

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:

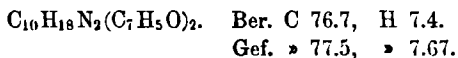
Condensation des Piperidins durch Natrium.

[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-

gehoben war. Als solche geeignet waren das Benzoylpiperidin und das Nitrosopiperidin. Diese beiden Verbindungen wurden in völlig trockenem Zustande in reinem, trockenem Aether gelöst und mit blanken Natriumscheiben versetzt, deren Gewichtsmenge halb so gross war wie die der Piperidinverbindung. Bald zeigte sich der Eintritt der Reaction; bei der Benzoylverbindung nahm das Natrium rothe, dann blaue Farbe an, bei dem Nitrosokörper trat Salzabscheidung ein. Unter öfterem Umschütteln blieben die Massen 8—14 Tage stehen. Dann wurde der Aether abgegossen, der nach dem Abdunsten geringe Mengen der Ausgangsmaterialien zurückliess, und die trocknen Salzmassen vorsichtig in Wasser eingetragen. Bei dem Producte aus Nitrosopiperidin hob sich dabei langsam ein dickes, gelbes Oel an die Oberfläche; es wurde dann mit Aether ausgeschüttelt, wobei bei dem Nitrosoproduct eine fortwährende Gasentwicklung auffiel. Die ätherischen Lösungen wurden mit verdünnter Säure ausgeschüttelt u. s. w. Das Reactionsproduct aus Benzoylpiperidin lieferte durch Säureauschüttelung der Aetherlösung Piperidin, durch Verdunsten der davon befreiten Aetherlösung ein von Krystallen durchsetztes Oel, beim Ansäuern der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Lösung Benzoesäure. Das Gemenge von Oel und Krystallen wurde durch etwas verdünnten Alkohol möglichst getrennt und das Oel im Vacuum destillirt, wobei das Quecksilber bei 91 mm bis 224° stieg und ein gelbes, dickes Oel überging; die Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so körnige Krystalle erhalten. Dieselben zeigten bei der Elementaranalyse einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt, der sich bei jedesmaligem Umkrystallisiren etwas erniedrigte, aber auch nach viermaligem Reinigen fielen die Zahlen immer noch etwas zu hoch aus. Die Krystalle ergeben:



Das gelbe Oel ergab:



Das Reactionsproduct aus der Nitrosoverbindung lieferte eine erhebliche Menge eines dicken, schmierigen Oeles, welches nach dem Verdunsten der mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelten Aetherlösung hinterblieb und nicht weiter untersucht wurde; in die Salzsäurelösung waren Basen gegangen, die durch Platinchlorid in Salze überführt wurden. Es krystallisirte das Chloroplatinat des γ -Dipiperidyls¹⁾; neben der letzteren Base schien noch Piperylhydrazin entstanden zu sein.

¹⁾ F. B. Ahrens, diese Berichte 24, 1479.

Das Chloroplatinat krystallisirte in schwer löslichen Nadeln und Blättchen, die bis 285° nicht schmolzen. Die getrockneten Krystalle ergaben:

$C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Ber. C 20.83, H 3.82, Pt 33.68.

Gef. » 20.85, » 4.03, » 33.78.

Das Platinsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem in Krystallnadeln gewonnenen Chlorhydrat das Golddoppelsalz dargestellt, welches Nadeln bildete, die sich oberhalb 210° allmählich zersetzten.

$C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Ber. Au 46.38. Gef. Au 46.00.

Aus dem Reste des Chlorhydrats wurde in gewöhnlicher Weise die Nitrosoverbindung dargestellt und in Krystallnadeln vom Schmp. 138—139° erhalten.

Damit war die Base als γ -Dipiperidyl charakterisirt. Die Ausbeuten bei diesen Reactionen lassen zu wünschen übrig.

Breslau, den 3. August 1898.

392. Franz Huth: Ueber das $\alpha\alpha'\alpha'$ -Tetramethyldipyridyl.

(Mittheilung aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das zu dieser Arbeit nothwendige $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin wurde aus oberschlesischem Steinkohlentheeröl gewonnen. Ueber die dabei befolgte Methode zur Abscheidung des Anilins, der Phenole u. s. w. wird später ausführlich berichtet werden. Zur Reindarstellung des Lutidins wurde der von Ladenburg angegebene Weg beschritten und auf diese Weise ein ganz reines Lutidin vom Sdp. 142—143° erhalten.

Das Lutidin wurde nun mit blankem, metallischem Natrium zusammengebracht, doch zeigte sich auch nach wochenlangem Stehen im verschlossenen Kolben keinerlei Einwirkung. Dasselbe Resultat erhielt ich beim Erhitzen in kochendem Wasser bei zugeschmolzener Röhre. Die Einwirkung begann erst bei höherer Temperatur. Am günstigsten erwies sich folgende Versuchsanordnung. 10 g der Base wurden mit 5 g metallischem, blankem Natrium in eine Röhre eingeschmolzen und 8—10 Stunden auf 180—200° erhitzt. Das Reactionsproduct ist eine schwarze, feste Masse mit eingeschlossenen Stückchen unveränderten