

gleichen Verdünnung und unter Zusatz derselben Menge Glycerin. Die Methode von Jones, verbessert durch Stock, vermeidet diesen Übelstand.

Laboratorium von Prof. Moissan, Sorbonne, Paris, den 20. Juni 1907.

---

**445. Wilhelm Koenigs: Über partiell (4-fach) hydrierte Pyridinbasen.**

(Mitteilung von C. Bernhart und J. Ibele.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 19. Juni 1907.)

Diese Arbeit ist bis auf wenige Einzelheiten schon vor dem Hinscheiden des Hrn. Prof. Koenigs ausgeführt worden.

Wie bereits früher berichtet wurde<sup>1)</sup>, bilden sich bei der Reduktion gewisser alkylsubstituierter Pyridine mit Natrium und Alkohol neben den vollständig hydrierten Piperidinen auch Tetrahydrobasen in nicht unerheblicher Menge. A. E. Tschitschibabin<sup>2)</sup> hatte schon zuvor die Entstehung von Tetrahydro- $\alpha$ - und - $\gamma$ -benzylpyridin bei dem gleichen Reduktionsverfahren konstatiiert. Wir haben nun noch das  $\beta$ -Äthylpyridin<sup>3)</sup> und das *s*-Trimethylpyridin<sup>4)</sup> in derselben Weise reduziert und wieder durch die bromwasserstoffsauren Salze der Dibromide die ungesättigten Basen abgeschieden. Das  $\beta$ -Äthylpyridin gab hierbei ungefähr 10—11% eines Tetrahydroderivates, daneben noch eine andere teilweise hydrierte, wahrscheinlich isomere Base in sehr untergeordneter, nur eben zur Brombestimmung ihres bromwasserstoffsauren Dibromides ausreichenden Menge. Das überwiegend auftretende Reduktionsprodukt ist das schon bekannte Hexahydro- $\beta$ -äthylpyridin. — Aus dem *s*-Trimethylpyridin konnte zwar ebenfalls eine teilweise hydrierte Base in Form des schön krystallisierten nitrosierten Dibromides<sup>5)</sup> erhalten werden, aber nur in sehr geringen Quantitäten; es berechnen sich daraus 2% an freier Base; dazu stimmt die gute Ausbeute an dem vollständig hydrierten, von Jaekle<sup>6)</sup> beschriebenen

<sup>1)</sup> W. Koenigs und K. Bernhart, diese Berichte **38**, 3042 und 3928 [1905].

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **34**, 508, C [1902] II, 597.

<sup>3)</sup> Stöhr, Journ. prakt. Chem. **45**, 34.

<sup>4)</sup> Jäckle, Ann. d. Chem. **246**, 43.

<sup>5)</sup> Vergl. Koenigs und Bernhart, diese Berichte **38**, 3042.

<sup>6)</sup> Jäckle, Ann. d. Chem. **246**, 43.

Trimethylpyridin, dessen bromwasserstoffsaurer Salz, wie wir gefunden, durch öfteres Umkristallisieren sich in zwei Fraktionen zerlegen läßt, die in Löslichkeit und Schmelzpunkt von einander differieren und wahrscheinlich *cis-trans*-Isomere sind. In analoger Weise wurde ja auch das Hexahydro-aldehydkollidin in Kopellidin und Isokopellidin<sup>1)</sup> getrennt.

Die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über die Entstehung von Tetrahydrobasen bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol sind zwar noch ziemlich beschränkt, lassen aber doch eine sehr große Abweichung bezüglich der Bildungstendenz<sup>2)</sup> teilweise hydrierter Derivate für verschiedene Homologe des Pyridins deutlich erkennen. Eine bestimmte Regel über die Begünstigung oder Verhinderung dieser Reaktion aufzustellen, dürfte vorderhand verfrüht sein; immerhin verdient hervorgehoben zu werden, daß alle von uns reduzierten Pyridinbasen, die einigermaßen befriedigende Ausbeute an Tetrahydroderivaten gaben, eine Äthylgruppe in  $\beta$ -Stellung enthielten, nämlich das  $\beta$ -Äthyl- $\gamma$ -methylpyridin,  $\beta$ - $\gamma$ -Diäthylpyridin,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylpyridin und  $\beta$ -Äthylpyridin. Die benachbarte Stellung der Alkyne kann hierbei wohl kaum eine ausschlaggebende Rolle spielen, da wir ja selbst aus dem  $\beta$ -Äthylpyridin ziemlich reichlich Tetrahydrobase erhielten. Ebenso scheint die bloße Häufung der Seitenketten die partielle Hydrierung nicht sonderlich zu fördern, wie der Versuch mit dem *s*-Trimethylpyridin zeigt. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, es könnte die  $\beta$ -Stellung der Seitenkette oder aber, was uns wahrscheinlicher dünkt, eine verlängerte Seitenkette, also zunächst  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , gleichviel in welcher Stellung, in dieser Hinsicht von bestimmendem Einfluß sein. Für letztere Annahme würde auch die von Tschitschibabin ausgeführte partielle Hydrierung des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzylpyridins sprechen. Zur Prüfung dieser Frage beabsichtigten wir einerseits  $\beta$ -Picolin, andererseits eine Pyridinbase mit längerer Seitenkette in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ - bei unbesetzter  $\beta$ -Stellung, etwa  $\alpha$ -Benzylpicolin mit Natrium und Alkohol zu reduzieren. Leider wurden wir durch den frühzeitigen Tod des Hrn. Prof. Koenigs daran verhindert. Es bleibt damit vorerst unentschieden, wie weit die Reduktion mit Natrium und Alkohol zur Gewinnung vierfach hydrierter Pyridinbasen einer Verallgemeinerung fähig ist.

Unserer Erfahrung nach zeigen die auf genanntem Wege erhaltenen Tetrahydroderivate in ihrem chemischen Verhalten unter sich nahe

<sup>1)</sup> Wolffenstein und Levy, diese Berichte **28**, 2270 [1895]; **29**, 1959 [1896]. Wolffenstein und Marcuse, diese Beeichte **34**, 2429 [1901].

<sup>2)</sup> Geringe Mengen ungesättigter Produkte geben alle bisher untersuchten Pyridinbasen.

Übereinstimmung; insbesondere scheinen sie alle sekundäre Basen zu sein. Etwas eingehender wurde das am leichtesten zugängliche Tetrahydroaldehydkollidin untersucht, zunächst hinsichtlich seiner Fähigkeit, Wasserstoff und Halogenwasserstoff zu addieren. — Das Dibromadditionsprodukt ist schon beschrieben worden. — Als bemerkenswertestes Resultat ergab sich die große Beständigkeit der ungesättigten Basen gegen Reduktionsmittel. Reines Tetrahydroaldehydkollidin blieb selbst mit der zehnfachen Menge Natrium in kochender alkoholischer Lösung behandelt, unverändert<sup>1)</sup>, und eine teilweise Reduktion zur Hexahydrobase — Kopellidin — trat erst beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf über 200° ein. Dieser hartnäckige Widerstand gegen nascierenden Wasserstoff erinnert an ein ähnliches Verhalten der von A. v. Baeyer<sup>2)</sup> entdeckten  $\Delta^2$ -Tetrahydropthalsäure, die beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser im Gegensatz zu anderen Hydraphthalsäuren nur schwierig angegriffen wird.

Bromwasserstoff und Jodwasserstoff werden zwar schon bei Zimmertemperatur an die doppelte Bindung des Tetrahydro-aldehydkollidins angelagert, aber es scheint neben der einfachen Bildung von Halogenwasserstoffadditionsprodukten noch eine anderweitige Veränderung des ursprünglichen Tetrahydrokollidins zu einer halogenfreien Base, die nicht mehr Halogenwasserstoff anlagert, stattzufinden. Die vollständige Trennung des harzigen Gemisches konnten wir nicht erreichen.

Mannigfach variierte Versuche aus dem Tetrahydro-aldehydkollidin-dibromid durch Bromwasserstoffabspaltung zu einem Dihydroaldehydkollidin zu gelangen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Bisher ließ sich keine wasserstoffärmeres ungesättigte Base in reinem Zustande fassen, nur die Bildung des vollständig dehydrierten, ursprünglichen Aldehydkollidins in mehr oder weniger erheblicher Menge konnten wir beobachten.

Durch längeres Kochen der wäßrigen Lösung des bromwasserstoffsauren Tetrahydro-aldehydkollidin-dibromids werden die beiden Bromatome durch Hydroxyl ersetzt. Wir erhielten eine schön kristallisierende, bromfreie Base von der Zusammensetzung eines Hexahydrodioxy-aldehydkollidins, jedoch nur 30% der theoretisch möglichen Menge, der größte Teil des Reaktionsproduktes blieb harzig.

Wie Lipp<sup>3)</sup> gezeigt hat, wird das  $\Delta^2$ -Tetrahydro- $\alpha$ -picolin bei der Benzoylierung nach der Schotten-Baumannschen Methode unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Benzoylamidobutylmethylketon aufgespalten. Die Benzoylverbindung des Tetrahydro-aldehydkollidins

<sup>1)</sup> Ebenso verhält sich Tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridin.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **258**, 198.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **289**, 2051.

durch Schütteln der Base mit Benzoylchlorid und Kalilauge erhalten, blieb harzig und konnte nicht in analysenreine Form gebracht werden. Aber das *N*- $\beta$ -Naphthalinsulfo-tetrahydro-aldehydkollidin, welches beim Schütteln der Base mit  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid und Natronlauge in befriedigender Ausbeute entsteht, krystallisiert und läßt sich leicht reinigen. Eine Aufspaltung des Pyridinringes, wie sie bei der Benzoylierung des  $\Delta^2$ -Tetrahydro- $\alpha$ -picolins stattfindet, tritt hier nicht ein. Wahrscheinlich dürfte also die Doppelbindung in anderer Stellung als bei der letztgenannten Base liegen.

Zur besseren Erforschung unserer Tetrahydropyridinbasen wäre vor allem eine ergiebigere Darstellungsmethode erwünscht und eine Vergleichung mit Tetrahydربasen, die auf anderem Wege, so besonders nach dem Hofmannschen<sup>1)</sup> Verfahren durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Piperidine gewonnen werden können.

Die immerhin geringe Ausbeute an Tetrahydropyridinbasen bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol veranlaßte uns, unter anderem die Einwirkung von Methylalkohol und Natrium auf Pyridin und Aldehydkollidin, sowie von 4-prozentigem Natriumamalgam und Wasser bei andauerndem Kochen auf Pyridin,  $\alpha$ -Picolin und  $\beta$ -Äthylpyridin zu prüfen.

Die beschriebenen Tetrahydربasen bilden sich dabei in irgend erheblicher Menge nicht; es trat in allen Fällen unter vorübergehender Gelbfärbung eine tiefgreifende Veränderung der Basen ein, zum Teil unter Sprengung des Pyridinringes und Abspaltung von Ammoniak. Über ein ähnliches Verhalten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolinsäure hat Weidel<sup>2)</sup> schon vor vielen Jahren berichtet. Aus Pyridin konnten wir bei der Reduktion mit der vierfachen Gewichtsmenge Natrium und entsprechendem Methylalkohol, sowie bei mehrstündigem Kochen mit Natriumamalgam und Wasser etwa 25 % der möglichen Menge Ammoniak als Salmiak abscheiden; daneben war noch viel Pyridin unverändert geblieben. Noch mehr Ammoniak schien sich aus  $\alpha$ -Picolin gebildet zu haben, nur wenig aus  $\beta$ -Äthylpyridin (beim Kochen mit Natriumamalgam). Die neben Ammoniak entstandenen harzigen, meist dunkel gefärbten Reaktionsprodukte wurden bisher nicht näher untersucht. Der beim Kochen der wäßrigen Pyridinlösung mit Natriumamalgam neben Ammoniak entstandene stickstoffreie Körper wurde als farbloses Öl abgeschieden, das die Eigenschaften eines Lactons besitzt. Erwähnt sei noch, daß Piperidin, in kochender methylalkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, unverändert bleibt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 109 [1885].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 2001 [1879].

### Experimenteller Teil.

#### Reduktion des $\beta$ -Äthylpyridins.

Das  $\beta$ -Äthylpyridin zu den folgenden Versuchen wurde nach der Vorschrift von Stöhr<sup>1)</sup> durch das Quecksilberchloriddoppelsalz gereinigt. Die Base zeigte den Sdp. 163.5—164°.

Die Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde in Portionen von je 15 g in der früher<sup>2)</sup> angegebenen Weise ausgeführt. Auch die Verarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte zunächst wie eben dort beschrieben ist.

#### Bromwasserstoffsäures Tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridin-Dibromid.

Wir fanden es am zweckmäßigsten, das bromwasserstoffsäure Salz des Reaktionsprodukts ohne vorheriges Umkristallisieren in dem 4—5-fachen Volumen Chloroform zu lösen, unter Wasserkühlung mit etwa 120 ccm einer 7-prozentigen Lösung von Brom in Chloroform zu versetzen und die überschüssiges Brom enthaltende Flüssigkeit bei Zimmertemperatur in einer flachen Schale zu verdunsten. Der zurückgebliebene Krystallbrei wurde zuerst mit etwas Essigäther angerührt und abgesaugt, dann das Salz kurze Zeit mit Chloroform erwärmt, nach dem Erkalten wenig Essigäther zugegeben und wieder abgesaugt. So wurden über 9 g farbloses Krystallpulver vom Schmp. 173° (stürmische Zersetzung) erhalten. Durch Lösen in warmem Chloroform und Zusatz von ungefähr dem gleichen Volumen Essigäther konnte das Salz umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt blieb unverändert. Zu den Analysen wurde es bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet.

0.1943 g Sbst.: 0.3101 g AgBr (nach Carius). — 0.1905 g Sbst.: 0.1708 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O. — 0.1759 g Sbst.: 0.1568 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>NBr<sub>3</sub>. Ber. C 23.86, H 3.97, Br 68.18.

Gef. » 24.45, 24.31, » 4.07, 4.08, » 67.92.

Das bromwasserstoffsäure Tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridin-Dibromid ist in Chloroform schwer, in Essigäther kaum löslich; sehr schön kry-stallisiert es aus heißem Alkohol in farblosen Nadelchen.

#### Nitroso-tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridin-Dibromid.

0.6 g reines, aus Alkohol umkristallisiertes, bromwasserstoffsäures Salz wurden in Wasser und verdünnter Schwefelsäure gelöst, dann zur kalten Flüssigkeit Natriumnitrit im Überschuß zugesetzt. Die

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. **45**, 34.

<sup>2)</sup> Koenigs und Bernhart, diese Berichte **39**, 3929 [1905].

ölig ausgeschiedene Nitrosoverbindung erstarrte nach kurzer Zeit kry-stallinisch und krystallisiert aus Äther oder einem Gemisch von Äther und Ligroin bei langsamem Verdunsten im Bechergläschen in schönen farblosen Prismen, die bei 90—91° schmelzen und kaum die Lieber-mannsche Reaktion geben. Die Ausbeute an der Nitrosoverbindung ist quantitativ.

0.1442 g Sbst. (im Vakuum getrocknet: 12.4 ccm N (19°, 723 mm).

$C_7H_{12}N_2OBr_2$ . Ber. N 9.30. Gef. N 9.39.

Gegen 1 g derselben krystallisierten Nitrosoverbindung ließ sich noch aus den vereinigten, dunkel gefärbten Mutterlaugen vom reinen, bromwasserstoffsauren Tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridin-dibromid gewinnen. Die Hauptmenge des Nitrosamins blieb aber harzig und wurde mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure erwärmt und eingedampft, wobei sehr dunkles Harz zurückblieb, das sich fast vollständig in Chloroform löste. Beim Stehen der Chloroformlösung schied sich rasch, besonders nach Zusatz von wenig Essigäther, ein krystallinisches, noch stark gefärbtes Salz aus (ca. 0.9 g). Es ließ sich reinigen durch öfteres Waschen mit Chloroform, darauf folgendes Lösen in warmem Methylalkohol, kurzes Erwärmen mit Blutkohle und Versetzen des Filtrats mit Äther. Sogleich fielen fast farblose feine Nadelchen aus vom Schmp. 195° unter Zersetzung (ca. 0.3 g); nochmaliges Umkrystallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Das Salz ist sehr schwer löslich in Chloroform, auch schwer in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in Methylalkohol und Wasser.

0.1619 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2569 g AgBr (nach Carius).

$C_7H_{14}NBr_3$ . Ber. Br 68.18. Gef. Br 67.52.

Der kleine, noch zur Verfügung stehende Rest des analysierten Salzes wurde in verdünnter schwefelsaurer Lösung nitrosiert. Die farblose ausgeschiedene Nitrosoverbindung konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden, im Gegensatz zu dem sehr leicht krystallisierenden Nitroso-tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridin-dibromid, dargestellt aus dem Salz vom Schmp. 173°. Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure eingedampft gehen wieder beide Nitrosoverbindungen, die ölige ebenso glatt wie die krystallinische, in die ursprünglichen bromwasserstoffsauren Salze vom Schmp. 194° resp. 173° über.

#### Hexahydro- $\beta$ -äthylpyridin<sup>1)</sup>.

Nachdem so durch Bromierung und Nitrosierung des ursprünglichen Reduktionsproduktes die partiell hydrierten Basen möglichst entfernt waren, wurde das Hexahydro- $\beta$ -äthylpyridin mit Natronlauge

<sup>1)</sup> Stöhr, Journ. für prakt. Chem. 45, 43.

abgeschieden und durch das salzaure Salz gereinigt. Dieses schmolz bei 145—146°; das bromwasserstoffsäure Salz bei 130—131°. Den Siedepunkt der Base fanden wir bei 148—150° (720 mm).

### Tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridin.

6 g Dibromid wurden in Portionen von je 2 g in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Zinkstaub reduziert. Wir befolgten dabei die Methode, welche zur Darstellung des Tetrahydro- $\beta$ -kollidins und Tetrahydroaldehydkollidins angegeben ist<sup>1)</sup>. Nach zweitägigem Stehen war die Base nahezu bromfrei.

Die ätherische Lösung derselben wurde mit verdünnter Bromwasserstoffsäure genau neutralisiert und die wäßrige Lösung des Salzes zur Trockne verdampft. Das Salz blieb größtenteils harzig zurück; doch hatten sich auch einige Krystallchen ausgeschieden, die bei der Behandlung mit kaltem Essigäther ungelöst blieben, wenig über 0.1 g (vielleicht das bromwasserstoffsäure Salz einer polymeren Base). Wir haben die Substanz nicht näher untersucht. Das mit Essigäther in Lösung gegangene bromwasserstoffsäure Tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridin (ca. 3.8 g Harz) erhielten wir nicht krystallinisch; daher wurde daraus die Base wieder durch Natronlauge abgeschieden, in ätherischer Lösung getrocknet und hierauf fraktioniert.

Es destillierte nahezu alles bei 157—159° (724.5 mm) über als farbloses, in Wasser ziemlich leicht lösliches Öl von piperidinähnlichem Geruch. Die eiskalte schwefelsäure Lösung entfärbt Permanaganat sofort. Die Lösung des salzauren Salzes, zur Trockne verdampft, erstarrt im Exsiccator zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sehr hygrokopisch und in den meisten Solventien sehr leicht löslich ist.

Das saure weinsaure Salz krystallisiert in farblosen Täfelchen; es wurde durch Lösen der Base in Alkohol und Zugabe von überschüssiger alkoholischer Weinsäure dargestellt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt konstant bei 134°; beim Trocknen im Dampftrockenschrank trat keine Gewichtsabnahme ein.

0.1815 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3384 g CO<sub>2</sub>, 0.1223 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 50.57, H 7.28.

Gef. » 50.85, » 7.49.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol.

Das Platinsalz fällt aus mäßig konzentrierter, mit Salzsäure angesäuerten, wäßriger Lösung rasch krystallinisch aus; es schmilzt bei 164—165° unter Zersetzung. Aus verdünnter Salzsäure erhält man leicht schöne Krystalle; in Alkohol ist das Platinsalz sehr schwer löslich. Beim Trocknen bis 120° trat keine Gewichtsabnahme ein, bei 130—140° Zersetzung.

<sup>1)</sup> Koenigs und Bernhart, diese Berichte 38, 3046, 3931 [1905].

0.2029 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0625 g Pt.

$(C_7H_{13}N)_2PtCl_6H_2$ . Ber. Pt 30.82. Gef. Pt 30.80.

Das Goldsalz fällt aus wäßriger, mit verdünnter Salzsäure angesäuerten Lösung auf Zusatz von Goldchlorid ölig aus und erstarrt bald krystallinisch; aus verdünnteren Lösungen krystallisiert es in schönen Prismen, Schmp. etwa 89° nach vorherigem Sintern; es ist leicht zersetzblich.

Das Pikrat fällt aus heißer, wäßriger Lösung in Nadelchen aus, ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 123—125°.

Die Rückverwandlung des bromwasserstoffsäuren Tetrahydro- $\beta$ -äthylpyridins in das ursprüngliche bromwasserstoffsäure Dibromid durch Bromieren in Chloroformlösung nach dem öfter erwähnten Verfahren, mit 0.3 g bromwasserstoffsäuren Salz ausgeführt, verlief nahezu quantitativ.

#### Reduktion von *s*-Trimethylpyridin.

Die Base war von Kahlbaum bezogen; sie wurde zur Reinigung nochmals fraktioniert. Die Hauptfraktion vom Sdp. 165—166° fand zur Reduktion Verwendung. Die Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde genau, wie bei Aldehydkollidin<sup>1)</sup> beschrieben, vorgenommen. Das verwendete *s*-Trimethylpyridin war in eiskalter, schwefelsaurer Lösung sehr beständig gegen Permanganat; das reduzierte, mit Wasserdampf destillierte Produkt hingegen unbeständig. Nach genauem Neutralisieren mit Bromwasserstoffsäure und Eindampfen erhält man 9.7 g farbloses, krystallinisches Salz aus 6 g *s*-Trimethylpyridin.

Eine Trennung des Gemisches ließ sich durch Umkrystallisieren nicht bewerkstelligen. Es wurde daher wieder in der gewöhnlichen Weise bromiert (ca. 2 g Br) und nach Verdunstung der rotbraunen, überschüssigen, Brom enthaltenden Chloroformlösung der Rückstand mit kaltem Essigäther extrahiert. Dabei blieb hauptsächlich bromwasserstoffsäures Hexahydro-*s*-trimethylpyridin zurück, das durch mehrmaliges Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Essigäther sich reinigen ließ (3.3 g); es schmolz dann noch nicht bei 270°.

Da wir das bromwasserstoffsäure Salz der bromierten Hydrobase nicht krystallinisch erhalten konnten, wurde der eingedunstete Essigätherrückstand in verdünnter Schwefelsäure unter Zugabe von etwas schwefriger Säure gelöst, mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt und zur Extraktion des Nitrosamins wiederholt ausgeäthert. Aus dem bräunlichen, dickflüssigen Ätherrückstand (ca. 1.5 g) schieden sich bald Kräckelchen aus, die durch Ausziehen mit kaltem Äther oder Essigäther von Harz getrennt wurden. Es blieb ein farbloses Kräckelpulver (ca. 0.3 g) zurück, das nach sorgfältigem Waschen mit Essigäther und Äther bei 146° unter stürmischer Zersetzung schmolz. Einmal umkrystallisiert, ist der Körper schwer löslich in Äther und Essigäther, löslich in Chloroform, Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. Beim Kochen mit Silber-

<sup>1)</sup> Koenigs und Bernhart, diese Berichte 38, 3931 [1905].

nitratlösung scheidet sich reichlich Bromsilber ab. Aus den dunkeln, harzigen Mutterlaugen ließen sich keine Krystalle mehr gewinnen.

0.2 g des krystallisierten Nitrosamins wurden im Schälchen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Es entwichen rote Dämpfe und zurück blieb eine krystallinische Masse, die in Chloroform gelöst wurde; auf Zusatz von Essigäther schied sich farbloses Krystallpulver aus vom konstanten Schmp. 193° unter Zersetzung. Leider reichte das Salz nicht mehr zur Analyse aus.

### Isomeres bromwasserstoffsaurer Hexahydro-s-trimethylpyridin.

In der sauren, wäßrigen, nitrosierten und erschöpfend ausgeätherten Lösung war ein bromhaltiges Nitrosamin in irgend erheblicher Menge nicht mehr vorhanden. Es wurde mit starker Natronlauge übersättigt, die abgeschiedenen, gesättigten Basen in Äther aufgenommen, durch verdünnte Bromwasserstoffsäure dem Äther wieder entzogen und die Lösung zur Trockne verdampft. Durch oft wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und Essigäther und Auskochen der schwer löslichen Krystallisation mit Benzol wurde das Salz in zwei Fraktionen zerlegt, in eine schwer lösliche, über 270°, und eine leicht lösliche, bei 204—209° schmelzende. Das letztere Salz krystallisiert in farblosen Nadelchen, dessen Base bromfrei und in eiskalter Lösung ziemlich beständig gegen Permanganat war, wie die aus dem über 270° schmelzenden Salze.

0.1298 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1175 g Ag Br.

$C_8H_{18}NBr$ . Ber. Br 38.48. Gef. Br 38.52.

### Reduktion des Tetrahydro-aldehydkollidins.

Zur Kontrolle unserer früher gewonnenen Resultate stellten wir zuerst das Tetrahydroaldehydkollidin bzw. sein bromwasserstoffsaurer Dibromid mit sorgfältig durch das Pikrat<sup>1)</sup> gereinigtem Aldehydkollidin dar, wobei wir die früher gemachten Angaben bestätigt fanden.

0.7 g reines Tetrahydroaldehydkollidin<sup>2)</sup>, das aus bromwasserstoffsaurerem Dibromid durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure gewonnen war, wurde mit 7 g Natrium und der zehnfachen Menge absolutem Alkohol unter Erwärmen über freier Flamme gekocht. Die Tetrahydrobase war fast vollständig unverändert geblieben. Durch Bromieren des bromwasserstoffsauren Salzes ließen sich wieder etwa 1.9 g des ursprünglichen bromwasserstoffsauren Dibromids erhalten. Kopellidin schien sich kaum spurenweise gebildet zu haben.

Die Überführung in Kopellidin gelang erst nach dem folgenden Verfahren:

<sup>1)</sup> P. Knudsen, diese Berichte **28**, 1759 [1895].

<sup>2)</sup> Koenigs und Bernhart, diese Berichte **38**, 3929 [1905].

Je 0.5 g durch das Dibromid gereinigtes Tetrahydroaldehydkollidin wurden mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.96) und etwa 1 g amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr 15—16 Stunden auf ca. 220° erhitzt: der Röhreninhalt event. mit wäßriger, schwefliger Säure entfärbt, mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert und das farblose Destillat mit Bromwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Es blieb eine in der Kälte krystallinisch erstarrende Salzmasse zurück. Durch Extraktion mit kaltem Essigäther und wiederholtes Umkrystallisieren des in Essigäther ungelösten Krystallpulvers aus einem Gemisch von Aceton und Essigäther, schließlich aus Benzol erhielt man schöne farblose Nadelchen vom Schmp. 174—175°; eine Mischprobe mit reinem bromwasserstoffsaurem Kopellidin schmolz ebenso.

Die freie Base aus dem so gereinigten Salz war in eiskalter Lösung beständig gegen Permanganat und jodfrei.

Das salzaure Salz krystallisiert aus wenig Alkohol auf Zusatz von Essigäther in farblosen Nadelchen vom Schmp. 173—174°, übereinstimmend mit reinem, salzaurem Kopellidin, das zum Vergleich dargestellt wurde; auch eine Mischprobe schmolz unverändert. Die Goldsalze hatten gleichfalls beide den Schmp. 107—109°.

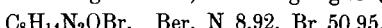
Salze des Isokopellidins konnten bis jetzt aus den Mutterlaugen nicht mit Sicherheit isoliert werden; aber auch die Ausbeute an Kopellidin (ca. 0.3 g reines bromwasserstoffsaures Salz aus 1 g Tetrahydroaldehydkollidin) war keine besonders befriedigende.

Die Oxydation des Tetrahydroaldehydkollidins mit Permanganat in eiskalter, schwefelsaurer Lösung führte nur zu harzigen Produkten; wir konnten lediglich die Bildung von etwas Ameisensäure konstatieren<sup>1)</sup>.

#### Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid.

Zur Ergänzung der ersten Mitteilung über das Dibromid<sup>2)</sup> sei noch die Analyse des Nitroso-tetrahydro-aldehydkollidin-Bromids nachgetragen. Die Substanz wurde mehrmals aus Benzol und Äther umkrystallisiert; sie zeigte dann den Schmp. 107—108°.

0.2104 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 17.3 ccm N (16°, 716 mm). — 0.1988 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.2380 g AgBr (nach Carius).



Gef. » 9.02, » 50.94.

Das reine Nitrosamin wird durch Eindampfen mit der 2—2½-fachen Menge konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad nahezu quantitativ in das bromwasserstoffsauere Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid übergeführt. Das bromwasserstoffsauere Tetrahydro-

<sup>1)</sup> Mit demselben Mißerfolg verlief die Oxydation mit Permanganat bei Tetrahydro-β-äthylpyridin.

<sup>2)</sup> Koenigs und Bernhart, diese Berichte **38**, 3928 [1905].

aldehydkollidin-Dibromid, in Chloroform, Eisessig oder Methylalkohol gelöst, scheint durch überschüssiges Brom auch bei längerem Stehen im direkten Sonnenlicht nicht verändert zu werden.

#### Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid.

Wird eine Lösung von Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid in trocknem Benzol 8—9 Stunden auf 100—120° im geschlossenen Rohr erhitzt, so scheidet sich bromwasserstoffsaurer Dibromid krystallinisch ab, wie schon in der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> bemerkt. In der Benzollösung war dann etwas Aldehydkollidin vorhanden. In erheblicher Menge wird aus dem Dibromid Aldehydkollidin regeneriert bei 2—3-stündigem Erwärmern einer Lösung des bromwasserstoffsauren Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromids in 50-prozentiger Essigsäure mit Silberacetat auf Wasserbadtemperatur oder bei kurzem Kochen einer Eisessiglösung des bromwasserstoffsauren Dibromids bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat und Brom. Auch bei längerem Kochen der essigsauren Lösung mit essigsaurem Natrium bzw. essigsaurem Blei ohne Bromzusatz bildet sich Aldehydkollidin; ebenso tritt die genannte Base auf beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren Dibromids bis zu seinem Schmelzpunkt.

2 g dieses Salzes wurden in Portionen von je 0.5 g im Schwefelsäurebad auf 160—170° erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhörte, die harzige Schmelze dann in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther extrahiert und die ätherischen Auszüge mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt. Ausbeute an Pikrat ca. 0.4 g. Es krystallisiert aus Essigäther oder Wasser in schönen Nadelchen vom Schmp. 164—165°; eine Pikratprobe aus reinem Aldehydkollidin schmolz daneben ebenso. Die freie Base aus dem Pikrat war nahezu bromfrei, in eiskalter, schwefelsaurer Lösung beständig gegen Permanganat und zeigte den Geruch des Aldehydkollidins.

Das Platin- sowie des Goldsalz stimmten ebenfalls in Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften mit den entsprechenden Salzen aus reinem Aldehydkollidin überein. Das lufttrockne Platinsalz wurde noch mit absolutem Alkohol extrahiert; es schmolz bei 180—181°.

0.1652 g Sbst. (bei 100° ohne Gewichtsverlust getrocknet): 0.0485 g Pt. ( $C_8H_{11}N)_2PtCl_6H_2$ . Ber. Pt 29.83. Gef. Pt 29.36.

Das Goldsalz krystallisierte in langen gelben Nadelchen vom Schmp. 193° (unscharf).

Austausch von Brom gegen Hydroxyl im Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid.

Bei anhaltendem Kochen der wäßrigen Lösung des bromwasserstoffsauren Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromids findet Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Es bildet sich eine sauerstoffhaltige, schön krystallini-

<sup>1)</sup> Koenigs und Bernhart, diese Berichte 38, 3931 [1905].

sche Base: der größte Teil des Dibromids verwandelt sich aber in ein harziges Produkt, welches bis jetzt nicht näher untersucht wurde. Nach vielfachen Versuchen schien uns folgendes Verfahren zur Darstellung der krystallinischen Dioxybase am vorteilhaftesten zu sein:

3 g reines bromwasserstoffsäures Tetrahydro-aldehydkollidin-Dibromid wurden in 300 ccm Wasser gelöst und unter Rückfluß etwa 12 Stunden gekocht. Dann wurde die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch Schütteln mit ca. 2.2 g Silbercarbonat entfernt, das klare, nahezu farblose Filtrat zur Trockne verdampft und der braungelbe, harzige Rückstand wiederholt mit kaltem Chloroform extrahiert. Das in Chloroform ungelöste Harz erstarnte nach einiger Zeit zum Teil krystallinisch. Aus Alkohol und Essigäther umkrystallisiert, erhielt man farblose Nadelchen (0.6—0.7 g) vom Schmp. 180—181°. Die freie Base, durch Natronlauge abgeschieden, krystallisiert aus ätherischer Lösung in farblosen Nadelchen vom Schmp. 155°. Der bromfreie Körper sublimiert unzersetzt, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer in Essigäther und Benzol, gegen Permanganat in kalter, schwefelsaurer Lösung wenig beständig.

0.1432 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3179 g CO<sub>2</sub>, 0.1423 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_8H_{17}NO_2$ . Ber. C 60.38, H 10.69.  
 Gef. » 60.54, » 11.04.

Das salzaure Salz wurde durch Übersättigen der freien Base mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen zur Trockne dargestellt und gereinigt durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Essigäther. Das farblose Krystallpulver schmolz bei 200—201°.

0.1300 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0962 g AgCl.  
 $C_8H_{18}NO_2Cl$ . Ber. Cl 18.15. Gef. Cl 18.30.

Das salzaure Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Chloroform.

Auch das Pikrat, das Gold- und Platinsalz, sind in Wasser sehr leicht löslich

#### *N-β-Naphthalinsulfo-tetrahydro-aldehydkollidin.*

0.2 g reines Tetrahydro-aldehydkollidin wurden mit 2 ccm 20-prozentiger Natronlauge, 3 ccm Wasser und ca. 0.5 g in 5 ccm Äther gelöstem β-Naphthalinsulfochlorid 12—14 Stunden geschüttelt, bis die ätherische Lösung chlorfrei war. Dann wurde die ätherische Schicht abgezogen, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Auf Zusatz von leicht flüchtigem Ligroin fiel nun rasch farbloses Krystallpulver aus (0.3 g). Aus Äther und Ligroin krystallisiert es bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in sternförmig angeordneten Blättchen vom Schmp. 71—72°. Die Substanz war chlorfrei, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

0.1741 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.4372 g CO<sub>2</sub>, 0.1066 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{18}H_{21}NO_2S$ . Ber. C 68.56, H 6.67.  
 Gef. » 68.49, » 6.80