

Silber gefällt, angewärmt und zwecks langsamer Krystallisation in eine feuchte Kammer gestellt. So wurden charakteristische Krystalle (4- und 8-eckige Plättchen und Sphäroide) von äpfelsaurem Silber erhalten. Die charakteristische, radial-strahlenförmige Struktur der Sphäroide wurde bei Betrachtung der Krystalle in parallel polarisierendem Licht bei gekreuzten Nicols durch das Erscheinen eines schwarzen, zur Peripherie hin sich erweiternden Kreuses bestätigt. Eine Untersuchung auf Weinsäure ergab keine positiven Resultate.

Versuch V wurde mit demselben Resultat wiederholt.

**170. A. E. Tschitschibabin und M. P. Gertschuk:
Reduktionsprodukte von Amino-pyridin-Derivaten.**

(Eingegangen am 20. März 1930.)

Die Reduktion von Amino-pyridin-Derivaten besitzt einiges Interesse als eine Übergangs-Reaktion zu Amino-Derivaten des Piperidins. Diese letzteren Verbindungen sind in ihren chemischen, wie auch in ihren physiologischen Eigenschaften noch sehr wenig untersucht. Besonders interessant wäre es, die Einwirkung der salpetrigen Säure zu prüfen, weil dabei die Möglichkeit einer Ring-Isomerisation nach Demjanoff gegeben ist. Bis jetzt aber ist nur das γ -Amino-piperidin (IV) in Form einiger Salze bekannt, welches von Emmert und Dorn¹⁾, sowie von E. Königs und Normann²⁾ durch Reduzieren des γ -Amino-pyridins nach Wyschnewgradsky-Ladenburg dargestellt wurde.

Die Reduktion des α -Amino-pyridins ist zwar bereits von verschiedenen Forschern untersucht worden, hat aber bis jetzt nicht zur Darstellung des α -Amino-piperidins geführt. Marckwald³⁾ erhielt bei der Reduktion des α -Amino-pyridins mit Natrium und absol. Alkohol als Hauptprodukte nur Piperidin und Ammoniak. Dabei bildeten sich auch höher-siedende Basen, aber in so geringen Mengen, daß dieselben nicht untersucht werden konnten. Neuerdings hat dann Grave⁴⁾ die katalytische Reduktion des α -Amino-pyridins bei Gegenwart von kolloidalem Platin oder Platin-schwarz studiert und dabei mit vorzüglichen Ausbeuten eine Tetrahydroverbindung des α -Amino-pyridins erhalten, die, wie das α -Amino-pyridin selbst, nur mit einem Äquivalent Säure Salze bildet. Bei weiterer katalytischer Reduktion in Gegenwart von Platin-oxyd wird auch diese Verbindung zu Piperidin und Ammoniak reduziert. Unter dem Einfluß von Alkalien, sogar schon in der Kälte, hydrolysiert sich die Tetrahydroverbindung unter Bildung von α -Piperidon und Ammoniak, weshalb Grave ihr die Struktur II des α -Imino-piperidins zuschreibt. Die Unbeständigkeit der Tetrahydroverbindung in Gegenwart von Alkalien führte Grave zur Schlußfolgerung, daß bei der Reduktion des α -Amino-pyridins nach

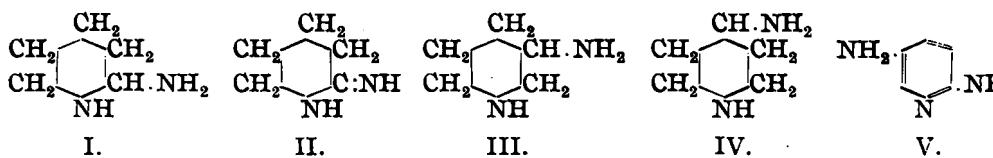
¹⁾ B. 48, 691 [1915].

²⁾ B. 48, 961 [1915].

³⁾ B. 27, 1330 [1894].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1460 [1924].

Wyschnegradsky-Ladenburg das α -Amino-piperidin (I) nicht erhalten werden könne.



In unserem Laboratorium sind Versuche zur Reduktion von α -Amino-pyridin-Derivaten schon vor 10 Jahren unter Mitwirkung von R. A. Konowalowa in Angriff genommen worden. Zuerst wurde das α -Amino- β' -nitro-pyridin der Reduktion unterworfen, in der Absicht das β -Amino-piperidin (III) darzustellen. Die Reduktion mit Natrium und Alkohol führte dann auch zur Gewinnung des Pikrats dieser Base, das aber, wie es scheint, noch nicht völlig rein war. Da hierbei außerdem noch hochsiedende Basen sich bildeten, aus welchen ein Pikrat erhalten wurde, dessen Stickstoffgehalt dem eines Diamino-piperidin-Pikrats entsprach, wurden von R. A. Konowalowa auch Reduktionsversuche mit dem α -Amino-pyridin nach Wyschnegradsky-Ladenburg angestellt. Diese lieferten außer Piperidin und Ammoniak, ebenfalls hochsiedende Basen, aus welchen ein Pikrat erhalten werden konnte, dessen Stickstoffgehalt der Zusammensetzung eines Amino-piperidin-Pikrats entsprach. Über diese Resultate berichtete der eine von uns kurz in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 13. November 1922 in seinem Vortrag „Untersuchungen in der Pyridinreihe“. Leider sind später Fr. Konowalowa die diesbezüglichen Protokolle und Präparate verloren gegangen, so daß wir die Versuche noch einmal von vorn beginnen mußten.

Da zu dieser Zeit in unserem Laboratorium eine gute Methode⁵⁾ zur Reduktion des α -Amino- β' -nitro-pyridins zum α , β' -Diamino-pyridin (V) ausgearbeitet wurde, so begannen wir mit der Reduktion dieser Verbindung in der Hoffnung, aus ihr bessere Ausbeuten an Amino-piperidin als aus der Amino-nitro-verbindung zu erhalten. In der Tat wurde von uns bei der Reduktion des α , β' -Diamino-pyridins mit Natrium in Alkohol das β -Amino-piperidin mit Ausbeuten von 30% erhalten und in reinem Zustande abgeschieden. Bei Wiederholung der Reduktionsversuche mit dem α -Amino-pyridin nach Wyschnegradsky-Ladenburg konnten wir aus den hochsiedenden Fraktionen des Reduktionsproduktes das reine Pikrat abscheiden, dessen Analyse zeigte, daß es auf 1 Mol. Amino-piperidin 2 Mol. Pikrinsäure enthielt. Dementsprechend ist das α -Amino-piperidin, ebenso wie seine β - und γ -Isomeren, eine 2-säurige Base; es unterscheidet sich hierin wesentlich von Graves Tetrahydroverbindung, die, wie das α -Amino-pyridin selbst, eine einsäurige Base ist. Von der Tetrahydroverbindung unterscheidet sich das α -Amino-piperidin auch durch seine Beständigkeit gegenüber Alkalien so daß es aus alkal. Lösung mit Wasserdampf abdestilliert werden kann,

⁵⁾ Tschitschibabin, Kirssanow, B. 60, 766 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 59, 405 [1927].

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des α , β' -Diamino-pyridins.

Die Reaktion wurde in einem Rundkolben ausgeführt, welcher mit einem Rührer und einem Vorstoß mit Rückflußkühler versehen war; der weite Hals des Kolbens ermöglichte das Eintragen des Natriums und die Einführung eines Tropftrichters zum Eingießen des Alkohols. In den Kolben wurde zuerst die Lösung von 20 g des Diamino-pyridins in 100 ccm absol. Alkohol eingegossen; dann wurden, unter Erwärmung des Kolbens in einem Ölbad, 70 g Natrium und 400 ccm absol. Alkohol in Portionen zugesetzt. Der Zusatz dieser Reagenzien wurde so reguliert, daß das Reaktionsgemisch in gleichmäßigem Sieden blieb. Dabei wurde die Temperatur des Ölbades allmählich von 90° bis auf 145° erhöht.

Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Wasser versetzt und dann mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und hiernach im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 40-proz. Ätzkali-Lösung behandelt, und die ausgesalzenen Basen oftmals mit Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen wurden dann mit Pottasche und mit Bariumoxyd getrocknet. Schließlich wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand unter verminderter Druck fraktioniert, wobei sich folgende Fraktionen ergaben:

1) 71—76°... 1 g; 2) 76—79°... 5.5 g; 3) 100—105°... 0.5 g.

Die zweite Fraktion destillierte nach dem Trocknen mit Bariumoxyd unter 10 mm Druck bei 70—71°. Die so gewonnene Base stellte eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch dar. Sie war sehr hygroskopisch und absorbierte an der Luft rasch Kohlensäure und Feuchtigkeit, so daß ihre Untersuchung einige Schwierigkeiten bereitete.

0.1010 g Sbst.: 0.2203 g CO₂, 0.1121 g H₂O.

C₅H₁₂N₂. Ber. C 60.00, H 12.00. Gef. C 59.49, H 12.41.

Gewicht des Wassers bei 20°: 2.0248 g, Gewicht der Base: 1.9464 g; $d_{20}^{20} = 0.9608$. — Brechungskoeffizient $n_0^{20} = 1.4846$, Mol.-Refrakt. gef. 29.83, ber. für das Amino-piperidin 29.85.

Pikrat des β -Amino-piperidins: Krystallisiert aus Wasser in langen, gelben Nadeln, die bei 226—226.5° schmelzen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

0.0741 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 741 mm).

C₅H₁₂N₂[C₆H₃(NO₂)₃.OH]₂. Ber. N 20.07. Gef. N 19.87.

Das Chloroplatinat des β -Amino-piperidins wurde durch Fällen von salzsauren Lösungen der Base mit Platinchlorid-Lösung in orangefarbenen Krystallen erhalten.

0.1510 g Sbst.: 0.0576 g Pt.

C₅H₁₂N₂. H₂PtCl₆. Ber. Pt 38.28. Gef. Pt 38.18.

Chlorhydrat des β -Amino-piperidins: Fällt beim Durchleiten von trocknem Chlorwasserstoff durch eine Lösung der Base in absol. Äther in weißen Krystallen aus, die an der Luft momentan zerfließen.

Reduktion des α -Amino-pyridins.

40 g frisch aus Benzol umkristallisiertes α -Amino-pyridin wurden in 200 ccm absol. Alkohol gelöst und durch Zusatz von 125 g Natrium und 700 ccm absol. Alkohol unter den oben für die Reduktion des α , β' -Diamino-pyridins angegebenen Bedingungen reduziert. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis das Übergehende

nicht mehr alkalisch reagierte. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, im Vakuum zur Trockne eingedampft, dann mit 40-proz. Ätzkali-Lösung versetzt und die Base mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und mit Bariumoxyd wurde der Äther abdestilliert, und der Rückstand unter 15 mm Druck fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

1) bis $73^{\circ}\dots 6$ g; 2) $73-95^{\circ}\dots 1.8$ g; 3) $100-130^{\circ}\dots 1.2$ g; 4) $130-160^{\circ}\dots 1.4$ g.

Die Fraktion I besteht hauptsächlich aus Piperidin. Die Fraktionen 2 und 3 stellen ungefärbte Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch dar, der dem Geruch des β -Amino-piperidins ähnelt. Aus diesen Fraktionen wurde durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure in alkohol. Lösung und oftmalige Krystallisation ein einheitliches Pikrat ausgeschieden, welches lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 214° bildete, die in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich waren.

0.0867 g Sbst.: 0.1170 g CO_2 , 0.0299 g H_2O . — 0.0895 g Sbst.: 16.5 ccm N (23° , 734 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2$, $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}]$. Ber. C 40.65, H 4.05, N 21.65.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$, $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}]_2$. Ber. C 36.56, H 3.85, N 20.07.

Gef. .., 36.80, .., 3.85, .., 19.94.

Das Salz ist also eine Verbindung von 1 Mol. Amino-piperidin mit 2 Mol. Pikrinsäure.

171. Hermann Lux: Zur Kenntnis des Bromchlorids.

(Eingegangen am 4. April 1930.)

Lebeau¹⁾ und Karsten²⁾ stellten fest, daß die Schmelz- und Siedekurven der Brom-Chlor-Mischungen regelmäßig verlaufen, ohne die Existenz einer Verbindung anzudeuten. Eine Reihe anderer Beobachtungen³⁾ spricht aber dafür, daß es eine Verbindung gibt. Ein unmittelbarer, sicherer Beweis für die Existenz der Verbindung und für ihre Formel fehlte bisher. Er ließ sich durch die folgenden, gelegentlichen Versuche erbringen:

Wie thermodynamisch leicht zu begründen ist, kann der aus einer beliebig zusammengesetzten Mischung von Brom und Chlor unter dem Druck P entwickelte Dampf beide Komponenten höchstens im Verhältnis $\frac{\text{Br}}{\text{Cl}} = \frac{p_{\text{Br}}}{P - p_{\text{Br}}}$ enthalten („Grenzverhältnis“). p_{Br} bedeutet dabei den Dampfdruck des reinen Broms, der der Badtemperatur entspricht. Findet sich mehr Brom, so beweist dies die Anwesenheit einer Verbindung, die Brom enthält und flüchtiger als Brom selbst ist.

Ich unterwarf eine aus etwa gleichen Teilen Chlor und Brom hergestellte Mischung in einem Flüssigkeitsbade langsamer Destillation, entnahm (mittels

¹⁾ P. Lebeau, Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 589 [1906].

²⁾ B. J. Karsten, Ztschr. anorgan. Chem. **53**, 365 [1907].

³⁾ M. Delépine u. L. Ville, Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 1390 [1920]; G. S. Forbes u. R. M. Fuoss, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 142 [1927]; K. H. Butler u. D. Mc Intosh, C. 1928, I 1629; S. Barratt, Proceed. Roy. Soc. London **122**, 582 [1929].