

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.

mehr abschied. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt; die farblose Aetherlösung wurde über Chlorcalcium getrocknet. Schon nach kurzem Stehen schieden sich feine Nadeln ab, deren Menge mit der zunehmenden Wasserentziehung des Aethers zunahm. Sie wurden durch Filtration gesammelt, worauf der Aether nach dem Verdunsten nichts mehr hinterliess. Die Krystallabscheidung wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in feinen Nadeln vom Schmp. $214-215^{\circ}$ erhalten, die sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, nicht in trockenem Aether lösten. Sie besaßen die Zusammensetzung einer Amidocaprönsäure, $C_5H_{10}(NH_2).COOH$, von noch unbekannter Constitution.

$C_6H_{13}NO_2$. Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.61.

Gef. » 54.64, » 10.04, » 10.66.

Sie bildete mit Salzsäure ein Chlorhydrat, welches luftbeständige, feine Krystallschuppen darstellte und bei 196° schmolz, sowie ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Chloroplatinat, welches in Nadeln vom Schmp. 204° krystallisirte.

Das von dieser Säure durch Ausschüttelung befreite Reactionproduct wurde zur Entfernung der meisten Schwefelsäure mit Baryt behandelt, das Baryumsulfat abgesaugt, das Filtrat mit überschüssigem Baryt versetzt und im Dampfstrom destillirt, so lange das Destillat noch alkalisch reagirte. Der Kolbenrückstand wurde mit Kohlendioxyd behandelt, das Baryumcarbonat wurde abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Es blieb ein Rückstand, der aus Baryumnitrat und einem harzigen, organischen Baryumsalze bestand. Aus diesem eine zur Analyse geeignete Säure oder andere, einfache oder Doppelsalze zu gewinnen, gelang leider nicht; nur konnte bei der hygroskopischen, syrupösen und nicht destillirbaren Säure Stickstoffentwicklung bei der Behandlung mit salpetriger Säure constatirt werden; so dürfte auch hier eine Amidosäure vorliegen, wie sie Ahrens (s. vorst. Abhandlung) beim Nitrosopiperidin erhalten hat.

Das alkalische Destillat wurde oft mit Chloroform ausgeschüttelt, dann mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Das Salzgemisch bestand aus Chlorammonium und α -Pipicolinchlorhydrat. Das letztere schmolz bei 190° und ergab bei der Analyse

$C_6H_{13}N.HCl$. Ber. Cl 26.19. Gef. Cl 26.02.

Das daraus in Nadeln gewonnene Chloroplatinat zeigte den Schmp. 196° und ergab

$(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 32.26. Gef. 31.98.

Hervorgehoben sei, dass die relative Menge des Pipicolins viel grösser war, als die bei der Elektrolyse von Nitrosopiperidin gewonnene Quantität Piperidin.

Die Chloroformausschüttelung wurde über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet, und das Lösungsmittel unter Luftverdünnung ab-

destillirt. Es restirte ein hellgelber Syrup, der an der Luft schnell nachdunkelte und verharzte. Es gelang deshalb nicht, ihn zur Krystallisation zu bringen; seine Eigenschaften glichen denen des aus Nitrosopiperidin erhaltenen Diamins: es reducirte stark Metalllösungen und gab weder einfache noch Doppelsalze. Auch Destillation des Syrups im Vacuum führte nicht zu einem analysenreinen Product. Dass derselbe Reactionsverlauf eingetreten war, wie bei der elektrolytischen Oxydation und Aufspaltung des Nitrosopiperidins, konnte indessen doch nachgewiesen werden, denn es gelang durch Kochen der Base mit Phenylsenföl in absolut alkoholischer Lösung einen Monothioharnstoff, $C_{12}H_{23}N_2.CSNHC_6H_5$, in zarten Krystallschuppen vom Schmp. 116° (aus Alkohol) zu gewinnen.

$C_{12}H_{23}N_2.CSNHC_6H_5$. Ber. C 68.88, H 8.78, S 9.67.

Gef. » 68.80, » 8.84, » 9.77.

In derselben Weise wie oben beschrieben, wurde dann noch die Elektrolyse von Nitrosotetrahydrochinolin an der Anode durchgeführt. Es zeigte sich eine völlige Abweichung des Reactionsverlaufes, denn es wurde nur Tetrahydrochinolin gewonnen.

Breslau, den 3. August 1898.

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

III. Abhandlung:

Condensation des Piperidins durch Natrium.

[Mittheilung aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. August.)

Pyridinbasen lassen sich bekanntlich unter dem Einfluss von Natrium in der Weise condensiren, dass aus 2 Molekülen derselben 2 Atome Wasserstoff austreten und Bindung zwischen 2 Pyridinringen eintritt, wodurch »Dipyridyle« entstehen. Bei Piperidinbasen ist eine analoge Reaction bisher nicht gelungen. In der That wirkt Natrium auf Piperidin nicht in der gedachten Art ein. Lässt man die beiden Substanzen längere Zeit zusammenstehen, so verändert sich das Natrium wohl, es wird von aussen nach innen fortschreitend zu einer glasigen, durchsichtigen Masse, ohne zu zerfallen oder seine Form zu ändern. An dem Piperidin aber konnte eine Veränderung nicht festgestellt werden. Jedenfalls ist der starke Basencharakter des Piperidins an dem Nichtzustandekommen der Condensation Schuld. Es wurde daher versucht, dieses Resultat dadurch zu erreichen, dass das Natrium auf solche Verbindungen des Piperidins zur Reaction gebracht wurde, in denen der Basencharakter abgeschwächt bzw. auf-