

einwirken, ebenso wenig die Bildung von Oxydul wahrnehmen konnten, obschon wir unter den verschiedenartigsten Bedingungen dasselbe darzustellen versuchten. Die Reduction ging hierbei stets bis zu tief-schwarz gefärbtem Metall.

Bei sehr schwacher Alkalisierung wurde durch genannte Reduktionsmittel metallisches Wismuth in höchst fein vertheiltem Zustande ausgeschieden, welches das aus salzsaurer Lösung ausgeschiedene Oxychlorid prächtig blau färbt, eine Beobachtung, die wir auch bei den Bleisalzen machten.

389. Felix B. Ahrens: Synthesen in der Piperidinreihe.

(II. Abhandlung.)

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im letzten Jahrgang dieser »Berichte«¹⁾ habe ich eine Base $C_{10}H_{18}N_2$ beschrieben, welche durch Elektrolyse von Nitrosopiperidin in schwefelsaurer Lösung an der Anode entstanden war. Zur besseren Charakterisirung derselben wurde sie in den Thioharnstoff übergeführt, welcher sich beim Kochen der absolut alkoholischen Lösung der Base mit überschüssigem Phenylsenföhl nach einiger Zeit als ein gelber, in Alkohol und Wasser nahezu unlöslicher Krystallkuchen abschied. Derselbe stellte den Dithioharnstoff,



dar, welcher bei 183^0 schmolz.

$C_{24}H_{28}N_4S_2$. Ber. S 14.63. Gef. S 14.55.

Behufs Aufklärung der Constitution der Base wurde zunächst nach der Natur der beiden Stickstoffatome geforscht. Gegen Benzolsulfochlorid erwies sie sich als secundär, indem sie ein öliges, in Alkalien und Säuren unlösliches Sulfamid bildete. Schon in meiner letzten Mittheilung konnte ich eine salzsaure Monobenzoylverbindung beschreiben, die beim Zusammengiessen trockner ätherischer Lösungen der Base und Benzoylchlorid sich als weisses Pulver vom Schmp. $145-147^0$ ausschied. Schüttelt man eine wässrige Lösung der Base mit Benzoylchlorid und Alkalilauge, sorgt für vollständige Zerstörung des überschüssigen Säurechlorids, schüttelt mit Aether aus und reinigt die Aetherlösung durch Waschen mit etwas verdünnter Säure und Wasser, so erhält man nach sorgfältigem Trocknen der

¹⁾ Diese Berichte 30, 533.

Aetherlösung und Verdampfen des Aethers ein hellgelbes Harz, welches eine Monobenzoylverbindung, $C_{10}H_{17}N_2 \cdot C_7H_5O$, darstellt.

$C_{10}H_{17}N_2 \cdot C_7H_5O$. Ber. N 10.66. Gef. N 10.5.

Die Versuche, mittels Benzoësäureanhydrid aus der Base oder der Monobenzoylverbindung eine Dibenzoylverbindung darzustellen, scheiterten bezw. führten zu keinem sicheren Resultate, da die Reactionsproducte wenig erquickliche Harze bildeten. Ebenso wenig lieferte Essigsäure-Anhydrid ein sicher zu charakterisirendes Product.

Es lässt sich demnach nur die Natur des einen Stickstoffatoms zweifellos als secundär erklären.

Bei der Behandlung der Base $C_{10}H_{18}N_2$ mit Zinn und Salzsäure spaltet sich dieselbe in zwei Basen $C_5H_{11}N$. Es lag am nächsten, die Entstehung von Piperidin bei der angeführten Reduction zu erwarten; jene beiden Basen sind indessen kein Piperidin, sondern stellen zwei isomere Amine der Fettreihe dar, die sich in allen ihren Eigenschaften von einander und vom Piperidin sehr scharf unterscheiden. Die α -Base ist, ebenso wie ihre einfachen Salze mit Mineralsäuren, dickölig, die β -Base und ihre analogen Verbindungen sind fest. In diesen beiden Spaltungsbasen war die Natur der Stickstoffatome mit Sicherheit festzustellen und zwar durch ihr Verhalten gegen Benzolsulfochlorid. Wurde jede der beiden, reinen Basen mit diesem Reagens und überschüssiger Kalilauge bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs geschüttelt, so erhielt man in beiden Fällen alkaliunlösliche Sulfamide, und zwar stellte das der α -Base ein dickes Oel, das der β -Base nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne Krystalle vom Schmp. 160° dar. Beide Basen sind demnach secundär und da der Piperidinring in denselben nicht mehr vorhanden ist, so müssen sie als durch Sprengung desselben hervorgegangene secundäre Amine der Fettreihe angesprochen werden. Es fragt sich nun, an welcher Stelle des Ringes die Sprengung eingetreten und die nothwendige doppelte Bindung anzunehmen ist. Da gleichzeitig eine Wasserstoffwanderung angenommen werden muss, indem bei der Elektrolyse des Nitrosopiperidins an der Anode wenigstens ein Wasserstoff an die Stelle einer aboxydirten Stickoxydgruppe tritt, so ist jedenfalls die einfachste Annahme, dass die Ringsprengung zwischen Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom eintritt; die frei werdende Stickstoffvalenz müsste dann mit dem andern benachbarten oder einem andern Kohlenstoffatom in Bindung treten. Man gelangt dabei aber zu wenig wahrscheinlich aussehenden Configurationen. Es bleibt dann nur übrig, die Ringsprengung zwischen zwei Kohlenstoffatomen anzunehmen; die Isomerie der beiden Basen $C_5H_{11}N$ findet dann ihre Erklärung darin, dass die Sprengung an zwei verschiedenen Stellen des Ringes eingetreten ist

Eine doppelte Bindung muss alsdann in beiden Verbindungen angenommen werden; diese nachzuweisen, wurde ein Bromadditionsproduct darzustellen versucht. Dabei wurden einmal Brom und Base in geeigneten Lösungsmitteln zusammengegeben; dann wurden auch Brom und Base neben bzw. über einander unter eine Glasglocke gestellt. In allen Fällen trat Bromwasserstoffabspaltung und Bildung einer bromwasserstoffsäuren Brombase ein.

Mit dem Nachweise der offenen Ketten in den beiden durch Wasserstoffaddition erhaltenen Spaltstücken $C_3H_{11}N$ ergibt sich gleichzeitig, dass auch die Base $C_{10}H_{18}N_2$ kein Ringgebilde sein kann, sondern als Diamin der Fettreihe angesehen werden muss. Auch sie spaltet bei der obigen Behandlung mit Brom sogleich Bromwasserstoff ab.

Die Aufspaltung des Piperidinringes bei der elektrolytischen Oxydation einer schwefelsäuren Lösung von Nitrosopiperidin vollzieht sich noch in anderer Weise, nämlich unter Bildung von Amidofettsäuren. In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wurde bereits erwähnt, dass durch Ausschüttelung des sauren Reactionsproductes eine Säure erhalten werden konnte; dieselbe schmolz bei $176-178^\circ$. Es wurden zur Identificirung derselben zwar genügende Mengen nicht erhalten; im Hinblick aber, dass auf dieselbe Weise aus Nitroso- α -pipercolin eine Amidocaprinsäure (s. die folgende Abhandlung von Widerra) erhalten worden ist, darf in jener Säure wohl eine Amidovaleriansäure vermuthet werden.

Eine zweite Säure wurde auf folgende Weise isolirt. Das ursprüngliche Reactionsproduct wurde durch Baryt von der Schwefelsäure befreit und dann mit überschüssigem Baryt destillirt. Nach Abtreiben der Basen wurde durch Kohlendioxyd der Baryt entfernt, und das Filtrat alsdann eingedampft. Es hinterblieb ein Syrup, in welchem ein grosser Krystallkuchen eingebettet war. Letzterer bestand aus Baryumnitrat; die Nitrosogruppe des Nitrosopiperidins war als Salpetersäure abgespalten. Der durch absoluten Alkohol extrahirte Syrup war nicht zur Krystallisation zu bringen; er wurde aufgelöst und bei Vermeidung eines Ueberschusses mit Schwefelsäure zersetzt; die saure Lösung hinterliess nach dem Eindunsten einen Syrup, der nicht fest wurde; krystallisirte Metallsalze waren ebenfalls nicht zu erhalten; möglicher Weise lag das an Verunreinigungen der Säure. Es glückte aber, aus absolut alkoholischen Lösungen ein Platindoppelsalz zu erhalten, welches in gelben Blättchen krystallisirte, die in Wasser sehr löslich waren und bei 170° unter Zersetzung schmolzen.

$(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 18.7, H 3.73, Pt 30.2.

Gef. » 19.0, » 4.3, » 30.0.

Diese Zahlen stimmen auf das Platindoppelsalz einer Amidovaleriansäure. Dass diese wirklich die Amidogruppe enthält, ergab sich aus der Stickstoffentwicklung beim Behandeln mit salpetriger Säure.

Ob diese Säuren aus dem Diamin oder aus dem Piperidin bezw. Pipecolin direct entstanden sind, lässt sich mit Sicherheit nicht sagen, doch ist die erstere Annahme wahrscheinlicher, da die Säuren nicht identisch sind mit denen, die durch directe Oxydation der resp. Piperidinbasen bezw. ihrer Benzoylverbindungen erhalten worden sind.

Endlich muss noch des alkalischen Destillates gedacht werden, welches durch Ausschütteln mit Chloroform von dem Diamin befreit war. Da dasselbe auch nach der Ausschüttelung stark alkalisch reagirte, wurde es mit Salzsäure neutralisirt und durch Eindampfen eine beträchtliche Menge Chorchhydrat gewonnen. Dieselbe bestand grösstentheils aus Salmiak; durch geeignete Behandlung mit absolutem Alkohol wurde dieser möglichst entfernt und das extrahirte Salz mit Goldchlorid versetzt. Es wurden zwei verschieden aussehende Goldsalze erhalten; das eine stellte glänzende Blättchen vom Schmp. 206° , das andere, leichter lösliche, grosse, salmiakähnliche Nadeln vom Schmp. 213° dar.

$(C_5H_{11}N \cdot HCl)AuCl_3$. Ber. C 14.15, H 2.83, Au 46.22.

Salz I. Gef. » 14.60, » 3.40, » 45.81.

» II. » » 14.20, » 3.30, » 46.15.

Aus dem ersten Salz wurde durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Platinchlorid ein leicht lösliches Platindoppelsalz dargestellt, das bei 194° unter Zersetzung schmolz und an der Luft verwitterte.

$(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. H_2O 3.02. Gef. H_2O 2.67.

$(C_5H_{11} \cdot NHCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 33.55. Gef. Pt 33.45.

Die Salze wiesen wohl auf Piperidinverbindungen hin, doch zeigten sie von den bekannten Eigenschaften einige Abweichungen. Es wurde daher durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge das Sulfamid dargestellt und ein Parallelversuch mit Piperidin vorgenommen. In beiden Fällen schied sich sogleich eine feste Verbindung aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne weisse Nadeln vom Schmp. 94° darstellten. Zur Schwefelbestimmung nach Carius musste 3 Tage lang auf ca. 250° erhitzt werden, um eine vollständige Oxydation zu erreichen. Die Analysen ergaben das gleiche Resultat.

$C_5H_{10}N \cdot SO_2C_6H_5$. Ber. S 14.22. Gef. S 14.04, 14.3.

Endlich wurde auch noch die freie Base dargestellt und dieselbe an ihrem Geruch etc., sowie aus ihrem Carbonat als Piperidin

charakterisirt. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Reaction im Anodenraume vor sich geht, dass also Wasserstoff zum Ersatz der Stickoxydgruppe garnicht disponibel wird, so ist diese Bildung von Piperidin durchaus bemerkenswerth. (Vergl. auch die folgende Abhandlung von Widera.)

Breslau, den 2. August 1898.

390. R. Widera: Elektrolyse von Nitroso- α -Pipicolin und Nitroso-Tetrahydrochinolin.

[Aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Verfolg der Untersuchungen von Felix B. Ahrens über »Synthesen in der Piperidinreihe« habe ich die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Nitroso- α -Pipicolin in schwefelsaurer Lösung studirt. Das Theerpicolin, welches ich verwandte, wurde durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigt und kam chemisch rein zur elektrolytischen Reduction, wobei die von F. B. Ahrens ermittelten Versuchsbedingungen beobachtet wurden. Das Reactionsproduct wurde mit salpetriger Säure behandelt und die getrocknete Nitrosoverbindung im Vacuum destillirt. Da die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Nitroso- α -pipicolin an der Kathode im hiesigen Institut schon von Max Kling¹⁾ studirt worden war, so richtete ich mein Augenmerk auf die Aufklärung des complicirteren Reactionsverlaufes an der Anode. Es wurde im Allgemeinen in derselben Weise gearbeitet, wie sie von Ahrens bei der Elektrolyse von Nitrosopiperidin angewendet worden war, nur mit einigen Modificationen. Je 10 g Nitrosopipicolin wurden in der 10-fachen Menge 30-procentiger Schwefelsäure und etwas Alkohol gelöst; die Lösung kam in eine Thonzelle, die in einem Becherglase von 30-procentiger Schwefelsäure umgeben war und wurde hier 1—2 Stunden lang der oxydirenden Wirkung eines Stromes von 14 Amp. pro qdm und 5—6 Volt Spannung ausgesetzt; als Anode diente Platin, als Kathode wurde Blei verwandt. Der Reactionsverlauf ist sehr energisch, er führt zur theilweisen Zerstörung der Substanz unter Bildung von Ammoniak und Kohlendioxyd; von letzterem wurden im Mittel 16 pCt. des der Elektrolyse unterworfenen Nitrosopipicolins erzeugt. Die Temperatur erhöht sich selbst bei Wasserkühlung beträchtlich. Es wurde in der Regel so lange elektrolysirt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser kein Oel

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie, II. Heft, 26.