

0.1621 g Subst.: 0.3603 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 60.76, H 5.64.

Gef. » 60.62, » 5.60.

Wird sie mit der 10-fachen Menge 20-prozentiger Salzsäure gekocht, so entweicht Kohlensäure. Nach 10 Stunden ist klare Lösung eingetreten. Man verdünnt mit Wasser, filtriert ab und dampft ein. Der Rückstand ist krystallinisch und ein wenig hygroskopisch. Es liegt das Chlorhydrat der Base

4 - Amino-4-methyl-hexanon-(3). C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).NH<sub>2</sub>, vor, wie aus der Analyse des Pikrats (s. unten) hervorgeht.

Durch Kalilauge wird die Base als Öl abgeschieden. Sie riecht nach Kräutern.

Das Chlorhydrat liefert mit Natriumpikrat-Lösung ein schwer lösliches, in dünnen Blättchen krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 147—148°.

0.0930 g Subst.: 0.1487 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 43.55, H 5.06.

Gef. » 43.61, » 5.22.

## 212. Bruno Emmert: Über die Bildung von Dipiperidylen bei der elektrolytischen Reduktion von Pyridin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Mai 1913.)

Bekanntlich entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol unter bestimmten Bedingungen in reichlicher Menge Azobenzol<sup>1)</sup>. Ebenso läßt sich unter Verdoppelung des Moleküls Aceton zu Pinakon<sup>2)</sup> reduzieren. Vor mehreren Jahren zeigte ich, daß auch ganz verschiedene Moleküle bei der Reduktion zusammentreten können. Es entstand nämlich bei der elektrolytischen Reduktion eines Gemisches von Lävulinsäure und Nitrobenzol die  $\gamma$ -Anilido-valeriansäure respektive ihr inneres Anhydrid, das Phenyl-methyl-pyrrolidon<sup>3)</sup>. In allen diesen Fällen tritt die Bindung der beiden Moleküle an einer Stelle ein, welche vor der Reduktion mit einer Valenz des Sauerstoffs besetzt war.

Zur Erklärung solcher Reaktionen habe ich in meiner früheren Mitteilung<sup>4)</sup> zwei Möglichkeiten erwähnt, die Aneinanderlagerung

<sup>1)</sup> Elbs und Kopp, Z. El. Ch. 5, 108 [1898].

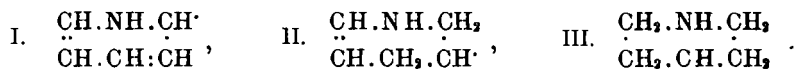
<sup>2)</sup> E. Merck, D. R.-P. 113719 [1899].

<sup>3)</sup> B. 40, 912 [1907].

<sup>4)</sup> loc. cit.

primär gebildeter, freier Radikale und die Kondensation sauerstoffhaltiger Zwischenprodukte. Ist die erstere Erklärung richtig, so muß die Erscheinung auch bei der Reduktion sauerstofffreier Körper auftreten, aber natürlich nicht notwendig praktisch erkennbare Dimensionen annehmen.

Als experimentelles Beispiel wählte ich die elektrolytische Reduktion des Pyridins, welche nach den Arbeiten von Ahrens<sup>1)</sup> unter den von ihm gewählten Bedingungen glatt zum Piperidin führte. Während dieser Reduktion können Radikale entstehen, welche in 1-, 2-, 3- oder 4-Stellung ungesättigt sind. Es seien aus den zahlreichen Möglichkeiten einige Typen herausgegriffen:



Diese Radikale können, was in der Regel geschehen wird, Wasserstoff addieren und in Piperidin übergehen, oder sie können sich mit ihren freien Valenzen zusammenlagern, wobei als Endprodukte der Reduktion Dipiperidyle entstehen würden. Nach dieser Anschauung war möglicherweise ein sehr kompliziertes Gemisch von Dipiperidylen zu erwarten, da jedes Radikal mit jedem anderen zusammentreten kann. Selbstverständlich ist es durchaus nicht nötig, daß alle diese Dipiperidyle in faßbaren Mengen entstehen. Hierfür sind die Reaktionsgeschwindigkeits-Verhältnisse maßgebend, über welche sich nichts voraussagen läßt.

Als ich nun die Reduktion an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung bei hoher Pyridinkonzentration ausführte, konnte ich tatsächlich neben viel Piperidin  $\gamma,\gamma$ -Dipiperidyl und  $\alpha,\alpha$ -Dipiperidyl isolieren. Außerdem erhielt ich noch in größerer Menge ein hochsiedendes Harz, welches der Hauptsache nach als ein Gemisch von Körpern mit mehr als zwei Piperidinkernen anzusehen ist. Daß solche Poly-piperidyle entstehen, ist nach den vorhergehenden Erörterungen ohne weiteres verständlich. Treten nämlich zwei Radikale etwa vom Typus I zusammen, so entstehen Körper mit doppelten Bindungen, welche bei der Weiterreduktion zweikernige Radikale mit freien Bindungen zu bilden vermögen und sich deshalb wieder mit anderen Radikalen verbinden können.

Möglicherweise spielen bei den obigen Reduktionsvorgängen auch intermediär sich bildende Bleiverbindungen oder Blei-pyridinium-Legierungen eine Rolle. Hiefür spricht die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche, welche nach der Reduktion schwammig aufgelockert ist und sich in Lamellen abreiben läßt.

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 2, 577 [1895]. Merck, D. R.-P. 90308 [1896].

## Experimentelles.

100 g Pyridin »Kahlbaum« wurden in 40-prozentiger Schwefelsäure zu 350 ccm gelöst und an der Bleikathode des von Tafel<sup>1)</sup> für die Verarbeitung größerer Substanzmengen konstruierten Apparates mit 60 Ampere — entsprechend einer Stromdichte von 17.1 Ampere pro qdm — elektrolysiert. Die Temperatur war anfänglich bei Kühlung mit fließendem Wasser 20—25°. Nach Verlauf einer Stunde fing sie an langsam zu steigen, da durch Herauswanderung von Schwefelsäure der Widerstand im Kathodenraum wuchs. Wenn etwa 40° erreicht waren, wurden 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, worauf die Temperatur bald wieder auf 20—25° fiel. Die Kathodenflüssigkeit wurde von etwas Blei abfiltriert, mit Kali stark alkalisch gemacht und mit je 300 ccm Äther siebenmal ausgeschüttelt. Der Äther wurde über Kali getrocknet und verdunstet. Vom Rückstand wurde zunächst bei gewöhnlichem Druck die Hauptmenge des Piperidins abdestilliert. Dann wurde bei 17—18 mm Druck weiter fraktioniert. Das Thermometer stieg schnell auf 146°, und bis 152° destillierten etwa 5 g über. Der Siedepunkt ging darauf wieder rasch in die Höhe, und ein großer Teil des harzigen Destillationsrückstandes (6 g) ließ sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Das bei 146—152° übergegangene Destillat erstarrte nur zum Teil zu schönen Nadelchen und war augenscheinlich nicht einheitlich. Zur Trennung wurde es mit 20 ccm Petroläther vom Sdp. 30—35° versetzt, wobei die Krystalle ( $\gamma,\gamma$ -Dipiperidyl) ungelöst blieben, die flüssigen Teile (hauptsächlich  $\alpha,\alpha$ -Dipiperidyl) in Lösung gingen.

 $\gamma,\gamma$ -Dipiperidyl.

Die erhaltenen Krystalle wurden mit Petroläther gewaschen und durch Krystallisation aus Äther gereinigt. Ausbeute 1.5 g.

0.1572 g Subst.: 0.4099 g CO<sub>2</sub>, 0.1714 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.34, H 11.99.

Gef. » 71.12, » 12.20.

Der Schmp. 158—160° und die sonstigen Eigenschaften der freien Base, wie auch ihres Goldsalzes und ihres Quecksilberchlorid-Doppelsalzes stimmen mit den Befunden von Ahrens<sup>2)</sup> überein, welcher das  $\gamma,\gamma$ -Dipiperidyl durch Reduktion von  $\gamma,\gamma$ -Dipyridyl erhalten hat.

 $\alpha,\alpha$ -Dipiperidyl.

Die oben beschriebene, von  $\gamma,\gamma$ -Dipiperidyl befreite Lösung des Destillates in Petroläther wurde bei Atmosphärendruck der Destillation unterworfen. Nach Verdampfung des Petroläthers ging fast alles bei 256—260° über. Ausbeute annähernd 3 g. Mehrere Portionen ver-

<sup>1)</sup> B. 33, 2223, 2226 [1900].

<sup>2)</sup> B. 21, 2930 [1888]; 24, 1478 [1891].

eint wurden längere Zeit mit der dreifachen Menge Petroläther stehen gelassen, wobei nochmals etwas  $\gamma,\gamma$ -Dipiperidyl ausfiel. Nach lang andauerndem Trocknen mit frisch geschmolzenem Kali betrug der Siedepunkt der Base 258—260° (korr.). Blau<sup>1)</sup>, welcher  $\alpha,\alpha$ -Dipiperidyl durch Reduktion von  $\alpha,\alpha$ -Dipyridyl darstellte, fand 259° (korr.).

Zur Analyse wurde das Chlorhydrat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base dargestellt. Die im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz ergab:

0.2447 g Sbst.: 0.4436 g CO<sub>2</sub>, 0.2019 g H<sub>2</sub>O. — 0.3118 g Sbst.: 0.3674 g Ag Cl.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 49.76, H 9.20, Cl 29.41.

Gef. » 49.44, » 9.23, » 29.15.

Die Substanz schien immer noch nicht ganz einheitlich zu sein. Denn das in wäßriger Lösung dargestellte Platinsalz krystallisierte zunächst nicht in charakteristischen Formen, und erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurden auf beiden Seiten abgeschärfte Prismen erhalten. Diese Krystallform zeigte das Platinsalz des vergleichsweise nach der Blauschen Methode dargestellten  $\alpha,\alpha$ -Dipiperidyls ohne weiteres.

0.3110 g Sbst. bei 105° getr.: 0.1048 g Pt.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 33.83. Gef. Pt 33.70.

Zur sicheren Identifizierung versuchte ich schließlich noch das  $\alpha,\alpha$ -Dipiperidyl nach der von Tafel<sup>2)</sup> bei anderen Piperidinderivaten angewandten Methode zu  $\alpha,\alpha$ -Dipyridyl zu dehydrieren und dieses durch seine von Blau studierte Farbreaktion mit Ferrosulfat nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden 0.5 g Substanz mit 5 g Mercuriacetat und 5 ccm Wasser im Bombenrohr 6 Stunden auf 150° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Kali destilliert. Das Destillat gab mit einem Tropfen Ferrosulfat-Lösung die erwartete, äußerst charakteristische, tiefrote Färbung. Es genügt übrigens auch schon, einige Tropfen  $\alpha,\alpha$ -Dipiperidyl mit Quecksilberoxyd im Reagensglas vorsichtig bis zur Reaktion zu erhitzen, um ein Produkt zu erhalten, welches mit Wasser ausgezogen auf Zusatz von Ferrosulfat die obige Reaktion gibt.

<sup>1)</sup> M. 10, 386 [1889].

<sup>2)</sup> B. 25, 1619 [1892].