

Dass in den niedriger siedenden Antheilen des ölichen Destillates Aethylbenzol vorliegt, ist anzunehmen, der geringen Menge wegen wurde dies aber nicht weiter nachzuweisen versucht. Es ergiebt sich somit, dass trotz des Schwefelgehaltes das sogenannte unlösliche Cumaronharz bei seiner Destillation qualitativ etwa dieselben Zersetzungspredkte giebt, wie das lösliche Harz.

Eine ganz ähnliche Verbindung, wie die vorstehend besprochene, erhält man auch bei der Behandlung von Indenlösungen mit concentrirter Schwefelsäure. Wir berichteten darüber¹⁾ mit dem Bemerkten, dass der stets beobachtete hohe Schwefelgehalt kaum allein auf eine Verunreinigung zurückgeführt werden könne. In analysirbarer Form war der Körper damals nicht erhältlich. Spätere Untersuchungen, an denen, wie auch an dieser, Hr. Dr. Boes betheiligt ist und über die noch ausführlicher berichtet werden soll, haben dargethan, dass das zu jenen Versuchen benutzte Inden einen nicht unerheblichen Gehalt an Cumaron und besonders Methylcumaron besass, und dass ein von diesen Verunreinigungen freies Inden den unlöslichen Körper nicht giebt. Hieraus folgt, dass dieser seine Entstehung dem Cumaron und seinen Homologen allein verdankt und daher auch als identisch mit der oben besprochenen, unlöslichen, schwefelhaltigen Verbindung des Cumarons und dessen Homologen aufzufassen ist.

Erkner, im Juni 1901.

292. Martin Heidrich: Ueber das *N*-Methyl- α -vinylpiperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

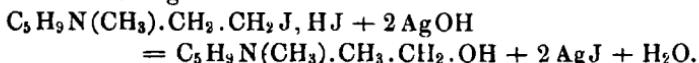
(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Das *N*-Methyl- α -vinylpiperidin wurde bereits von Ladenburg²⁾ aus dem *N*-Methyl- α -pipecolylalkin durch mehrstündigtes Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure, beziehungsweise mit Salzsäure auf 180° erhalten. Da indessen seiner Zeit nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, ausserdem bei der in den »Annalen« erwähnten Darstellung die Bildung einer leicht flüchtigen, von dem entstandenen Hauptprodukte nicht zu trennenden Base beobachtet wurde, so wurde von mir auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg die Darstellung dieser interessanten Base mit grösseren Mengen wiederholt. Infolge einer von mir angewandten Modification der früheren Methode konnte ich zu einer im Vacuum glatt siedenden Base ge-

¹⁾ Diese Berichte 33, 8278 [1900].

²⁾ Diese Berichte 26, 1061 [1893]; Ann. d. Chem. 301, 136.

langen, die durch Reduction mit dem von Ladenburg¹⁾ und neuerdings gelegentlich der Reduction des Picolylalkins auch von Lipp²⁾ erhaltenen *N*-Methyl- α -äthylpiperidin identifiziert werden konnte. Zugleich aber war es, ganz abgesehen von einem Spaltungsversuche mittels Bromcamphersulfosäure, der wohl zu einem in weissen Nadeln krystallisirenden Salze des *N*-Methylpipecolylalkins, doch zu keiner optisch-activen Componente führte, für die Charakterisirung des Ausgangsmaterials von Interesse, die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure, von feuchtem Silberoxyd und frisch gefälltem Silberchlorid auf das auf diese Weise erhaltene jodwasserstoffsäure Salz des *N*-Methyl- α -pipecolylalkinjodida zu untersuchen, Reactionen, wie sie von Ladenburg³⁾ mit dem Tropiu bereits früher angestellt wurden. Bei der Anwendung von Silberoxyd konnte ich beobachten, dass das *N*-Methyl-pipecolylalkin durch Ausschütteln mit Aether grösstentheils wiedergewonnen wurde, also nicht wie beim Tropin eine diesem isomere Verbindung resultirte. Der Vorgang verlief demnach im Sinne folgender Gleichung:



Ausserdem wurde noch in minimalen Mengen eine Base $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ erhalten. Wenigstens konnte die Entstehung des *N*-Methylvinylpiperidins durch die Analyse des Platinsalzes nachgewiesen werden. Leider war mir schliesslich die Einwirkung von frisch gefälltem Silberchlorid nur soweit zu untersuchen möglich, dass bei Anwendung von 2 Molekülen auf 1 Molekül Jodid ein in rothen Krystallen sich abscheidendes Platinsalz erhalten wurde — das Goldsalz fiel ölig aus —, welches sich jedoch trotz Zusatz von Salzsäure beim Umkrystallisiren zersetzte, sodass aus Mangel an Substanz von einem neuen Versuche vorläufig abgesehen werden musste.

Darstellung des *N*-Methyl- α -vinylpiperidins, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$.

Je 8 g *N*-Methylpipecolylalkin, welches mir theils von Hrn. A. Ladenburg gütigst zur Verfügung gestellt, theils von mir selbst nach den in den »Annalen«⁴⁾ gemachten Angaben dargestellt wurde, wurden mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf nur 165—175° erhitzt. Dann wurde der nur schwach gefärbte Röhreninhalt in einer Schale eingeengt, mit verdünnter Natronlauge vorsichtig übersättigt und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Die Base ging als ein in Wasser schwer lösliches Oel über, das nach sorgfältigem Trocknen über Kali, am besten durch längeres Stehen an einem warmen Orte, nach zweimaliger Destillation

¹⁾ Diese Berichte 31, 290 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 217, 123.

³⁾ Diese Berichte 33, 3516 [1900].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 301, 132.

bei einem Druck von 12 mm bei 60° übergang. Farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von stark coniinartigem Geruch, das sich in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löst und unter 12 mm Druck bei 60° siedet. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, sowie nach längerem Stehen polymerisirt sich die Base, wodurch sie den charakteristischen Geruch fast ganz verliert.

0.0909 g Sbst.: 0.2556 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1589 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 756.4 mm.)

C₈H₁₅N. Ber. C 76.80, H 12.00, N 11.20.

Gef. » 76.70, » 12.44, » 11.51.

Platindoppelsalz, (C₈H₁₅N.HCl)₂PtCl₄. Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzauren Lösung in Form von kleinen, stark glänzenden, röthlichen Nadeln aus, die büschelig verwachsen sind. Lässt man die Lösung langsam verdunsten, so erhält man Krystalle von pyramidenähnlicher Form. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem Wasser dagegen leicht löslich. Aus heißem Wasser umkristallisiert, ergibt es einen Schmelzpunkt von 188°.

0.2134 g Sbst.: 0.2276 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.2387 g Sbst.: 9.5 ccm N (24°, 751 mm). — 0.1729 g Sbst.: 0.0512 g Pt.

(C₈H₁₅N.HCl)₂PtCl₄. Ber. C 29.06, H 4.85, N 4.24, Pt 29.55.

Gef. » 29.03, » 5.28, » 4.45, » 29.62.

Golddoppelsalz, (C₈H₁₅N.HCl)AuCl₃. Beim Versetzen der salzauren Lösung der Base mit Goldchlorid fällt das Salz zunächst ölig aus, erstarrt aber bald kristallinisch. Beim Umkristallisiren aus Wasser gelingt es nur sehr schwer, eine theilweise Reduction und Ausscheidung von Gold zu vermeiden. Am besten löst man in viel Wasser mittlerer Temperatur; beim Verdunsten des Wassers fällt das Doppelsalz allmählich in kurzen, verwachsenen Krystallen aus. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem und Alkohol. Der Schmelzpunkt ist beträchtlichen Schwankungen unterworfen, was auf die bereits erwähnte Eigenthümlichkeit des Salzes zurückzuführen ist. Das bei 115—120° schmelzende Product muss ziemlich rein sein, wie die Analyse beweist.

0.2381 g Sbst.: 0.1025 g Au.

(C₈H₁₅N.HCl)AuCl₃. Ber. Au 42.37. Gef. Au 42.31.

Reduction der Base.

Je 4 g *N*-Methyl- α -vinylpiperidin wurden mit der doppelten Menge Wasser versetzt und unter Kühlung in die sechsfache Menge Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.10 eingetragen. Dann wurden 8 g Zinn hinzugefügt. Hierauf wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zwei Tage erhitzt, wobei Säure und Zinn ergänzt wurden. Ein Ueberschuss von Säure musste indessen vermieden werden, da die ohnehin schlechten Ausbeuten dadurch noch bedeutend vermindert

wurden. Nach dem Erkalten wurde mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destillirt und nach dem Trocknen über Kali fraktionirt. Farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel vom Sdp. 152°. Eine kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. Beim Aufbewahren verändert sich die Base in verhältnismässig kurzer Zeit.

Golddoppelsalz, $C_7H_{14}N(CH_3)HCl \cdot AuCl_3$. Auf Zuseatz von Goldchlorid zur salzauren Lösung der Base fällt dasselbe in Form von gelben, lebhaft glänzenden Nadeln aus, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Schmp. 119—120°.

0.2283 g Sbst.: 0.0961 g Au.

$C_7H_{14}N(CH_3)HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 42.09. Gef. Au 42.18.

Quecksilberdoppelsalz, $C_7H_{14}N(CH_3)HCl \cdot 6 HgCl_2$. Beim Versetzen der heissen, verdünnten Lösung des salzauren Salzes mit Sublimatlösung fällt das Salz beim Erkalten in kleinen, glänzenden Krystallen aus. In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Schmelzpunkt unscharf 201—206°.

0.2111 g Sbst.: 0.1644 g HgS.

$C_7H_{14}N(CH_3)HCl \cdot 6 HgCl_2$. Ber. Hg 67.07. Gef. Hg 67.14.

Pikrat, $C_7H_{14}N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus der ätherischen Lösung erhält man es in kleinen, gelben Nadeln. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, gewinnt man das Salz in langen, gelben, glänzenden Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 175—176°.

Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes des *N*-Methyl- α -pipecolylalkinjodids, $C_8H_{17}NJ_2$.

Je 4 g *N*-Methyl- α -pipecolylalkin wurden mit 18—20 g rauchender, bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von $\frac{1}{4}$ g rothem Phosphor im Bombenofen 10 Stunden auf 120—125° erhitzt. Der mit wenig Wasser gefällte Röhreinhalt wurde einmal aus wenig Wasser und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 163°. Empfehlenswerther war es indessen, in wenig Alkohol zu lösen und dann mit Aether zu fällen. Auf diese Weise erhielt ich einen niedrigeren Schmelzpunkt 155—158°. Auf beide Producte stimmten die Analysen. Schwach gelb gefärbte Nadeln; in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwerer in Aether und kaltem Wasser. Schmp. 163° (aus Benzol), 155—158° (aus Alkohol).

0.1724 g Sbst.: 0.1581 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 0.1687 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 6.9 ccm N (24°, 741 mm). — 0.2263 g Sbst.: 0.2793 g AgJ.

$C_8H_{17}NJ_2$. Ber. C 25.20, H 4.46, N 3.67, J 66.67.
Gef. » 25.01, 25.20, » 4.49, 4.60, » 4.02, » 66.69.

Einwirkung von Silberoxyd und Silberchlorid.

Je 10 g des Jodids wurden mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge frisch gefällten Silberoxyds heftig und mehrmals geschüttelt. Nach einigem Stehen wurde das ausgeschiedene Silberjodid abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Kali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging nur äusserst wenig Base über und zwar erst nach einiger Zeit, von der ein aus salzsaurer Lösung erhaltenes und vollkommen analysirtes Platinsalz auf das *N*-Methyl- α -vinylpiperidin stimmte. Der grösste Theil wurde als *N*-Methylpicolylalkin durch Ausschütteln mit Aether wiedergewonnen.

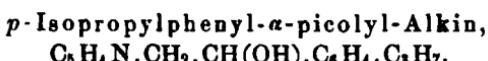
In genau entsprechender Weise wurde das Jodid auch mit frisch gefälltem Silberchlorid behandelt. Indessen konnte ich aus den bereits erwähnten Gründen zu keinem endgültigen Abschluss gelangen.

293. P. Backe: Ueber die Einwirkung von Cuminol auf α -Picolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg untersuchte ich, analog den bisherigen Arbeiten über Condensatioen von Aldehyden und Pyridinbasen, die Einwirkung von Cuminol auf α -Picolin. Dabei erhielt ich sowohl einen aldolartigen Körper, das *p*-Isopropylphenyl- α -Picolylalkin, als auch eine ungesättigte Base, das Isopropyl- α -Stilbazol.



15 g Cuminol, 10 g Picolin und 4 g Wasser wurden im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 140° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren zeigte sich kein Druck, der Inhalt derselben war leichtflüssig und rothgelb gefärbt. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst, zur Entfernung des unverbrauchten Cuminols mit Aether geschüttelt und dann schwach alkalisch gemacht; dabei schied sich nach kurzer Zeit bei öfterem Rühren in der Kälte ein grünlich-weisser, fester Körper ab. Die so erhaltene Rohbase wurde nach dem Absaugen und Waschen durch öfteres Umkristallisiren aus Alkohol von den Verunreinigungen befreit und in schönen, weissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 80° erhalten.

Die Base ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in Aceton und Benzol.