normale Adipinsäure entstanden.



Ar. Tetrahydro- β -naphylpiperidin.

Adipinsäure.

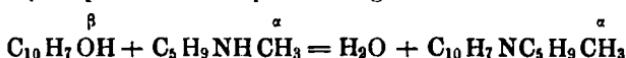
Die Identität des entstandenen Oxydationsproductes mit Adipinsäure wurde noch durch die Darstellung des so charakteristischen Kupfersalzes erwiesen. Neben Adipinsäure war, wie bei der Oxydation anderer aromatischer Hydroderivate, noch Oxalsäure entstanden, die nach dem Ausschütteln mit Aether, der nur die Adipinsäure aufnimmt, durch Ausfällen als Calciumoxalat nachgewiesen wurde.

Durch diesen Verlauf der Oxydation durch die physiologische Untersuchung seitens Hrn. Prof. Geppert — die Base zeigte keine Mydriasis — sowie durch die sonstigen Eigenschaften, schwache Basicität, Reductionsvermögen des Tetrahydro- β -naphylpiperidins, ist sein aromatischer Charakter ausser Frage gestellt.

Der Versuch, Jodmethyl mit β -Naphylpiperidin zu einer quaternären Verbindung durch mehrstündigtes Erhitzen auf dem Wasserbade zu vereinigen, führte zu keinem Resultat.

Um die Anwendbarkeit der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Methode zu prüfen, wurde versucht, α -Nitro- β -naphthylpiperidin durch Erhitzen von α -Nitro- β -naphthol, das nach Stenhouse und Groves¹⁾ aus α -Nitroso- β -Naphthol dargestellt war, mit Piperidin im Verhältniss ihrer Molekulargewichte auf etwa 110° zu gewinnen. Das Reactionsproduct — eine braune krystallinische Masse — wurde in Salzsäure gelöst, daraus durch Natronlauge gefällt und mit Aether aufgenommen. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine etwas schmierige, braune Masse, die trotz mehrerer Versuche nicht in guten Krystallen zu erhalten war. Das α -Nitro- β -naphthylpiperidin bildet, entsprechend seiner schwachen Basicität, weder ein Pikrat, noch ein Platindoppel-salz, in ätherischer Lösung zeigt es grüne Fluorescenz, während seine salzaure Lösung dunkelroth ist; sein Verhalten ist also ganz und gar ähnlich dem α -Nitro- α -naphthylpiperidin.²⁾

Auch das nächste Homologe des β -Naphthylpiperidins, das β -Naphthyl- α -pipecolin liess sich nach dieser Methode darstellen, während nach Lellmann³⁾’scher Methode am Stickstoff substituirte Derivate des α -Pipecolins nicht erhalten werden konnten. Durch vierstündiges Erhitzen von je 14.4 g β -Naphthol mit 9.9 g α -Pipecolin, das nach Bunzel³⁾ dargestellt war — entsprechend den Molekulargewichten — auf 250—260° erhielt man ein röthliches Oel, und am Auftreten von Wasser an der Oberfläche desselben sah man, dass die Reaction zwischen β -Naphthol und α -Pipecolin folgendermaassen verlaufen war:



Das Reactionsproduct wurde in Aether gelöst und zur Entfernung noch unveränderten β -Naphthols wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Hierauf wurde die Base dem Aether mit Salzsäure entzogen, dann wieder durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen über Aetzkali und Abdestilliren des Aethers hinterblieb das β -Naphthyl- α -pipecolin als röthliches Oel.

β -Naphthyl- α -pipecolin, ein schweres, gelbliches Oel, das sich an der Luft und am Lichte sehr wenig verändert, in der Kälte leicht zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Es ist in Wasser unlöslich, in Mineralsäuren und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, fast geruchlos. Unter einem Drucke von 10 mm ging die Base constant bei 186—190° über (corr.).

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}$.

Procente: C 85.33, H 8.45,

Gef. » » 85.01, 85.41, » 8.78, 8.62.

¹⁾ Ann. d. Chem. 189, 146. ²⁾ Lellmann, diese Berichte 23, 1383.

³⁾ Inaug.-Diss. Guben 1891, 39.

Chlorhydrat: Durch Auflösen der Base in Salzsäure, Ein-dampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Alkohol und Versetzen mit Aether in Form von farblosen, kleinen glänzenden Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NHCl$.

Procente: Cl 13.5.

Gef. » » 13.3.

Ein schwefelsaures Salz konnte nicht erhalten werden, ebenso kein Quecksilberdoppelsalz, das immer, wie bei den vorher beschriebenen Basen, als Oel ausfiel.

Platindoppelsalz, ein wenig charakteristischer, hellgelber Niederschlag, der sich nicht umkristallisierte. Schmelzpunkt 145°. Es ist dem entsprechenden Salz des β -Naphylpiperidins auch in seinem Krystallwassergehalt ganz analog.

Analyse: Ber. für $(C_{16}H_{19}NHCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$,

Procente: Pt 20.11.

Gef. » » 20.16, 20.15.

Goldsalz fiel aus der concentrirten salzauren Lösung der Base in Form eines anfangs klebrigen, dann fester werdenden gelben Klumpens aus, liess sich nicht umkristallisieren, es schied sich bei den Versuchen dazu immer als Oel ab.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NHCl Au Cl_3 + 9H_2O$.

Procente: An 27.04,

Gef. » » 27.01, 27.06.

Pikrat, ebenso dargestellt, wie die vorher beschriebenen Pikrate, wurde aus verhältnissmässig viel Alkohol umkristallisiert und zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie diese. Schmelzpunkt 153—154°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{19}NC_6H_3(NO_2)_3OH$.

Procente: N 12.3.

Gef. » » 12.2.

Mit Ferrocyanalkalium entsteht auch ein Ferrocyanat, ein weisser krystallinischer Niederschlag.

Mit Chlorzink bildet β -Naphyl- α -pipecolin einen etwas charakteristischeren Niederschlag als β -Naphylpiperidin.

Mit Kaliumbichromat tritt Verharzung ein.