Zur Kenntnis einiger Tetrahydropyridine und ihres Verhaltens zu Aldehyden;

von *A. Lipp* und *E. Widmann*.

[Mitteilung aus dem org.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 12. Februar 1915.)

Nach Untersuchungen des einen von uns sind δ -Aminoketone, wie man sie bei der Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf das Bromid des *n*-Acetobutylalkohols in erster Linie erwarten sollte, nicht beständig, sondern sie spalten entweder für sich oder bei der Salzbildung Wasser ab und gehen in Tetrahydropyridine über.¹⁾ Ähnlich verhalten sich γ -Aminoketone, die dabei Pyrroline liefern.²⁾ Wegen dieses Verhaltens wurden die γ - und δ -Aminoketone mit den γ - und δ -Oxysäuren verglichen und auf das verschiedenartige Verhalten gegenüber den α -Aminoketonen hingewiesen.

Durch spätere Untersuchungen Gabriels³⁾ und seiner Mitarbeiter wurde dieses Verhalten der γ - und δ -Aminoketone bestätigt. Wenn Gabriel 1908 schreibt:⁴⁾ „Wie sich höhere Aminoketone, in denen die Gruppen NH_2 und CO durch mehr als drei Methylengruppen getrennt sind, verhalten, bleibt noch ungewiß, da Repräsentanten dieser Körperklasse meines Wissens unbekannt sind“, so entspricht dies nicht den Tatsachen. Zwar hat Gabriel⁵⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2844, II (1886); **25**, 2190, II (1892) und diese Annalen **289**, 173 (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2844, II (1886); Markwalder, Journ. prakt. Chem. **75**, 329 (1907); Hielscher, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 277, I (1898); S. März, Diss. Techn. Hochsch. München 1913.

³⁾ Gabriel und Colman, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 513, I (1908); Gabriel, ebenda **41**, 1127, I, 2010 II; **42**, 1283, I (1909); mit Colman **42**, 1243, I.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2010, II.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1240, II (1909).

diesen Irrtum nachträglich berichtigt, aber unvollständig.

Zu jener Zeit war nicht nur das von dem einen von uns dargestellte Benzoylderivat des δ -Aminobutylmethylketons und das entsprechende benzoylierte Aminoketon aus dem β -Conicein von Braun¹⁾ bekannt, wie Gabriel anführt, sondern auch Benzoyl-N-methylaminobutylmethylketon²⁾ und N-Phenylaminobutylmethylketon.³⁾ Außerdem hatte der eine von uns, wie oben erwähnt, schon viel früher gezeigt, daß δ -Aminoketone nicht beständig sind, sondern Wasser abspalten und hydrierte Pyridine liefern.

Auch sehen wir uns bei dieser Gelegenheit veranlaßt, darauf hinzuweisen, daß damals außer der von Hielscher⁴⁾ weiter verfolgten, von dem einen von uns⁵⁾ zuerst beobachteten Tatsache, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brompropylmethylketon statt des zu erwartenden γ -Aminoketons ein Pyrrolderivat entsteht, auch entsprechende arylierte γ -Aminoketone und ihr Verhalten bekannt waren, nämlich das Phenyl- und p-Toluy laminopropylmethylketon.⁶⁾

Die Neigung zur Wasserabspaltung ist eine verschiedene, je nachdem mit dem Stickstoff eine Alkyl- oder Arylgruppe verbunden ist. Während von Aminoketonen mit Wasserstoff oder einem Alkyl am Stickstoff weder die freien Ketone noch Salze derselben erhalten werden konnten, lassen sich arylierte γ - und δ -Aminoketone im freien Zustand gewinnen, die erst bei der Salzbildung in Pyrrolin oder Tetrahydropyridine übergehen.⁷⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3096, III (1905).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2471, III (1905).

³⁾ Diese Annalen **289**, 234 (1896).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 277, I (1898).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2844, II (1886).

⁶⁾ Journ. prakt. Chem. **75**, 329 (1907).

⁷⁾ Vgl. auch Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1259, I (1909).

Durch spätere, vorläufig veröffentlichte Untersuchungen von uns¹⁾ wurden aber Tatsachen bekannt, die zu der Annahme drängten, daß in der wäßrigen Lösung von N-Methyltetrahydropicolin das entsprechende freie Aminoketon vorhanden sei. Ebenso ist in der wäßrigen Lösung des 2-Methylpyrrolins γ -Aminopropylmethylketon enthalten.²⁾ Es folgt dies besonders aus dem Verhalten der wäßrigen Lösungen dieser Basen zu Benzoylchlorid unter den von Schotten-Baumann angegebenen Bedingungen, dann zu Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin.

Im folgenden wird gezeigt werden, daß sich das N-Äthyltetrahydropicolin sowie das α , β -Dimethyltetrahydropyridin analog verhält. Man darf daher wohl die Annahme machen, daß dies ein allgemeines Verhalten des Tetrahydropicolins und seiner am Stickstoff alkylierten Homologen ist.

Von besonderer Bedeutung ist die Einwirkung von Formaldehyd und seinen Homologen auf am Stickstoff alkylierte Tetrahydropicoline. Diese Reaktion wurde zuerst von dem einen von uns am N-Methyl- Δ^2 -tetrahydro- α -methylpyridin studiert³⁾ und später von Ladenburg und seinen Schülern⁴⁾ auf homologe Basen übertragen, obwohl der eine von uns diese Untersuchungen sich vorbehalten hatte. Auch führten sie die Reaktion mit Acetaldehyd aus.

Das Verhalten des Tetrahydropicolins selbst zu Formaldehyd ist bisher noch nicht genauer untersucht.

Nach den beim Studium des Reaktionsproduktes von Formaldehyd mit N-Methyltetrahydropicolin damals erhaltenen Resultaten mußte man annehmen, daß sich der Aldehydrest in der α -Stellung zum Stickstoff in

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2471, III (1905).

²⁾ S. März, Diss. Techn. Hochschule München 1913.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2197, II (1892) und diese Annalen 294, 135 (1896).

⁴⁾ Diese Annalen 304, 54 (1899).

das Molekül einfügt, wie es nachstehend veranschaulicht ist:

Zu dieser Annahme veranlaßte einmal die große Ähnlichkeit der Konstitution des N-Methyltetrahydropicolins mit der des Chinaldins und Picolins, welche in der angeführten Weise mit Aldehyden reagieren.¹⁾

Auffallend war allerdings, daß beim N-Methyltetrahydropicolin die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja auch bei 0° stattfindet, während man bei den erwähnten Basen über 100° erhitzen muß.

Als besondere Stütze für die erwähnte Annahme mußte man aber dann die Tatsache betrachten, daß die neue sauerstoffhaltige Base bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei Wasserstoffatome aufnimmt und in eine Verbindung übergeht, die beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° glatt unter Wasserabspaltung einen Stoff liefert, der nach den damals vorliegenden Angaben als identisch mit einer Base angesehen werden konnte, welche Ladenburg²⁾ aus dem N-Methylpipercolylalkin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig erhielt:

Beide Basen lieferten also danach dasselbe N-Methyl- α -vinylpiperidin. Daher mußte man auch annehmen, daß das reduzierte Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit N-Methyltetrahydropicolin die Konstitution von Ladenburgs N-Methylpipercolinalkin besitze. Auffallend war allerdings, daß letztere Base sich von der ersteren in wesentlichen Punkten unterschied. Aus ver-

¹⁾ Lit. diese Annalen 294, 136 (1897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1061, I (1893).

schiedenen Gründen glaubte der eine¹⁾ von uns, daß diese Abweichungen durch eine Verunreinigung der Ladenburgschen Base bedingt seien. Indes führte Ladenburg²⁾ den Nachweis, daß dies nicht der Fall ist, und daß tatsächlich die aus dem N-Methyltetrahydropicolin gewonnene Verbindung verschieden von dem N-Methylpipercolylalkin ist. Da auch Stereoisomerie ausgeschlossen war, so mußten beide Basen verschiedene Konstitution haben.

Ladenburg suchte dann durch Abbau der Base aus dem N-Methyltetrahydropicolin deren Konstitution endgültig aufzuklären. Zu diesem Zwecke wurde das daraus erhaltene, oben erwähnte N-Methylvinylpiperidin mit Zinn und Salzsäure reduziert und das Chlorhydrat der so gewonnenen Base durch Destillation im Salzsäurestrom entmethyliert. Dabei resultierte eine sekundäre Base, die sehr nahe mit dem β -Äthylpiperidin übereinstimmte.

Durch Destillation des salzsauren Salzes dieser Base mit Zinkstaub wurde β -Äthylpyridin erhalten.

Unter der Voraussetzung, daß bei letzterer Operation keine Wanderung der Alkylgruppe stattfindet, mußte daher auch das Ausgangsprodukt eine andere Konstitution besitzen, als der eine von uns angenommen hatte, weil sonst bei diesem Abbau α -Äthylpyridin hätte entstehen müssen.

Nach Feststellung dieser Resultate kam Ladenburg zu der Ansicht, daß die Einwirkung des Formaldehyds auf N-Methyltetrahydropicolin in folgender Weise verlaufe:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2197, II (1892) und diese Annalen 294, 135 (1896).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1060, I (1893) und diese Annalen 301, 117 (1898).

daß also der Aldehydrest in der β -Stellung in das Molekül eingreife.

Aus dieser Base soll dann bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol N-Methyl- α -pipecolin- β -alkin und nicht N-Methyl- α -pipecolylalkin entstehen. Weiter nahm er an, daß bei der Wasserabspaltung durch Erhitzen mit Salzsäure N-Methyl- α, β -äthylpiperidin (I) sich bilde, welches bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure zwei Wasserstoffatome aufnehmen und fast ausschließlich N-Methyl- β -äthylpiperidin (II) liefern soll:

Zwar wird unter diesen Annahmen die Entstehung der letzteren Base erklärlich, allein es kann nicht geleugnet werden, daß das Verhalten des N-Methyl- α, β -äthylpiperidins zu Zinn und Salzsäure ein ganz unverständliches ist. Man hätte erwarten sollen, daß hierbei die einfache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Vierring nicht gesprengt werde. Wenn bei der Behandlung von Piperidin- und Chinolinderivaten mit Zinn und Salzsäure Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen auch in einfache Bindungen übergeführt werden, ähnlich wie dies bei verschiedenen Tetrahydropyridin-abkömmlingen beobachtet wurde¹⁾, so ist doch eine Sprengung der einfachen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen durch diese Reagenzien nicht konstatiert. Ebenso unwahrscheinlich ist eine solche beim N-Methyl- α, β -äthylpiperidin in dem Vierring. Sollte aber dennoch eine solche stattfinden, so ist nicht einzusehen, warum dabei nur gerade N-Methyl- β -äthylpiperidin gebildet werden soll. Ebensogut könnte die entsprechende α -Verbindung oder N-Methyl- α, β -dimethylpiperidin entstehen.

¹⁾ Diese Annalen 289, 173 (1896).

Ferner war nicht ausgeschlossen, daß bei der Destillation mit Zinkstaub eine Wanderung des Alkyls stattfindet.

Daher war es immer noch zweifelhaft, ob die Einwirkung des Formaldehyds auf N-Methyltetrahydropicolin so verlaufe, wie Ladenburg annimmt.

Allerdings konnte die frühere Ansicht des einen von uns über den Verlauf dieser Reaktion nicht mehr aufrecht erhalten werden, weil nämlich das N-Methyl- α -pipercolylalkin Ladenburgs verschieden von der empirisch gleich zusammengesetzten Base aus N-Methyltetrahydropicolin ist.

Außerdem fiel auch die Hauptstütze für die Ansicht des einen von uns mit der Richtigstellung einer irrtümlichen Angabe Ladenburgs.¹⁾ Er konnte nämlich bei Wiederholung seiner Versuche über die Wasserabspaltung aus dem N-Methyl- α -pipercolylalkin die früher erhaltenen Resultate nicht bestätigen. Bei Anwendung größerer Mengen des Ausgangsmaterials erhielt er nur sehr wenig einer bei 150° siedenden Base, die mit dem oben erwähnten N-Methylvinylpiperidin nicht identisch sein kann.

Die erwähnten Tatsachen und Überlegungen schienen uns genügend Anlaß zu geben, die Frage nach der Konstitution des Einwirkungsproduktes von Formaldehyd auf N-Methyltetrahydropicolin nochmals aufzunehmen.

Zunächst stellten wir uns die Aufgabe, einwandfrei nachzuweisen, daß bei dieser Reaktion ein vierfach hydriertes β -Pyridin- oder ein β -Piperidinderivat entsteht.

Es wurde ein Weg eingeschlagen, auf welchem eine Wanderung der Seitenkette im Pyridin- oder Piperidinkern ausgeschlossen ist.

Das Einwirkungsprodukt des Formaldehyds auf N-Methyltetrahydropicolin wurde mit Natrium und Alkohol reduziert, dann mittels Salzsäure Wasser abgespalten²⁾ und die erhaltene Vinylbase, welche der eine

¹⁾ Diese Annalen 301, 117 (1898).

²⁾ Diese Annalen 294, 135 (1897).

von uns früher irrtümlich als ein α -Piperidinderivat betrachtete, mit Zinn und Salzsäure¹⁾ in ein N-Methylpiperidinderivat übergeführt. Da diese Reaktionen ohne gewaltsame Eingriffe und glatt verlaufen, so sind wohl auch auffallende Wanderungen von Atomgruppen ausgeschlossen.

Anderseits stellten wir nach Stöhr²⁾ β -Äthylpiperidin und daraus seine am Stickstoff methylierte Verbindung und zwar aus dessen Chlormethylat dar. Wir gelangten so zum reinen N-Methyl- β -äthylpiperidin. Dieses sowie eine Reihe seiner Salze wie auch Salze des Chlormethylats verglichen wir eingehend mit der Base aus N-Methyltetrahydropicolin und ihren entsprechenden Verbindungen.³⁾

In allen Punkten wurde dabei Übereinstimmung gefunden. Daher kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die aus dem Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit N-Methyltetrahydropicolin auf dem obenerwähnten Weg erhaltene Base N-Methyl- β -äthylpiperidin ist.

Das Kondensationsprodukt selbst ist daher tatsächlich ein β -Derivat des Pyridins oder Piperidins; allein es entsteht in ganz anderer Weise, als Ladenburg angenommen hat.

Ferner ist durch die erwähnten Versuche festgestellt, daß eine Wanderung der Alkylgruppe bei der von Ladenburg ausgeführten Destillation der als β -Äthylpiperidin angesehenen Base mit Zinkstaub nicht stattfindet.

Das Ergebnis unserer weiteren Versuche führte uns nun zu einer ganz anderen Auffassung der Einwirkung des Formaldehyds auf N-Methyltetrahydropicolin und seine Homologen. Ganz analog verläuft die Reaktion des Acetaldehyds auf diese Basen.

Schon früher wurde von dem einen von uns⁴⁾ be-

¹⁾ Diese Annalen 301, 147 (1898).

²⁾ Journ. prakt. Chem. 43, 153 (1891); 45, 20 (1892).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2276, II (1905).

⁴⁾ Diese Annalen 289, 205 (1896).

obachtet, daß beim Benzoylieren des Tetrahydropicolins nicht das erwartete Benzoylderivat dieser Base entsteht, sondern eine Verbindung, welche aus dem benzoylierten Tetrahydropicolin durch Wasseraufnahme unter Aufspaltung des teilweise reduzierten Pyridinringes sich ableitet, nämlich Benzoylaminobutylmethylketon, entsprechend nachstehenden Formeln:

Damals wurde die Ansicht ausgesprochen, daß diese Aufspaltung des teilweise hydrierten Pyridinringes erst durch den Eintritt der negativen Benzoylgruppe in das Molekül bedingt werde.¹⁾

Ferner wurde gleichfalls früher festgestellt²⁾, daß bei der Einwirkung von Anilin auf Brombutylmethylketon bromwasserstoffsaurer N-Phenyltetrahydropicolin entsteht. Wird aber aus diesem Salz die Base abgeschieden, so findet eine tiefer gehende Veränderung, eine Aufspaltung des teilweise hydrierten Pyridinringes unter Anlagerung der Wasserbestandteile statt, und es entsteht N-Phenylaminobutylmethylketon:

Kommt letzteres mit Säuren zusammen, so entstehen Salze des N-Phenyltetrahydropicolins und nicht, wie man erwarten sollte, solche des Aminoketons. Es findet also hierbei unter Wasseraustritt wieder Ringschluß statt.

¹⁾ Vgl. Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1604, II und 3415, III (1905). Ob die von Reissert beobachtete Aufspaltung des Chinolins beim Benzoylieren mit der erwähnten Aufspaltung zu vergleichen ist, wird untersucht.

²⁾ Diese Annalen 289, 234 (1896).

Ganz analog verhalten sich N-Phenyl- und N-p-Methylphenylaminopropylmethylketon.¹⁾ Auch das Verhalten dieser Verbindungen wurde dem Einfluß der negativen Phenylgruppen zugeschrieben.²⁾

Diese drei letzteren Verbindungen zeigen daher bei der Salzbildung ein ganz ähnliches Verhalten wie das Cotarnin und Hydrastinin, welche gleichfalls unter Wasserabspaltung und Bildung eines teilweise hydrierten Pyridinringes Salze liefern, worauf zuerst Roser³⁾ hinwies.

Beim Freimachen dieser Alkaloide aus ihren Salzen wird der Pyridinring unter Wasseraufnahme wieder gesprengt und es entsteht der entsprechende Aldehyd: Cotarnin oder Hydrastinin, während aus den Salzen des N-Phenyltetrahydropicolins oder der erwähnten Pyrroline bei dieser Gelegenheit sich Ketone bilden.

Bei der Salzbildung des Cotarnins und Hydrastinins entsteht die Doppelbindung zwischen dem Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom, während beim Phenylaminobutylmethylketon und seinen Homologen beim Übergang in Salze die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen sich ausbildet.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß das eben erwähnte eigentümliche Verhalten des Tetrahydropicolins beim Benzoylieren und des N-Phenyltetrapicolins, ebenso wie das des N-Phenyl- und N-p-Toluylypyrrolins nicht allein durch die negativen Gruppen Benzoyl und Phenyl bedingt sei, sondern daß es in erster Linie durch die Konstitution dieser Basen begründet werde, nämlich durch die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, von welchen das eine mit dem Stickstoff und außerdem mit einem Kohlenwasserstoffrest (CH_3) verbunden ist. Dadurch ist die Möglichkeit zur Bildung eines Ketons gegeben, ähnlich wie bei den Salzen des

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 75, 329 (1907).

²⁾ Vgl. auch Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 356, I (1910).

³⁾ Diese Annalen 249, 156 und 168 (1888). Vgl. auch Freund, ebenda 271, 311 (1892).

Cotarnins und Hydrastinins eine solche zur Entstehung eines Aldehyds. Folgende Formeln, worin R Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffradikal bedeutet, mögen dies veranschaulichen:

Ohne Zweifel wird auch das Radikal, welches mit dem Stickstoff verbunden ist, auf das Verhalten der Base einen bestimmten Einfluß ausüben, aber es ist nicht allein maßgebend.

Während nämlich das N-Phenyltetrahydropicolin als solches überhaupt nicht hergestellt werden konnte, sondern nur das entsprechende Aminoketon, lassen sich das Tetrahydropicolin und seine am Stickstoff alkylierten Homologen ebenso wie die entsprechenden Pyrrolinderivate leicht gewinnen. Dagegen konnten von diesen Verbindungen die zugehörigen Aminoketone als solche nicht isoliert werden. Es verhalten sich also γ - und δ -Aminoketone mit einem Aryl am Stickstoff anders als wie solche mit Wasserstoff oder einem Alkyl am Stickstoff.¹⁾

Trotzdem muß aber, wie schon erwähnt, nach dem Verhalten der wäßrigen Lösung des Tetrahydropicolins und seines am Stickstoff methylierten Homologen beim Benzoylieren sowie nach dem Verhalten der letzteren Base in wäßriger Lösung zu Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin angenommen werden, daß sie als Aminoketone in Lösung sind. Schon beim Abscheiden aus der wäßrigen Lösung mittels Ätzkalis oder Pottasche findet unter Wasserabspaltung ganz ähnlich wie bei der Salzbildung Ringschluß statt, und es entstehen die entsprechenden Tetrahydropicoline.

Im Einklang damit lösen sich Tetrahydropicolin und seine alkylierten Homologen in Wasser nur ganz allmählich

¹⁾ Vgl. Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 356, I (1910).

auf, obgleich sie in großer Menge darin löslich sind. Sie bleiben zunächst als Öl im Wasser bestehen und erst nach und nach findet Lösung unter Wärmeentwicklung statt, indem eine Wasseranlagerung unter Ringsprengung stattfindet.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist dieses Verhalten beim N-Methyl- und N-Äthyltetrahydropicolin sowie beim α,β -Dimethyltetrahydropyridin mit Sicherheit nachgewiesen.

Auch α -Methylpyrrolin und sein N-Methylderivat verhalten sich ebenso, wie ich gemeinsam mit S. März und K. Seel festgestellt habe.¹⁾

Sobald die Doppelbindung im Pyridinring durch Reduktion aufgehoben wird, hört auch die Labilität der Verbindung auf. Bei den dabei entstehenden Piperidin-derivaten²⁾ ist eine solche Aufspaltung des reduzierten Ringes nicht mehr zu beobachten. Daher ist dieses eigentümliche Verhalten der Tetrahydropyridine, wie schon hervorgehoben, vorzugsweise der darin vorhandenen Doppelbindung zuzuschreiben. Ähnlich verhalten sich Cotarnin und Hydrastinin. Bei der Reduktion der Carbonylgruppe dieser letzteren beiden Basen findet Wasserabspaltung unter Bildung eines widerstandsfähigeren Piperidinringes statt.

Wenn nun eine wäßrige Lösung von N-Methyltetrahydropicolin nicht diese Base als solche, sondern das entsprechende Keton enthält, so wird der Formaldehyd ebenso darauf einwirken, wie dies Tollens und seine Mitarbeiter bei den Untersuchungen über das Verhalten dieses Aldehyds zu Aceton und verschiedenen Ketoverbindungen bei Anwesenheit einer Base, nämlich Calciumhydroxyd, festgestellt haben.³⁾

Es wird zunächst ein Wasserstoffatom des dem Carbonyl benachbarten Methylen durch Methylol ($-\text{CH}_2\text{OH}$)

¹⁾ S. März, Diss. Techn. Hochsch. München 1913.

²⁾ Diese Annalen 289, 198 (1896).

³⁾ Diese Annalen 276, 69, 79, 82 (1893); 289, 46 (1896).

ersetzt werden. Hierauf findet unter Wasserabspaltung Bildung eines Piperidinringes statt, der dann widerstandsfähig und nicht mehr so leicht aufspaltbar ist. Damit scheint die Einwirkung des Formaldehyds auf N-Methyltetrahydropicolin und seine Homologen beendet zu sein. Wenigstens wurde bis jetzt nicht beobachtet, daß mehrere Methylole in das Molekül eintreten, während die Reaktion in den von Tollens und seinen Mitarbeitern studierten Fällen, wo eine solche Ringbildung ausgeschlossen ist, sich wiederholt, bis alle Wasserstoffatome an den mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatomen durch Methylolgruppen ersetzt sind. Außerdem wird die Carbonylgruppe auch noch reduziert. Die Reaktion findet schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht statt.

Mit dieser Annahme wird eine bei der Einwirkung von Formaldehyd auf N-Methyltetrahydropicolin und seine Homologen bis jetzt auffallende Tatsache, nämlich die Leichtigkeit, womit beide Stoffe aufeinander reagieren, verständlich.

Den Reaktionsverlauf veranschaulichen bei Anwendung von Methyltetrahydropicolin folgende Formeln:

Es entsteht also nicht ein Tetrahydropyridin- sondern ein Piperidinderivat mit einem Substituenten in der β -Stellung, im vorliegenden Fall N-Methyl- β -acetopiperidin oder N-Methyl- β -piperylmethylketon.

In gleicher Weise reagieren andere Aldehyde der aliphatischen Reihe.

Dadurch wird auch das Verhalten der so erhaltenen Basen leicht erklärlich, während es nach der erwähnten Annahme Ladenburgs unverständlich bleibt.

Die von dem einen von uns beschriebenen Tetrahydropicoline werden nämlich beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure leicht reduziert.¹⁾ Die gleiche Reduktion wurde von Ladenburg und seinen Schülern²⁾ am N-Äthyl- und N-Propyltetrapicolin vorgenommen. Das durch Einwirkung von Formaldehyd auf N-Methyltetrahydropicolin erhaltene Kondensationsprodukt, das nach der früheren Annahme des einen von uns, sowie nach jener von Ladenburg, gleichfalls ein Tetrahydropicolin sein mußte, wenn auch ein substituiertes, kann auf diesem Weg nicht reduziert werden. Dieses verschiedene Verhalten wäre ganz unverständlich, wird aber erklärlich, wenn N-Methyl- β -acetopiperidin vorliegt.

Auch das übrige Verhalten dieser Base und ihrer Homologen sowie deren Abkömmlinge wird völlig klar, besonders das Verhalten zu Natrium und Alkohol, die Wasserabspaltung aus der dabei entstandenen Base, ferner die Überführung der bei letzterem Vorgang erhaltenen Verbindung in N-Methyl- β -äthylpiperidin. Nachstehende Formeln veranschaulichen diese Reaktionen:

Im folgenden sind die Versuche angeführt, die beweisen, daß in den wäßrigen Lösungen von N-Methyl-

¹⁾ Diese Annalen 289, 173 (1896).

²⁾ Diese Annalen 304, 54 (1899).

und N-Äthyltetrahydropicolin, ferner von α,β -Dimethyltetrahydropyridin Aminoketone enthalten sind.

Für die Kondensationsprodukte der beiden ersten Basen mit Form- und Acetaldehyd wird dann erwiesen, daß Ketoverbindungen vorliegen, die nach den bisherigen Ausführungen nur β -Acetopiperidinderivate sein können.

Die für das Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit N-Methyltetrahydropicolin früher von dem einen¹⁾ von uns sowie von Ladenburg²⁾ aufgestellten Konstitutionsformeln sind daher zu berichtigen, ebenso die von Ladenburg³⁾ den übrigen Kondensationsprodukten dieser Art zuerkannten Konstitutionsformeln. Entsprechend sind auch die früheren Formeln der von diesen Kondensationsprodukten sich ableitenden Derivate zu ändern.

I. N-Methyltetrahydropicolin.

In der wäßrigen Lösung dieser Base⁴⁾ befindet sich eine Verbindung mit der Carbonylgruppe, nämlich

In ihrer Lösung in Wasser entsteht daher beim Behandeln nach Schotten-Baumann die *Benzoylverbindung* $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ein ziemlich dickes, farbloses Öl, das auch bei -12° nicht erstarrte. Im übrigen vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2475 (1905).

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

I.	0,2064 g	gaben	0,5433 CO ₂	und	0,1545 H ₂ O.
II.	0,2215 g	„	0,5820 CO ₂	„	0,1590 H ₂ O.
III.	0,2095 g	„	12,0 ccm Stickgas ⁵⁾	bei	19° u. 712 mm Druck.

¹⁾ Diese Annalen **294**, 135 (1897).

²⁾ Diese Annalen **301**, 117 (1898).

³⁾ Diese Annalen **304**, 54 (1899).

⁴⁾ Diese Annalen **289**, 216 (1896).

⁵⁾ Bei allen Stickstoffbestimmungen wurde das Gas feucht gemessen.

	Ber. für $C_{14}H_{19}O_2N$	I	Gef. II	III
C	72,10	71,78	71,66	—
H	8,15	8,31	7,97	—
N	6,01	—	—	6,19

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 100° ist die Substanz beständig und wird erst bei 140 — 150° gespalten in Benzoesäure (Schmelzpunkt und Krystallform) und *N-Methyltetrahydropicolin*.

Das *Goldsalz* des letzteren krystallisierte in farnkrautähnlich verwachsenen Krystallen und hatte die Eigenschaften des früher beschriebenen Chloraaurats des *N-Methyltetrahydropicolins*.¹⁾

0,1820 g gaben 0,0795 Au.

	Ber. für $C_7H_{13}N.HAuCl_4$	Gef.
Au	43,58	43,68

Der Schmelzpunkt, früher zu 180° angegeben, wird je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden gefunden, bei sehr langsamem Erhitzen bei 140° , bei ziemlich raschem bei 178 — 180° .

Oxim der Benzoylverbindung,
$$\begin{array}{c} C_6H_5CO \\ CH_3 \end{array} > N \cdot (CH_2)_4 \cdot \underset{NOH}{\underset{..}{C}} \cdot CH_3$$

Es konnte auf gewöhnlichem Weg, aber nur als gelbliches Öl erhalten werden, das in Kalilauge leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd wieder ölig abgeschieden wird.²⁾

Nach längerem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure gaben:

- I. 0,2015 g 0,500 CO_2 und 0,1535 H_2O .
 II. 0,2305 g 23,5 ccm Stickgas bei 18° und 708 mm Druck.
 III. 0,2130 g 21,8 „ „ „ 19° „ 703 „ „

	Ber. für $C_{14}H_{20}O_2N_2$	I	Gef. II	III
C	67,74	67,67	—	—
H	8,06	8,47	—	—
N	11,29	—	11,01	10,92

¹⁾ Diese Annalen 289, 220 (1896).

²⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2476 (1905).

Auch mit Phenylhydrazin verbindet sich das Benzoyl-derivat, allein das entstandene Hydrazon war nicht ganz rein zu erhalten.

Berechnete Mengen N-Methyltetrahydropicolins und salzsaures Hydroxylamin reagieren beim Zusammenbringen in wäßriger Lösung unter Selbsterwärmung. Das entstehende salzsaure Salz des Oxims konnte nur in undeutlich krystallinischen Massen erhalten werden, weshalb daraus das freie Oxim dargestellt wurde, welches in schön ausgebildeten Täfelchen von rhombischem Querschnitt krystallisiert und bei 80—81° schmilzt.¹⁾ Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

- I. 0,1950 g gaben 0,4175 CO₂ und 0,2025 H₂O.
 II. 0,1655 g „ 0,3561 CO₂ „ 0,1725 H₂O.
 III. 0,1590 g „ 29,3 ccm Stickgas bei 19° u. 714 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₇ H ₁₄ ON ₂	I	II	III
C	58,33	58,39	58,61	—
H	11,11	11,53	11,17	—
N	19,44	—	—	19,97

Salzsaures Semicarbazon des N-Methylaminobutylmethylketons,

Die wäßrige Lösung des N-Methyltetrahydropicolins reagiert mit der äquivalenten Menge salzsauren Semicarbazids unter schwacher Erwärmung. Es entsteht oben erwähnte Verbindung, die aus heißem absoluten Alkohol in warzigen Krystallaggregaten krystallisiert und bei 162° schmilzt.²⁾

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2476 (1905).

²⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2477 (1905).

- I. 0,2251 g (lufttrocken) gaben 0,1418 AgCl.
 II. 0,1725 g „ „ 0,1090 AgCl.
 III. 0,1090 g „ „ 38,6 ccm Stickgas bei 20°
 und 719 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$C_8H_{18}ON_4 \cdot HCl$	I	II	III
Cl	15,93	15,57	15,62	—
N	25,17	—	—	24,82

Aus dem salzsauren Salz konnte das freie Semi-carbazon in büschelig verwachsenen Nadeln, aber nicht im ganz reinen Zustand erhalten werden.

Mit Phenylhydrazin reagiert die wäßrige Lösung des N-Methyltetrahydropicolins ebenfalls, allein die entstehende Verbindung ist sehr unbeständig, weshalb sie nicht weiter untersucht wurde.

Nach diesen Resultaten kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß das N-Methyltetrahydropicolin in wäßriger Lösung nicht als solches, sondern als N-Methylaminobutylmethylketon enthalten ist.

II. Kondensationsprodukt des N-Methyltetrahydropicolins mit Formaldehyd.

N-Methyl- β -acetopiperidin (s. Einleitung).

Formaldehyd wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 0° auf die wäßrige Lösung des N-Methyltetrahydropicolins. Dabei entsteht oben erwähntes Piperidinderivat. Über Darstellung und Eigenschaften der Base haben wir den früheren Angaben¹⁾ nichts mehr hinzuzufügen. Ihre Konstitution ist aber ganz anders, als damals angenommen wurde. Sie enthält ein Carbonyl und ist N-Methyl- β -acetopiperidin; daher ist sie auch anders konstituiert als Ladenburg²⁾ glaubte.

Es kristallisiert aus Äther in kleinen hübschen Prismen, die bei 118—120° schmelzen. Den Angaben über

¹⁾ Diese Annalen 294, 136 (1897).

²⁾ Diese Annalen 301, 117 (1898).

weitere Eigenschaften und Darstellung des Oxims in den Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2477 (1905) ist nichts mehr hinzuzufügen. Das über Schwefelsäure getrocknete Produkt wurde analysiert.

- I. 0,2372 g gaben 0,5342 CO₂ und 0,2250 H₂O.
 II. 0,2440 g „ 0,5535 CO₂ „ 0,2227 H₂O.
 III. 0,2754 g „ 46,2 ccm Stickgas bei 19° u. 700 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₈ H ₁₀ ON ₂	I	II	III
C	61,53	61,39	61,84	—
H	10,25	10,54	10,14	—
N	17,95	—	—	17,85

Das salzsaure Salz des Oxims erstarrt beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung über Schwefelsäure krystallinisch und schmilzt bei 168°. An feuchter Luft ist es zerfließlich.

Salzsaures Phenylhydrazon des N-Methylacetopiperidins,

Es entsteht sowohl bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die äquivalente Menge des salzsauren Salzes der Base, als auch beim Behandeln der freien Base mit Phenylhydrazin und vorsichtigem Neutralisieren mit Salzsäure. Aus heißem absoluten Alkohol krystallisiert es in glänzenden körnigen Kryställchen, die bei 201—202° schmelzen. Über weitere Eigenschaften und Darstellung vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2478 (1905). Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet.

- I. 0,2112 g gaben 0,1110 AgCl.
 II. 0,1600 g „ 0,0860 AgCl.
 III. 0,1610 g „ 23,8 ccm Stickgas bei 19° u. 716 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ ·HCl	I	II	III
Cl	13,25	12,97	13,25	—
N	15,70	—	—	16,07

Das freie Phenylhydrazon war nur ölig zu erhalten und wurde nicht weiter untersucht.

Salzsaures Semicarbazon des N-Methyl-β-acetopiperidins,

Berechnete Mengen der freien Base und des Semicarbazidchlorhydrats wirken in wäßriger Lösung unter Selbsterwärmung auf einander ein, wobei obige Verbindung entsteht. Darstellung und Eigenschaften sind schon Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2478 (1905) angeführt.

Sie krystallisiert in wasserhellen, sechsseitigen glänzenden Prismen oder Täfelchen, welche lufttrocken 3 Mol. Wasser enthalten und bei 184° schmelzen. Über Schwefelsäure verlieren sie allmählich fast alles Wasser, der Rest desselben entweicht aber auch nicht im Vakuum über Schwefelsäure, sondern erst bei 100—110°.

Das wasserfreie Salz, welches bei 200—202° unter Bräunung und Gasentwicklung schmilzt, nimmt beim Stehen an der Luft nach und nach wieder 3 Mol. Wasser auf.

I. 0,7215 g lufttrocknes Salz verloren über Schwefelsäure 0,1230 g H₂O, dann noch bei 110° 0,0040 g H₂O, zusammen 0,1270 g.

II. 0,2075 g lufttrockenes Salz verloren über Schwefelsäure und schließlich bei 110° 0,0370 g H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	3 Mol. H ₂ O	I	II
H ₂ O	18,21	17,71	17,83

0,2000 g entwässertes Salz nahmen beim Stehen an der Luft 0,0410 g oder 20,5 Proz. H₂O auf, berechnet sind für 3 Mol. allerdings 22,2 Proz.

I. 0,1190 g (bei 110° entwässert) gaben 0,0730 AgCl.

II. 0,1930 g „ „ „ „ 0,1175 AgCl.

	Ber. für	Gef.	
	C ₆ H ₁₁ ON ₄ ·HCl	I	II
Cl	15,12	15,17	15,07

Das freie Semicarbazon kann aus dem salzsauren Salz erhalten werden, wie Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2479 (1905) beschrieben ist, und besitzt die dort erwähnten Eigenschaften. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es

in zu Drusen verwachsenen glänzenden Blättchen, die etwas höher schmelzen als früher angegeben wurde, nämlich bei 182—183°.

Die bei 110° getrocknete Substanz lieferte:

- I. 0,1680 g 0,3320 CO₂ und 0,1420 H₂O.
 II. 0,1965 g 0,3910 CO₂ „ 0,1100 H₂O.
 III. 0,1450 g 38,2 ccm Stickgas bei 26° und 723 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ ON ₄	Gef.		
		I	II	III
C	54,54	54,37	54,25	—
H	9,09	9,47	9,05	—
N	28,28	—	—	27,97

Die vorstehend mitgeteilten Resultate beweisen, daß in dem Kondensationsprodukt des N-Methyltetrahydropicolins mit Formaldehyd eine Ketongruppe enthalten ist. Als ein weiterer Beweis ist die Tatsache zu erwähnen, daß die Base durch Natriumamalgam zu dem zugehörigen sekundären Alkohol reduziert und letzterer wieder zur Ausgangsbase oxydiert werden kann.

Reduktion des N-Methyl-β-acetopiperidins.

N-Methyl-β-piperyl-methylalkin, (C₈H₉NCH₃).CHOH.CH₃.

Als der eine von uns die erwähnte Base noch als N-Methyltetrahydro-α-oxäthylenpyridin auffaßte¹⁾, wurde versucht sie mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren, was aber nicht gelang. Diese Tatsache mußte aus den in der Einleitung erwähnten Gründen auffallend erscheinen, wird aber verständlich, wenn nicht ein vierfach hydriertes Pyridinderivat, sondern ein Acetopiperidin vorliegt. Damals wurde die Reduktion mit Natrium und Alkohol erzielt. Ist die neue Annahme richtig, so muß sie auch mit Natriumamalgam erfolgen. Tatsächlich ist dies der Fall, wenn man die wäßrige Lösung ihres salzsauren Salzes mit der dreifachen Menge des berechneten Natriumamalgams behandelt.

¹⁾ Diese Annalen 294, 141 (1897).

Die Ausführung ist in den Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2480 (1905) eingehender beschrieben.

Das dabei erhaltene Produkt ist dasselbe, wie das früher mit Natrium und Alkohol gewonnene.¹⁾ Wie dieses siedet es unter 718 mm Druck bei 214,5—216,5°, hat aber natürlich eine andere Konstitution, die in der Einleitung schon erwähnt wurde und der Überschrift entspricht.

Zur weiteren Identifizierung der bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhaltenen destillierten Base stellten wir das Gold- und Quecksilberdoppelsalz dar.

Das *Chloraurat* krystallisiert in kleinen Blättchen, die warzig verwachsen sind und bei 123—124° schmelzen. Über Schwefelsäure getrocknet gaben:

I. 0,1775 g 0,0725 Au.

II. 0,2275 g 0,0930 Au.

	Ber. für	Gef.	
	$C_8H_{17}ON.HAuCl_4$	I	II
Au	40,73	40,84	40,87

Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Aus der heißen wäßrigen Lösung schied es sich in kurzen Prismen bis körnigen Kryställchen ab, die bei 165° schmelzen, ohne sich aber vollständig zu verflüssigen. Sie wurden über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2310 g gaben 0,1775 HgS, bei 110° getr.

II. 0,2410 g „ 0,1850 HgS, bei 110° getr.

	Ber. für	Gef.	
	$C_8H_{17}ON.HCl.6HgCl_2$	I	II
Hg	66,46	66,23	66,18

Beide Salze stimmen in Eigenschaften und Zusammensetzung mit den Salzen überein, die früher²⁾ als Goldsalz und Quecksilberchloriddoppelsalz des N-Methylpipercolylalkins beschrieben wurden.

¹⁾ Diese Annalen **294**, 141 (1897).

²⁾ Diese Annalen **294**, 141 (1897).

Es entsteht deshalb bei der Reduktion des N-Methyl- β -acetopiperidins mit Natriumamalgam dieselbe Base wie bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol.

Als Nebenprodukt entsteht bei der Reduktion mit Natriumamalgam außerdem in geringer Menge noch eine höher siedende Base, ohne Zweifel das entsprechende Pinakon, das aber nicht weiter untersucht wurde.

Oxydation des N-Methyl- β -piperyl-methylalkins.

Kommt dem eben erwähnten Reduktionsprodukt tatsächlich die zuerkannte Konstitution zu, so muß es als sekundärer Alkohol wieder in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt werden können, nämlich in N-Methyl- β -acetopiperidin.

Ein Versuch, die Oxydation des basischen Alkohols in Eisessiglösung mit Chromtrioxyd zu bewirken, führte nicht zum Ziel, dagegen gelang sie leicht mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (1:3), wie in den Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2481 (1905) beschrieben ist.

Das salzsaure Salz der bei der Oxydation erhaltenen Base schied sich beim Stehen der konz. Lösung über Schwefelsäure strahlig krystallinisch aus und hat den Schmelzp. 156—157° und ebenso die übrigen Eigenschaften, wie sie früher¹⁾ für das salzsaure Salz des N-Methyl-tetrahydro- α -oxäthylenpyridins angegeben wurden. Über Schwefelsäure getrocknet gaben:

I. 0,1495 g 0,1190 AgCl.			
II. 0,1655 g 0,1330 AgCl.			
	Ber. für	Gef.	
	(C ₆ H ₁₁ N).CO.CH ₃ .HCl	I	II
Cl	19,98	19,67	19,86

Chloraurat. Zur weiteren Identifizierung wurde aus obigem Chlorhydrat das Goldsalz dargestellt. Versetzt man die warme Lösung desselben mit Goldchloridlösung, so scheidet sich zunächst ein Öl aus, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus

¹⁾ Diese Annalen **294**, 138 (1897).

Wasser entstehen gelbe verwachsene Blättchen, die bei 110° sintern, bei 120° schmelzen und bei 135° unter Gasentwicklung sich zersetzen.

I. 0,1980 g, über Schwefelsäure getr., gaben 0,0810 Au.

II. 0,1865 g, „ „ „ „ 0,0765 Au.

	Ber. für		Gef.
	(C ₆ H ₁₁ N).CO.CH ₃ .HAuCl ₄	I	II
Au	40,99	40,91	41,02

Es stimmt daher überein mit dem seinerzeit beschriebenen Chloraurat des N-Methyl-tetrahydro- α -ox-äthylenpyridins.¹⁾

Bei der Oxydation des N-Methyl- β -piperyl-methylalkins mit Chromsäure entsteht also N-Methyl- β -acetopiperidin.

III. Kondensationsprodukt des N-Methyl-tetrahydropicolins mit Acetaldehyd.

N-Methyl- α -methyl- β -acetopiperidin.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf N-Methyltetrahydropicolin wurde schon von Ladenburg und Brandt²⁾ studiert und ganz analog ausgeführt wie früher von dem einen von uns die Kondensation des Formaldehyds mit dieser Base.³⁾

Die hierbei entstehende Base ist aber ganz anders konstituiert als Ladenburg annahm. Sie entspricht der Verbindung, welche bei der Einwirkung von Formaldehyd auf N-Methyltetrahydropicolin entsteht und ist N-Methyl- α -methyl- β -acetopiperidin, entsprechend folgenden Formeln (vgl. Einl.):

nicht aber N-Methyl- α -pipecoleyl- β -methylalkin, wie La-

¹⁾ Diese Annalen 294, 139 (1897).

²⁾ Diese Annalen 304, 79 (1899).

³⁾ Diese Annalen 294, 135 (1897).

denburg annahm, welches daher aus der Literatur zu streichen ist.

Die Reaktion verläuft glatter wie bei Anwendung von Formaldehyd. Im Gegensatz zu den Angaben Ladenburgs findet bei Einhaltung der nachfolgenden Bedingungen keine oder fast keine Harzbildung statt.

Es wird nur wenig mehr als die theoretische Menge Acetaldehyd angewendet. 28 g N-Methyltetrahydropicolin wurden in 450 g Wasser gelöst und die Lösung mit Eis gekühlt. Ferner wurden 12,5 g Acetaldehyd (statt der theoretischen Menge von 11,1 g) in 200 g Wasser gelöst und diese Lösung tropfenweise (6 Tropfen pro Minute) zur obigen Lösung unter beständigem Rühren hinzugegeben. Die Flüssigkeit bleibt auch bei 60stündigem Stehen und nach dem Verdünnen mit Wasser klar.

Nach dieser Zeit wird zum Neutralisieren etwa vorhandener Essigsäure mit etwas Ätzkali versetzt und die entstandene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat säuert man mit Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbad ein, wobei eine bräunlich gefärbte, nicht fest werdende, dickliche Flüssigkeit zurückbleibt, welche das salzsaure Salz der neuen Base darstellt (41 g statt der theoretischen Menge von 45,7 g).

Daraus wurde die Base mit Ätzkali freigemacht, mit Äther ausgezogen und mit Ätzkali die ätherische Lösung gut getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers wurde die Base zunächst im Vakuum destilliert. Unter 11 mm geht sie bei 92—105° über (Ladenburg gibt für 10 mm 106—109° an). Bei 709 mm siedet sie bei 206—211° (Ladenburg gibt für 752 mm 206—210° an).

I. 0,1775 g gaben 0,4555 CO₂ und 0,1700 H₂O.

II. 0,2030 g „ 0,5175 CO₂ „ 0,2100 H₂O.

III. 0,2933 g „ 25,2 ccm Stickgas bei 19,5° u. 723 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₉ H ₁₇ NO	I	II	III
C	69,67	69,98	69,86	—
H	10,96	10,64	10,29	—
N	9,03	—	—	9,37

Den von Ladenburg angeführten Eigenschaften der Base haben wir nichts mehr hinzuzufügen, nur fanden wir, daß die farblose Base an der Luft sich ziemlich rasch gelblichbraun färbt.

Chloroplatinat. Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen der salzsauren Base mit der entsprechenden Menge von Platinchlorwasserstoffsäure bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, auf weiteren Alkoholzusatz entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der aus verdünntem warmen Alkohol umkrystallisiert in schön ausgebildeten flachen Prismen bis Täfelchen erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei $175\text{--}178^\circ$, wobei schwache Gasentwicklung eintritt. Ladenburg, der das Salz zunächst in Öltropfen erhielt, gibt den Schmelzpt. $175\text{--}177^\circ$ an.

0,1860 g gaben 0,0505 g Pt

	Ber. für	Gef.
	$(C_9H_{17}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$	
Pt	27,11	27,15

Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* erhielten wir gleich fest, nicht zunächst als Öl wie Ladenburg. Wird 1 g Base mit Salzsäure neutralisiert und mit 15 g Quecksilberchlorid, gelöst in 300 g Wasser, versetzt, so krystallisiert das Doppelsalz in Kryställchen aus, die rhomboederähnlich sind. Es ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heißem löslich. In absolutem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Es schmilzt unscharf und wie Ladenburg angibt bei $158\text{--}165^\circ$.

0,2115 g gaben 0,1620 HgS, bei 110° getr.

	Ber. für	Gef.
	$C_9H_{17}NO \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$	
Hg	86,11	66,03

Jedenfalls hatten wir dieselbe Base in Händen, wie sie von Ladenburg und Brandt erhalten wurde, wenn wir auch kleine Abweichungen im Siedepunkt der Base und in den Eigenschaften obiger Salze konstatierten.

Oxim des N-Methyl- α -methyl- β -acetopiperidins,

Beim Zusammenbringen einer wäßrigen Lösung der Base mit einer solchen der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin tritt deutliche Erwärmung ein. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit Sodalösung versetzt. Bei längerem Stehen schieden sich Kryställchen aus, welche aus warmem Wasser umkrystallisiert bei 129—131° schmelzen. Es sind charakteristische beiderseits zugespitzte, wetzsteinähnliche Prismen. In kaltem Wasser sind sie ziemlich löslich, nicht wesentlich leichter in heißem. Die Lösung reagiert stark alkalisch. In Äther sind sie leicht, in absolutem Alkohol sehr leicht löslich, dagegen sehr schwer in Petroläther.

I. 0,1710 g gaben 0,4010 CO₂ und 0,1660 H₂O.

II. 0,1740 g „ 27,2 ccm Stickgas bei 20° u. 719 mm Druck.

III. 0,1790 g „ 28,2 „ „ „ 23° u. 718 „ „ .

	Ber. für C ₉ H ₁₈ ON ₂	I	Gef. II	III
C	63,53	63,95	—	—
H	10,58	10,78	—	—
N	16,47	—	16,99	16,85

Salzsaures Oxim. Beim Verdunsten der Lösung des mit Salzsäure neutralisierten Oxims im Vakuum über Schwefelsäure erhält man zunächst einen dicken Sirup, der beim Umrühren mit dem Glasstab krystallinisch wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, kommt das Salz in zu Drusen verwachsenen Prismen heraus. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht, weniger leicht in Alkohol löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 191—193°, wobei schwache Gasentwicklung stattfindet.

0,1420 g gaben 0,0975 AgCl.

	Ber. für C ₉ H ₁₈ ON ₂ ·HCl	Gef.
Cl	17,17	16,99

Semicarbazon des N-Methyl- α -methyl- β -acetopiperidins,

Als 3 g Base, gelöst in 10 ccm Wasser, mit einer Lösung von 3 (statt 2,16) g Semicarbazidchlorhydrat in 5 ccm Wasser zusammengebracht wurden, trat keine merkliche Erwärmung ein. Auf Zusatz der entsprechenden Menge Natriumacetats schied sich nichts ab, und Äther nahm aus dieser Lösung nichts auf. Jedenfalls befand sich darin das Acetat des Hydrazons. Hierauf wurde die Lösung konzentriert und mit Pottasche versetzt. Nach längerem Stehen ging die Flüssigkeit in einen Krystallbrei über. Die abgeschiedene Krystallmasse ist in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich, sehr schwer in Äther. Das Semicarbazon kann aus warmem Äther umkrystallisiert werden. Es bildet tafelförmige Kryställchen, die bei 168—170° unter Gasentwicklung schmelzen.

- I. 0,1795 g gaben 0,3735 CO₂ und 0,1495 H₂O.
 II. 0,1730 g „ 43,2 ccm Stickgas bei 25° u. 714 mm Druck.
 III. 0,1770 g „ 42,5 „ „ 22° „ 725 „ „

	Ber. für C ₁₀ H ₂₀ ON ₄	I	II	III
C	56,60	56,74	—	—
H	9,43	9,25	—	—
N	26,41	—	26,30	26,05

Die Base enthielt also eine Carbonylgruppe. Dafür spricht auch ihr Verhalten beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser.

Reduktion des N-Methyl- α -methyl- β -acetopiperidins.

N-Methyl- α -methyl- β -piperylmethylalkin (nach *Ladenburg N-Methyl- α -pipekolyl- β -methylalkin*), (C₇H₁₄N)CHOH.CH₃.

Das Kondensationsprodukt des N-Methyltetrahydropicolins mit Acetaldehyd wurde von *Ladenburg* und *Brandt* mit Alkohol und Natrium reduziert, ebenso kann dies mit Natriumamalgam erfolgen. Die Reduktion ver-

läuft in anderer Weise, als Ladenburg annahm, sie besteht in der Überführung eines Ketons in den zugehörigen Alkohol, führt aber zu der gleichen Base, die Ladenburg erhalten hat und besitzt zufällig die von ihm angenommene Konstitution.

Es wurde die 4fache Menge der theoretisch nötigen Menge Natriumamalgams angewendet und ebenso verfahren wie bei der Reduktion des N-Methyl- β -acetopiperidins.

Die ätherische Lösung der reduzierten Base wird mehrere Tage mit Ätzkalistückchen getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht die Base unter 716 mm bei 224—226° über. Ladenburg gibt den Siedepunkt bei 756,8 mm zu 222—224°, also etwas niedriger an.

Sie bildet eine farblose, glycerinähnliche Flüssigkeit von schwachem ammoniakalischen Geruch. Außer der kleinen Differenz im Siedepunkt stimmen die Eigenschaften mit den von Ladenburg angegebenen überein. Die weiteren von Ladenburg angeführten physikalischen Konstanten wurden von uns nicht bestimmt.

- I. 0,1955 g gaben 0,4915 CO₂ und 0,2150 H₂O.
 II. 0,1800 g „ 16,0 ccm Stickgas bei 24° u. 717 mm Druck.
 III. 0,1810 g „ 15,7 „ „ „ 18° „ 707 „ „

	Ber. für C ₉ H ₁₉ NO	I	II	III
C	68,79	68,56	—	—
H	12,10	12,22	—	—
N	8,92	—	9,44	9,85

Das Chlorhydrat konnte entsprechend Ladenburgs Angaben nur als Sirup oder gummiähnliche Masse erhalten werden.

Chloroplatinat, (C₉H₁₉NO)₂.H₂PtCl₆. Beim Zusammenbringen der Komponenten in alkoholischer Lösung entsteht kein Niederschlag, erst nach längerem Stehen scheiden sich körnig polyedrische Kryställchen ab. Sie schmelzen unter Gasentwicklung bei 200° (Ladenburg gibt 197—198° an). In absolutem Alkohol sind sie sehr schwer, leicht dagegen in Wasser löslich.

0,1720 g gaben 0,0460 Pt

	Ber.	Gef.
Pt	26,95	26,75

Chloraurat, $C_9H_{19}NO.HAuCl_4$. Löst man die beim Verdunsten der wäßrigen Mischung der Komponenten im Vakuum erhaltenen krystallinischen Krusten in Wasser von 40—50°, so erhält man beim Stehen warzig verwachsene Kryställchen des Goldsalzes, die bei 133° zu erweichen beginnen und bei 148° klar geschmolzen sind. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich leicht, leichter bei 40—50° löslich.

0,1840 g gaben 0,0725 Au.

	Ber.	Gef.
Au	39,67	39,40

(Von Ladenburg wurde es wegen seiner Zersetzlichkeit in heißem Wasser nicht weiter untersucht.)

Etwas abweichend von den Angaben Ladenburgs sind unsere Beobachtungen über das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_9H_{19}NO.HCl.6HgCl_2$. Bringt man die heißen wäßrigen Lösungen der salzsauren Base und des Quecksilberchlorids zusammen, so bleibt die Mischung klar. Beim Stehenlassen scheiden sich Kryställchen aus, welche beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in kurzen, rechtwinkligen kleinen Prismen herauskommen. In kaltem Wasser sind sie mäßig, in heißem leicht löslich. Sie schmelzen bei 170—172° (nach Ladenburg schmilzt das Salz bei 169—171°).

I. 0,2085 g gaben 0,1590 HgS, bei 110° getr.

II. 0,2145 g „ 0,1635 HgS, „ 110° „

	Ber.	Gef.	
		I	II
Hg	66,03	65,74	65,71

N,α-Dimethyl-β-vinylpiperidin.

Wie aus dem N-Methyl-β-piperylmethylalkin¹⁾ durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure Wasser abgespalten

¹⁾ Diese Annalen 294, 149 (1897).

wird, so auch aus der soeben beschriebenen Base. Auf diese Weise hat daraus Ladenburg¹⁾ eine ungesättigte Base erhalten, welche er als N-Methyl- α,β -propylenpiperidin bezeichnet und ihr in Analogie mit der Base aus N-Methyl- β -piperylmethylalkin die wahrscheinliche Konstitution I zuerkennt, die er aber selbst als fraglich betrachtet.

Ihrem Verhalten nach enthält sie aber eine Doppelbindung, weshalb ihr die Konstitution II oder III zukommen muß. Wir halten die durch II ausgedrückte Konstitution für die wahrscheinlichere, ohne einen durchschlagenden Grund dafür angeben zu können.

Die Wasserabspaltung führten wir durch 3stündiges Erhitzen der Alkoholbase mit dem 4 fachen Volumen rauchender Salzsäure auf 180—190° aus.

Die Base isolierten wir ähnlich, wie der eine von uns für die Gewinnung von N-Methyl- β -vinylpiperidin angegeben hat.²⁾

Die Base siedet unter 718 mm bei 179—184° (nach Ladenburg unter 762,7 mm ebenfalls bei 179—184°) und besitzt einen unangenehmen, an Coniin erinnernden Geruch. Den von Ladenburg angegebenen Eigenschaften haben wir nur noch hinzuzufügen, daß ihre schwefelsaure Lösung Kaliumpermanganat sofort entfärbt, was für das Vorhandensein einer Doppelbindung spricht (vgl. die folgende Base).

Besonders charakteristisch für die Base ist das *Chloraurat*. Seine Eigenschaften fanden wir übereinstimmend mit den Angaben Ladenburgs. Beim Schmelzen,

¹⁾ Diese Annalen 304, 83 (1899).

²⁾ Diese Annalen 294, 149 (1897).

das bei 90—93° erfolgt, findet Gasentwicklung statt. Ferner sei noch hinzugefügt, daß es in kaltem Wasser sehr schwer, leicht aber in heißem löslich ist.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_9H_{17}N.HCl.6HgCl_2$, enthält nicht 7 Mol. $HgCl_2$, wie Ladenburg angibt. Beim Zusammenbringen der heißen Lösungen der Komponenten bleibt die Flüssigkeit klar. Während des Erkaltsens scheiden sich seidenglänzende Nadelbüschel aus, die beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in farnkrautähnlichen Krystallaggregaten herauskommen und bei 185—187° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen (Ladenburg gibt 181—183° an). In kaltem Wasser ist es schwer, leicht dagegen in heißem löslich.

I. 0,1965 g gaben 0,1505 HgS (bei 110° getr.).

II. 0,2140 g „ 0,1640 „ („ 110° „).

III. 0,2105 g „ 0,1630 „ („ 110° „).

	Ber. für	Gef.		
	obige Formel	I	II	III
Hg	66,69	66,02	66,06	66,75

Außerdem wurde auch ein Salz in körnigen Kryställchen vom Schmelzp. 168° erhalten, das nicht weiter untersucht wurde.

N,α-Dimethyl-β-äthylpiperidin,

Die oben beschriebene ungesättigte Base nimmt bei längerer Behandlung mit Zinn und Salzsäure in der Hitze 2 Wasserstoffatome auf. Ladenburg¹⁾ hat diese Reduktion schon ausgeführt, macht aber, allerdings unter Vorbehalt, die Annahme, daß sich hierbei N-Methyl-β-isopropylpiperidin bilde. Nach den vorausgegangenen Mitteilungen kann nur N,α-Dimethyl-β-äthylpiperidin entstehen.

¹ Diese Annalen 304, 85 (1899).

Die Reduktion führten wir aus, wie es Ladenburg angibt. Auch zur Isolierung der Base verfahren wir ähnlich, nur wurde das Wasserdampfdestillat zunächst mit Salzsäure angesäuert, die Lösung eingedampft und dann erst die Base mit Ätzkali abgeschieden.

Die Base siedet unter 718 mm bei 181—185° (korr.), während Ladenburg 175—180° bei 743 mm fand.

Den Angaben Ladenburgs möchten wir noch hinzufügen, daß die Base coniinähnlich riecht und in schwefelsaurer Lösung verdünnte Kaliumpermanganatlösung zum Unterschied von der ungesättigten Base längere Zeit unverändert läßt.

I. 0,1740 g gaben 0,4875 CO₂ und 0,2135 H₂O.

II. 0,1525 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 22,5° u. 727 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₉ H ₁₃ N	I	II
C	76,59	76,41	—
H	13,47	13,63	—
N	9,93	—	10,39

Das *Chloroplatinat* krystallisiert beim Verdunsten der wäßrigen Lösung in schönen größeren Täfelchen von rhombischem Querschnitt oder Prismen aus und zeigt den von Ladenburg angegebenen Schmelzpunkt 154—155°.

Das *Pikrat* fanden wir in seinen Eigenschaften übereinstimmend mit den Angaben Ladenburgs. Aus heißem Alkohol, worin es leicht löslich ist, krystallisiert es in zugespitzten Prismen.

IV. N-Äthyl-Δ²-tetrahydro-α-methylpyridin oder nach Ladenburg N-Äthyl-α-pipecolein, C₈H₁₅N.

Wir stellten die Base ganz entsprechend dar, wie seinerzeit der eine von uns¹⁾ das N-Methyltetrahydropikolin, auf welchem Weg sie auch von Ladenburg und Krügel²⁾ erhalten wurde.

Den Siedepunkt der mit Ätzkali gut getrockneten Base fanden wir unter 716 mm bei 167—170°, während

¹⁾ Diese Annalen 289, 216 (1896).

²⁾ Diese Annalen 304, 54 (1899).

Ladenburg 163° (jedenfalls bei wesentlich höherem Druck, der aber nicht erwähnt ist) angibt. Ihr Geruch ist pyridinähnlich, aber unangenehmer. Im übrigen können wir die von Ladenburg angeführten Eigenschaften der Base bestätigen. Die weiterhin von ihm erwähnten physikalischen Konstanten wurden von uns nicht bestimmt.

Chloroplatinat, $(C_8H_{15}N)_2.H_2PtCl_6$. Unsere Beobachtungen über dieses Salz stimmen nicht ganz mit den von Ladenburg angeführten Eigenschaften überein.

Beim Zusammenbringen der nicht zu verdünnten wäßrigen Lösungen der Komponenten entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser schöne Prismen bis Täfelchen von orangeroter Farbe liefert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 201—203° unter Zersetzung (198—199 nach Ladenburg). Sie sind in kaltem Wasser mäßig, in Alkohol auch in der Hitze kaum löslich.

I. 0,1840 g gaben 0,0540 Pt.

II. 0,1735 g „ 0,0515 Pt.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Pt	29,53	29,35	29,67

Das Pikrat, $C_8H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (bisher nicht beschrieben), entsteht, wenn man einer ätherischen Pikrinsäurelösung eine ebensolche der Base hinzufügt, als krystallinischer Niederschlag. Aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert, erhält man schöne monokline Prismen, ebenso aus absolutem Alkohol, worin es in der Kälte mäßig löslich ist. Sie schmelzen bei 126°.

0,1810 g gaben 25,8 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,82	15,41

Wie die am Stickstoff methylierte Base, so ist auch die äthylierte in wäßriger Lösung nicht als solche, sondern als ein Aminoketon in Lösung, indem unter Wasseranlagerung der Ring sich aufspaltet.

Benzoyl-N-äthylbutylmethylketon,

entsteht, wenn die wäßrige Lösung der Base in gewöhnlicher Weise mit Kalilauge und Benzoylchlorid behandelt wird. Beim allmählichen Hinzufügen von etwa doppelt so viel Benzoylchlorid, als theoretisch nötig ist, schied sich die Verbindung zunächst ölig ab. Nach dem völligen Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid wurde wiederholt mit Äther ausgezogen. Der vom Äther befreite Auszug geht beim Erkalten in einen steifen Krystallbrei über. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man schöne glasglänzende (monokline) Prismen vom Schmelzpunkt 56—57°. Sie sind leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol und bilden gern übersättigte Lösungen. In kaltem Wasser sind sie kaum, in heißem schwer löslich.

- I. 0,1785 g gaben 0,4775 CO₂ und 0,1435 H₂O.
 II. 0,1830 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 21,5° u. 729 mm Druck.
 III. 0,1795 g „ 10,0 „ „ „ 20,5° „ 732 „ „

	Ber. für C ₁₈ H ₂₁ O ₂ N	Gef.		
		I	II	III
C	72,87	72,95	—	—
H	8,50	8,93	—	—
N	5,66	—	5,97	6,14

Oxim der Benzoylverbindung,

Es konnte nur als dickes Öl erhalten werden.

Beim Vermischen der Benzoylverbindung in verdünntem Alkohol mit der entsprechenden Menge einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat trat keine Erwärmung ein. Es wurde dann 1/2 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, und da sich nach längerem Stehen nichts ausschied, mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dicker Sirup zurück, der in Wasser fast unlöslich war. Er reagierte

neutral, löste sich leicht in Alkohol, Äther, Essigester und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung fällte Kohlendioxyd wieder ein öliges Oxim, das auch beim Abkühlen mit Eis nicht fest wurde. Nach dem Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht gaben:

- I. 0,2360 g 24,2 ccm Stickgas bei 21° und 718 mm Druck.
 II. 0,2065 g 21,4 „ „ „ 20,5° u. 719 „ „

	Ber. für	Gef.	
	$C_{10}H_{11}O_2N_2$	I	II
N	10,68	10,55	11,27

Oxim des N-Äthylaminobutylmethylketons,

Beim Vermischen der Base in wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge gelösten Hydroxylaminchlorhydrats trat deutliche Erwärmung ein. Nach dem Zusatz der erforderlichen Menge Natriumcarbonats wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Konzentrieren schied sich das Oxim ölig aus und wurde mit Äther ausgezogen. Wird der Äther verdunstet, so bleibt es zunächst als Öl zurück, das beim Umrühren zu einer Krystallmasse von glänzenden Blättchen erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man tafelförmige Krystalle von rhombischem Querschnitt, die bei 96—97° schmelzen. Die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch. Dieser Lösung wird das Oxim mit Äther nur schwer entzogen. In kaltem Alkohol ist es sehr leicht löslich, schwer in kaltem, leichter in warmem Äther. In Wasser ist es in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich.

- I. 0,1895 g gaben 31,6 ccm Stickgas bei 22° u. 717 mm Druck.
 II. 0,1830 g „ 30,2 „ „ „ 22° „ 723 „ „

	Ber. für	Gef.	
	$C_8H_{10}ON_2$	I	II
N	17,72	17,89	17,80

Salzsaures Semicarbazon des *N*-Äthylaminobutylmethyl-

Die Base wurde in Wasser gelöst und mit einer Lösung der entsprechenden Menge salzsauren Semicarbazids versetzt. Es trat keine deutliche Selbsterwärmung ein. Hierauf wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann die Lösung konzentriert. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol in farblosen kleinen Prismen sich abschied und das salzsaure Semicarbazon bildete. Es schmilzt bei 166—168° unter Gasentwicklung, ist in Wasser ziemlich leicht, in kaltem absoluten Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

I. 0,1870 g gaben 41,8 ccm Stickgas bei 22° u. 722 mm Druck.

II. 0,1895 g „ 0,1130 AgCl.

III. 0,1980 g „ 0,1190 „

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ON}_4 \cdot \text{HCl}$	I	Gef. II	III
N	23,68	24,19	—	—
Cl	14,99	—	14,73	14,86

Für die Darstellung des freien Semicarbazons im reinen Zustand war die verfügbare Menge des salzsauren Salzes zu klein.

Wir versetzten die Lösung des letzteren mit Pottaschelösung und zogen mit Äther aus. Die ätherische Lösung lieferte beim Verdunsten kleine weiße Blättchen vom unscharfen Schmelzp. 90—94°, welche wohl das Semicarbazon darstellen.

V. *N*-Äthyl- β -acetopiperidin.

Ganz analog wie sich *N*-Methyltetrahydropicolin in wäßriger Lösung zu Formaldehyd verhält, so auch die am Stickstoff äthylierte Base. Es entsteht zuerst Äthylaminobutylmethylketon und daraus dann *N*-Äthyl- β -acetopiperidin (s. Einl.) und nicht, wie Ladenburg¹⁾ annahm,

¹ Diese Annalen 304, 58 (1899).

N-Äthyl- α -pipecoleyl- β -alkin. Die Anwesenheit einer Carbonylgruppe wird im nachstehenden bewiesen.

Die Base wird ganz ähnlich erhalten wie seinerzeit von dem einen¹⁾ von uns das N-Methyl- β -acetopiperidin, nur ist eine größere Verdünnung vorteilhaft. Die von Ladenburg zu ihrer Darstellung gegebene Vorschrift ist unzweckmäßig.

25 g N-Äthyltetrahydropicolin werden in der 10-fachen Menge Wasser gelöst. Unter beständigem Umrühren und Kühlen mit Eis läßt man sehr langsam 18 g 40 prozentigen Formaldehyd (statt der berechneten 15 g) hinzutropfen (12 Tropfen pro Min.). Während sich nach vollendetem Eintragen des Aldehyds nur wenig Harz abgeschieden hatte, vermehrte es sich beim Stehen über Nacht.

Es wird davon abfiltriert, mit etwas Kalilauge versetzt, um etwaige Säure aus dem Formaldehyd zu neutralisieren, und die entstandene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird mit Salzsäure übersättigt und eingedampft. Das salzsaure Salz erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure strahlig krystallinisch und ist sehr zerfließlich.

Daraus wird in üblicher Weise die Base abgeschieden, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung gut mit Ätzkali getrocknet.

Den von Ladenburg angegebenen Eigenschaften der Base haben wir nichts hinzuzufügen. Außer dem Siedepunkt wurden weitere physikalische Konstanten von uns nicht bestimmt.

Das *Chlorhydrat* erstarrt im Gegensatz zu den Angaben Ladenburgs strahlig krystallinisch, ist aber ziemlich zerfließlich.

Chloroplatinat, $(C_9H_{11}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Beim Verdunsten der wäßrigen Mischung der Komponenten im Vakuum bleibt ein Sirup zurück, der beim Anrühren mit absolutem

¹⁾ Diese Annalen 294, 136 (1897).

Alkohol ein pulveriges Platinsalz liefert. Aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert, bildet es schön ausgebildete prismatische Krystalle. Es erweicht bei 135° und schmilzt bei 143—145° (nach Ladenburg bei 135—136°).

I. 0,1855 g gaben 0,0505 Pt.

II. 0,1750 g „ 0,0475 „

	Ber.	Gef.	
		I	II
Pt	27,11	27,22	27,14

Chloraurat, $C_9H_{17}NO \cdot HAuCl_4$. Den von Ladenburg darüber gemachten Angaben fügen wir hinzu, daß es beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser in kurzen zugespitzten Prismen oder in farnkrautähnlichen Aggregaten herauskommt. Es schmilzt bei 116° (nach Ladenburg bei 111°) unter beginnender Gasentwicklung, bei 106° beginnt es zu erweichen.

0,1710 g gaben 0,0675 Au.

	Ber.	Gef.
Au	39,84	39,47

Oxim des N-Äthyl-β-acetopiperidins,

Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von salzsaurer Base, Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in entsprechenden Mengen trat keine merkliche Erwärmung ein, es war aber anfänglich der Geruch der Base bemerkbar, der nach einigen Stunden verschwand. Nach längerem Stehen wurde das gebildete Oxim mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein weißer krystallinischer Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Äther durchsichtige, glasglänzende, schief abgeschnittene Prismen des Oxims bildete. Es ist in Wasser und absolutem Alkohol mäßig leicht löslich, ziemlich schwer in Äther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128—129°.

- I. 0,1690 g gaben 0,3965 CO₂ u. 0,1655 H₂O.
 II. 0,1880 g „ 29,6 ccm Stickgas bei 19° u. 713 mm Druck.
 III. 0,1745 g „ 26,4 „ „ „ 15° „ 725 „ „

	Ber. für	Gef.		
	C ₆ H ₁₁ ON ₂	I	II	III
C	63,53	63,98	—	—
H	10,59	10,84	—	—
N	16,47	—	17,04	16,94

Semicarbazon des N-Äthyl-β-acetopiperidins,

Wird die wäßrige Lösung der salzsauren Base mit einer ebensolchen der nötigen Menge von salzsaurem Semicarbazid und essigsauerm Kalium vermischt, so tritt keine merkliche Erwärmung ein. Es wurde dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Stehen über Nacht schied sich etwas Hydrazidicarbonamid ab. Die davon getrennte Lösung wurde zum Freimachen des Semicarbazons mit Sodalösung versetzt und konzentriert. Beim Erkalten schied sich ein krystallinisch-flockiger Niederschlag aus, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Das Semicarbazon schmilzt bei 160° unter schwacher Zersetzung, ist in Äther und Petroläther schwer, in kaltem Alkohol leicht, in kaltem Wasser mäßig löslich. Seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

- I. 0,1820 g gaben 0,3800 g CO₂ u. 0,1625 g H₂O.
 II. 0,1615 „ „ 39,6 ccm Stickgas bei 21° u. 721 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₀ H ₁₀ ON ₄	I	II
C	56,60	56,94	—
H	9,43	9,92	—
N	26,41	—	26,59

Salzsaures Phenylhydrazon des N-Äthyl-β-acetopiperidins,

Wird die alkoholische Lösung der salzsauren Base mit der entsprechenden Menge frisch destillierten Phenylhydrazins versetzt, so tritt schwache Erwärmung ein. Hierauf wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt.

Da beim Erkalten sich nichts abschied, wurde die Lösung verdunstet, wobei ein Sirup zurückblieb, der mit absolutem Alkohol angerührt, fest wurde. Nach dem Auswaschen mit Alkohol krystallisierten wir aus heißem Alkohol um, wodurch wir grünlich gefärbte Krystalle erhielten. Aus der warmen wäßrigen Lösung scheidet sich das salzsaure Phenylhydrazon in gut ausgebildeten, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen von rhombischem Querschnitt mit der Farbe des gelben Blutlaugensalzes aus. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leicht in Wasser, besonders in der Wärme. Es schmilzt bei 217—218° unter Gasentwicklung. Fehling'sche Lösung reduziert es auch beim Kochen nicht.

- I. 0,1965 g gaben 0,4630 CO₂ u. 0,1500 H₂O.
 II. 0,1875 g „ 26,6 ccm Stickgas bei 26° u. 725 mm Druck.
 III. 0,1690 g „ 0,0830 AgCl.
 IV. 0,1835 g „ 0,0925 „

	Ber. für	Gef.			
	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ .HCl	I	II	III	IV
C	63,95	64,26	—	—	—
H	8,53	8,48	—	—	—
N	14,92	—	15,11	—	—
Cl	12,59	—	—	12,15	12,47

Das freie Phenylhydrazon konnte durch Abscheiden aus dem salzsauren Salz mit Natriumcarbonat nur ölig erhalten werden.

Die vorstehenden Resultate liefern den Beweis, daß in dem Kondensationsprodukt von N-Äthyltetrahydropicolin mit Formaldehyd eine Ketogruppe vorhanden, daß es N-Äthyl-β-acetopiperidin ist.

N-Äthyl-β-piperylmethylalkin,

Die vorhin beschriebene Base ist als das entsprechende Keton dieses Alkins anzusehen und kann

daher durch Reduktion leicht in die in der Aufschrift genannte Verbindung übergeführt werden. Ladenburg hat das Kondensationsprodukt des N-Äthyltetrahydropilolins mit Formaldehyd, dem er, wie schon erwähnt, irrtümlicherweise eine andere Konstitution beilegte, mit Natrium und Alkohol reduziert und dabei eine Base erhalten, die identisch mit N-Äthyl- β -pipecolylmethylalkin ist. Ladenburg hat ihr eine andere Konstitution zuerkannt und sie N-Äthyl- α -pipecolyl- β -alkin genannt. Diese Bezeichnung muß nunmehr verschwinden.

Die Reduktion mit Natriumamalgam wird ebenso ausgeführt wie die oben erwähnte Reduktion der entsprechenden methylierten Base.

Die aus dem salzsauren Salz freigemachte reduzierte Base wird mit Äther aufgenommen und diese Lösung gut mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers wird sie der Destillation unterworfen. Unter 721 mm siedet die Base bei 221–223°. Ladenburg gibt für 752,4 mm den Siedep. 220–221° an und beschreibt sie als sehr zähe Flüssigkeit.

Sie bildet eine wasserhelle, ölige, schwach riechende Flüssigkeit.

- I. 0,1885 g gaben 0,4730 CO₂ u. 0,2130 H₂O.
 II. 0,1825 „ 15,5 ccm Stickgas bei 20,5° u. 728 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₉ H ₁₉ ON	I	II
C	68,79	68,43	—
H	12,10	12,55	—
N	8,91	—	9,27

Das *Chlorhydrat* ist sehr zerfließlich, das *Gold-* und *Platinsalz* sowie das *Pikrat* wurden nicht krystallisiert erhalten.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz,

C₉H₁₉NO.HCl.3HgCl₂ (bisher nicht beschrieben), scheidet sich aus der wäßrigen Lösung in warzig verwachsenen Täfelchen von rhombischem Querschnitt aus. Es schmilzt

bei 121°, ist in kaltem Wasser mäßig, leicht in heißem löslich.

I. 0,1860 g gaben 0,1285 HgS (bei 110° getr.)

II. 0,1975 „ 0,1365 HgS.

	Ber.		Gef.
		I	II
Hg	59,60	59,55	59,58

Zurückführung des N-Äthyl-β-piperylmethylalkins in N-Äthyl-β-acetopiperidin.

Dies kann sehr leicht durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erreicht werden. Man wendet so viel Bichromat mit der nötigen Menge Schwefelsäure (1:3) an, daß auf 1 Mol. Base etwas mehr als 1 Atom Sauerstoff trifft. In der Kälte findet keine Reaktion statt, weshalb zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad und dann noch 1 Stunde über freier Flamme erhitzt wurde. Nach dem Übersättigen mit Ätzkali wird die Base mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Salzsäure gesättigt und bis zur Sirupdicke eingedampft. Beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum erstarrt das salzsaure Salz strahlig krystallinisch, ist aber ziemlich hygroskopisch, wie weiter oben für das Chlorhydrat des N-Äthyl-β-acetopiperidins angegeben.

Zur sicheren Identifizierung der Base sind nachstehende zwei Salze dargestellt worden.

Das *Chloroplatinat* wurde krystallisiert erhalten, wie oben angegeben. Es erweicht bei 135° und schmilzt bei 143°.

0,2055 g gaben 0,0550 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	27,11	26,81

Das *Chloraurat* scheidet sich aus der warmen wäßrigen Lösung in Prismen bis tafelförmigen Kryställchen vom Schmelzp. 114—116° (unter beginnender Gasentwicklung) aus.

I. 0,1785 g gaben 0,0710 Au.

II. 0,1825 g „ 0,0735 Au.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Au	39,84	39,77	40,27

Eigenschaften und Zusammensetzung des Platin- und Goldsalzes stimmen auf die entsprechenden Salze des N-Äthyl- β -acetopiperidins. Es ist also dieses bei der Oxydation des N-Äthyl- β -piperylmethylalkins entstanden.

N-Äthyl- β -vinylpiperidin, $C_8H_9N(C_2H_5).CH:CH_2$.

Es wird aus der vorher beschriebenen Base wie das oben erwähnte N-Methylvinylpiperidin erhalten. Auf diese Weise wurde sie von Ladenburg und Krügel¹⁾ in unreinem Zustand gewonnen, ihr irrthümlich eine andere Konstitution zuerkannt und als N-Äthyl- α,β -äthylenpiperidin bezeichnet, welche Bezeichnung zu verschwinden hat.

Wir erhitzen N-Äthyl- β -piperylmethylalkin mit der 5fachen Menge rauchender Salzsäure 2 Stunden auf 180—190°. Der Rohrinhalt wurde weiter behandelt, wie bei der Gewinnung des N, α -Dimethyl- β -vinylpiperidins. Durch längeres Erwärmen mit Ätzkali wurde die Base getrocknet. Sie siedet unter 721 mm Druck bei 185—190°, nach Ladenburg bei 178—180° (Druck ist nicht angegeben), stellt eine dünne Flüssigkeit dar, die an der Luft veränderlich ist, indem sie sich gelblich färbt. Ihr Geruch ist unangenehm coniinähnlich. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich. Die klare Lösung trübt sich beim Erwärmen. Die schwefelsaure Lösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort.

I. 0,1610 g gaben 0,4580 CO₂ und 0,1885 H₂O.

II. 0,1675 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 22° u. 716 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_8H_{17}N$	I	II
C	77,69	77,58	—
H	12,23	13,00	—
N	10,07	—	9,98

¹⁾ Diese Annalen 304, 61 (1899).

Das *Chlorhydrat* krystallisiert im Vakuum über Schwefelsäure in feinen zu Büscheln verwachsenen Nadeln, die zerfließlich sind.

Das *Chlorplatinat*, $(C_9H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, krystallisiert in Täfelchen von rhombischem Querschnitt oder in kurzen verwachsenen Prismen. Es schmilzt bei $175-176^\circ$ unter Gasentwicklung (nach Ladenburg bei 162°). In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich, schwer löst es sich in kaltem, leichter in warmem Wasser.

0,1780 g gaben 0,0500 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	28,37	28,20

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_9H_{17}N \cdot HCl \cdot 3HgCl_2$. Es scheidet sich beim Vermischen der wäßrigen Lösungen der Komponenten zunächst als Öl aus, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser scheidet es sich in kurzen Prismen oder als sandiger Niederschlag aus. In kaltem Wasser ist es schwer, leichter in heißem löslich. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf, es beginnt bei 155° zu erweichen (Ladenburg gibt 82° an).

I. 0,1865 g gaben 0,1310 HgS (bei 110° getr.)

II. 0,1940 g „ 0,1355 HgS „ 110° „

	Ber.	Gef.	
		I	II
Hg	60,72	60,55	60,21

N,β-Diäthylpiperidin.

Bei längerer Behandlung mit Zinn und Salzsäure in der Wärme wird das N-Äthyl-β-vinylpiperidin zu N,β-Diäthylpiperidin reduziert. Die Ausführung der Reduktion und die Isolierung der neuen Base geschah wie bei der Gewinnung des N,α-Dimethyl-β-äthylpiperidins. Die reduzierte Base bildet mit Stannochlorid ein öliges Doppelsalz.

Das N,β-Diäthylpiperidin bildet eine farblose, leicht bewegliche, stark nach Piperidin riechende Flüssigkeit,

die sich schwer in Wasser löst. Ihren Siedepunkt haben wir wegen der kleinen Menge nicht genauer festgestellt. Wir fanden ihn unter 726 mm Druck bei 177—185°.

I. 0,1670 g gaben 0,4775 CO₂ und 0,2070 H₂O.

II. 0,1550 g „ 15,1 cem Stickgas bei 23° u. 716 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₉ N	I Gef.	II Gef.
C	77,69	77,98	—
H	13,47	13,77	—
N	9,93	—	10,39

Die Base ist mit den bisher bekannten Diäthylpiperidinen, welche beide Äthylgruppen im Kern besitzen, isomer.

Das *Chlorhydrat*, C₉H₁₉N.HCl, krystallisiert in gut ausgebildeten, glänzenden, luftbeständigen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 186—188°.

I. 0,1775 g gaben 0,1420 AgCl.

II. 0,1775 g „ 0,1430 AgCl.

	Ber.	I Gef.	II Gef.
Cl	19,99	19,79	19,92

Das *Platin-* und *Quecksilbersalz* sowie das *Pikrat* konnten nicht krystallinisch erhalten werden, das *Gold-*satz fällt als Öl aus, das nach tagelangem Stehen unter Wasser krystallinisch erstarrt.

VI. N-Äthyl-α-methyl-β-acetopiperidin.

Wie mit Formaldehyd so kondensiert sich das N-Äthyltetrahydropicolin in wäßriger Lösung auch mit Acetaldehyd zu der in der Aufschrift genannten Base.

Die Kondensation wurde von Ladenburg und Rosenzweig¹⁾ ausgeführt und das dabei erhaltene Produkt als *N*-Äthyl- α -pipecoleyl- β -methylalkin bezeichnet. Da der dabei gebildeten Base eine andere Konstitution zukommt als Ladenburg annahm, so muß diese Bezeichnung verschwinden.

31 g *N*-Äthyltetrahydropicolin wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und die Lösung unter beständigem Umrühren und Kühlen mit Eis tropfenweise mit 11,5 g (ber. 10,8 g) Acetaldehyd, verdünnt mit der 5fachen Menge Wasser, versetzt. Die Flüssigkeit bleibt längere Zeit klar, trübt sich aber meist, nachdem die Hälfte des Aldehyds eingetragen ist. Nach beendigtem Zutropfen läßt man 24 Stunden stehen, wobei sich mehr oder weniger Harz abscheidet, das man abfiltriert. Die entstandene Base wird isoliert, wie bei der Gewinnung des *N*, α -Dimethyl- β -acetopiperidins angegeben wurde.

Die abgeschiedene und getrocknete Base wird zuerst im Vakuum destilliert. Sie geht unter 17 mm Druck bei 113–120° über, unter 718 mm Druck bei 225–229° (nach Ladenburg unter 19–20 mm Druck bei 106 bis 107° und unter 754 mm Druck bei 221–223°, also etwas niedriger). Die Base bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren braun färbt. Ihr Geruch ist coniinähnlich.

I. 0,1715 g gaben 0,4410 CO₂ und 0,1735 H₂O.

II. 0,1830 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 21° u. 724 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₉ ON	Gef. I	II
C	71,00	70,13	—
H	11,24	11,24	—
N	8,28	—	8,80

Trotz des etwas zu niedrig gefundenen Kohlenstoffs, dürfte die Base doch in reinem Zustand vorgelegen haben. Schwierigkeiten bei der Stickstoffbestimmung,

¹⁾ Diese Annalen 304, 63 (1899).

von denen Ladenburg berichtet, haben wir nicht beobachtet.

Die Angaben Ladenburgs über das *Chlorhydrat* können wir bestätigen, dagegen nicht alle Angaben über die beiden folgenden Salze.

Chloroplatinat, $(C_{10}H_{19}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Nach dem Zusammenbringen der wäßrigen Lösungen der Komponenten scheiden sich alsbald Krystalle ab, die beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser gut ausgebildete, vierseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden bilden. Sie sind in absolutem Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem löslich, und schmelzen bei 187° unter beginnender Gasentwicklung (Ladenburg gibt 167° an).

I. 0,1860 g gaben 0,0485 Pt.

II. 0,1770 g „ 0,0465 Pt.

	Ber. für	Gef.	
	$(C_{10}H_{19}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$	I	II
Pt	26,09	26,07	26,27

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{10}H_{19}NO \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$. Versetzt man die heiße Lösung der salzsauren Base mit einer konz. Sublimatlösung in genügender Menge, so entsteht alsbald eine starke weiße krystallinische Abscheidung, die aus heißem Wasser beim Erkalten in Form eines sandigen krystallinischen Salzes sich abscheidet. Das Salz schmilzt nicht unter heißem Wasser und kommt beim Umkrystallisieren daraus immer wieder in der gleichen Form heraus. Es hat keinen glatten Schmelzpunkt, beginnt bei 140° zu erweichen und schmilzt gegen 200° teilweise unter schwacher Gasentwicklung.

I. 0,2075 g gaben 0,1575 HgS (bei 110° getr.)

II. 0,1930 g „ 0,1465 HgS „

	Ber. für	Gef.	
	$C_{10}H_{19}NO \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$	I	II
Hg	65,54	65,44	65,44

Ladenburg beschreibt ein Salz mit $3HgCl_2$ im Molekül, das bei 116° schmilzt und aus heißem Wasser sich zunächst als Öl abscheidet.

Das Pikrat, $C_{10}H_{19}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird am besten erhalten, indem man zur ätherischen Pikrinsäurelösung eine ebensolche der Base hinzufügt. Es scheidet sich das Salz krystallinisch ab. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in gut ausgebildeten, kurzen, lebhaft glänzenden Prismen vom Schmelzp. $180-182^\circ$ (nach Ladenburg 180°).

Da die Kohlenstoffbestimmung in der Base nicht ganz befriedigend ausfiel, wurde das Pikrat vollständig analysiert.

I. 0,1910 g gaben 0,3380 CO_2 und 0,0920 H_2O .

II. 0,2030 g „ 25,8 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{10}H_{19}NO \cdot C_6H_2O_7N_3$	I	II
C	48,24	48,26	—
H	5,53	5,35	—
N	14,07	—	13,97

Oxim des N-Äthyl- α -methyl- β -acetopiperidins,

NOH

Versetzt man die wäßrige Lösung der Base mit der nötigen Menge von salzsaurem Hydroxylamin, in möglichst wenig Wasser gelöst, so tritt schwache Erwärmung ein. Beim Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure entsteht ein dicker Sirup, der nur teilweise krystallinisch erstarrt und das salzsaure Oxim darstellt. Da dieses nur schwer rein zu erhalten war, machten wir daraus das Oxim mit Sodalösung frei und zogen es mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das Oxim als dickölige Flüssigkeit zurück, die nicht erstarrte. In Äther und kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, in Kalilauge leicht löslich; aus der erhaltenen Lösung wird es durch Kohlendioxyd wieder ölig abgeschieden. Es reagiert alkalisch. Zur Analyse wurde das Oxim im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1795 g gaben 0,4280 CO_2 und 0,1800 H_2O .

II. 0,1595 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 22° und 723 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{10}H_{30}ON_2$	I	II
C	65,21	65,03	—
H	10,87	11,14	—
N	15,21	—	15,33

Chloroplatinat des Oxims, $(C_{10}H_{20}ON_2) \cdot H_2PtCl_6$.

Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung der Komponenten scheidet es sich beim Verdunsten in krystallinischen Krusten aus. Durch absoluten Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, kann es aus der oben erwähnten Lösung als gelbes Krystallpulver ausgefällt und damit ausgewaschen werden. Von Wasser wird es zersetzt. Es schmilzt bei 185° unter Zersetzung.

I. 0,1805 g gaben 0,0455 Pt.

II. 0,1760 g „ 0,0445 Pt.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{10}H_{30}ON_2 \cdot H_2PtCl_6$	I	II
Pt	25,09	25,20	25,28

Semicarbazon, $C_6H_{11}N(C_2H_5)C \cdot CH_3$

Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von Base und von der nötigen Menge salzsaurem Semicarbazid trat keine merkliche Erwärmung ein, weshalb noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Beim Verdunsten der Lösung schied sich zwar das salzsaure Semicarbazon krystallinisch ab, konnte aber als solches nur schwer rein erhalten werden. Deshalb wurde das Semicarbazon mit konzentrierter Pottaschelösung frei gemacht und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Beim Stehen und langsamen Verdunsten des Äthers scheiden sich glasglänzende, blättrige bis tafelförmige Kryställchen ab. Das Semicarbazon löst sich schwer in Äther und Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Petroläther. Seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 184 — 186° .

I. 0,1835 g gaben 0,3925 CO_2 und 0,1660 H_2O .

II. 0,1885 g „ 44,2 ccm Stickgas bei 23° und 715 mm Druck.

III. 0,1750 g „ 41,2 „ „ „ 22° „ 714 „ „

	Ber. für $C_{11}H_{22}ON_4$	I	Gef. II	III
C	58,40	58,33	—	—
H	9,73	10,05	—	—
N	24,78	—	24,97	25,15

Chloroplatinat des Semicarbazons, $C_{11}H_{22}N_4O \cdot H_2PtCl_6$.

Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung der beiden Komponenten scheidet sich beim Stehen ein sandiges krystallinisches Salz aus, das in kaltem Wasser schwer löslich ist. Es hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, da es bei 150° beginnt sich zu zersetzen. Bei 100° verändert es sich nicht.

0,1695 g gaben 0,0510 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	30,69	30,09

Das Kondensationsprodukt des N-Äthyltetrahydropicolins mit Acetaldehyd enthält nach den mitgeteilten Resultaten gleichfalls eine Carbonylgruppe.

N-Äthyl- α -methyl- β -piperylmethylalkin.

Entsteht bei der Behandlung der vorher beschriebenen Base mit Natriumamalgam. Dabei und zur Abscheidung der reduzierten Base wurde verfahren, wie bei der Reduktion des N-Methyl- β -acetopiperidins angegeben ist.

Ladenburg und Rosenzweig haben N-Äthyl- α -methyl- β -acetopiperidin, das sie als N-Äthyl- α -pipecoleyl- β -methylalkin ansahen, mit Natrium und Alkohol reduziert. Obgleich der Vorgang der Reduktion ein anderer ist, als Ladenburg annahm, so erhielten sie doch dieselbe Verbindung, der auch die ihr von Ladenburg zuerkannte Konstitution zukommt, wie sie durch obige Bezeichnung ausgedrückt wird. Er nannte sie dementsprechend *N-Äthyl- α -pipecoleyl- β -methylalkin*.

Die von uns erhaltene reduzierte Base siedet unter 722 mm Druck bei $234\text{--}236^\circ$ (Ladenburg gibt für 769 mm Druck den Siedep. $230,5^\circ$ an). Sie bildet ein farbloses, glycerinähnliches Öl, welches erst nach län-

gerem Stehen gelblich wird. Die übrigen Angaben Ladenburgs über die Base können wir bestätigen. Die weiteren von ihm erwähnten physikalischen Konstanten haben wir nicht ermittelt.

I. 0,1860 g gaben 0,4770 CO_2 und 0,2065 H_2O .

II. 0,1460 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 22,5° u. 718 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}$

Gef.

		I	II
C	70,17	69,94	—
H	12,28	12,33	—
N	8,19	—	8,51

Das *Chlorhydrat* ist sehr hygroskopisch. Im Gegensatz zu den Angaben Ladenburgs konnten wir das *Platin-* und *Quecksilbersalz* sowie das *Pikrat* nicht kristallisiert erhalten.

Beim Erhitzen der Base mit konz. Salzsäure auf 180—190° spaltet sich Wasser ab. Die dabei entstandene Base erhielten wir in zu geringer Menge, um sie genauer untersuchen zu können. Jedenfalls entsteht dabei *N-Äthyl- α -methyl- β -vinylpiperidin* und nicht, wie Ladenburg annimmt, *N-Äthyl- α,β -propylenpiperidin*.

Ganz analog wie das Kondensationsprodukt des *N-Methyltetrahydropicolins* mit Formaldehyd und die damit in Zusammenhang oben beschriebenen Derivate konstituiert sind, sind wohl auch weiter das von Ladenburg¹⁾ beschriebene Einwirkungsprodukt des Formaldehyds auf *N-Propyltetrahydropicolin* und das zugehörige Reduktionsprodukt gebaut. Dementsprechend ist das von Ladenburg beschriebene *N-Propyl- α -pipecoleyl- β -alkin N-Propyl- β -acetopiperidin* und die von ihm als *N-Propyl- α -pipecolyl- β -alkin* bezeichnete Base *N-Propyl- β -piperylmethylalkin*.

VII. α,β -Dimethyl- Δ^2 -tetrahydropyridin,

¹⁾ Diese Annalen 304, 74 (1899).

Im vorhergehenden wurde gezeigt, daß α -Methyl- Δ^2 -tetrahydropyridine in wäßriger Lösung nicht als solche vorhanden sind, sondern daß unter Anlagerung der Wasserbestandteile der Kohlenstoff-Stickstoffring gesprengt wird und Derivate von Aminoketonen gebildet werden. Es drängt sich nun die Frage auf, wie sich Tetrahydropyridine verhalten, die in der β -Stellung statt eines Wasserstoffatoms eine Alkylgruppe, z. B. Methyl, besitzen. Man konnte erwarten, daß sie ein anderes Verhalten zeigen. Allein es möge gleich vorweg bemerkt werden, daß das α, β -Dimethyltetrahydropyridin sich ebenso verhält, wie die im vorausgehenden beschriebenen Tetrahydropyridine.

Wir wollten es zuerst entsprechend darstellen wie das α -Methyltetrahydropyridin, schon bevor A. Sachs¹⁾ versuchte, es nach dem Verfahren des einen von uns zu gewinnen. Da aber die Ausbeute an dem erforderlichen Methylacetobutylalkohol sehr schlecht ist, auch bei der von Sachs vorgeschlagenen Verseifung des γ -Brompropylmethylacetessigesters, so schlugen wir ein anderes Verfahren ein.

Wir gingen nämlich vom γ -Brompropylphthalimid aus, das von Gabriel und Weiner²⁾ zuerst dargestellt worden ist, kombinierten dieses mit Natriummethylacetessigester und zersetzten den Phthalimidopropylmethylacetessigester durch aufeinanderfolgendes Erhitzen mit Salz- und Bromwasserstoffsäure. Im ersten Abschnitt, beim Kochen mit Salzsäure von 1,10 sp. Gew., erwarteten wir folgenden Reaktionsverlauf:

Im zweiten, beim Erhitzen des entstandenen Phthal-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 61, I (1899).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2669, III (1888).

imidoketons mit Bromwasserstoff von 1,49 sp. Gew. auf 185—190°, sollte dann Phthalsäure abgespalten werden und primär das entsprechende Aminoketon entstehen,

das aber in der sauren Lösung sofort unter Wasseraustritt in das α, β -Dimethyltetrahydropyridin übergeht.

Indessen lassen sich die beiden Abschnitte nicht scharf getrennt voneinander durchführen, da schon im ersten eine größere Menge Phthalsäure abgespalten wird und das salzsaure Salz der erwähnten Base entsteht, andererseits aber nicht aller Ester zersetzt wird. Im zweiten Abschnitt wird die Zersetzung des Esters vollständig und sämtliche noch vorhandenen Phthalsäurereste abgespalten. Trotzdem blieben wir bei dem angeführten Verfahren.

Außerdem verläuft aber beim Erhitzen des Phthalimidopropyl-methylacetessigesters mit Salz- oder Bromwasserstoffsäure noch eine andere Reaktion in größerem Umfange nebenher. Es wird nämlich auch die Acetylgruppe und Alkohol abgespalten und es bildet sich δ -Phthalimido- α -methylvaleriansäure und daraus durch Abspaltung von Phthalsäure δ -Amino- α -methylvaleriansäure, wie weiter unten gezeigt wird.

Aus diesem Grunde ist die Ausbeute an α, β -Dimethyltetrahydropyridin nur eine recht mäßige.

Wir haben dieses Verfahren zur Darstellung des α, β -Dimethyltetrahydropyridins schon im Jahre 1901 angewendet. Später (1909) hat S. Gabriel¹⁾ ein ähnliches Verfahren zur Darstellung von aliphatischen Aminoketonen veröffentlicht, ohne auf das Verhalten der hierzu be-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1238, I (1909).

nützten substituierten Acetessigester genauer einzugehen.

Die Auflösung von 5 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol wird zu 29 g Methylacetessigester zugesetzt und zu dem entstandenen Brei die heiße Lösung von 54 g γ -Brompropylphthalimid in 50 g absolutem Alkohol hinzugefügt. Nach etwa 4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad reagiert die Flüssigkeit nur mehr schwach alkalisch. Der Alkohol wird möglichst gut abdestilliert und durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf geleitet, bis reines Wasser übergeht. Das rückständige Öl nimmt man in Äther auf und läßt diese Lösung längere Zeit stehen, wodurch sich etwas Trimethylendiphthalimid abscheidet, das trotz sorgfältiger Reinigung nach Vorschrift in dem Brompropylphthalimid noch enthalten war. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt ein gelbliches Öl zurück, welches nach längerem Verweilen im Vakuum auch in der Kälte nicht erstarrte und der Analyse nach beinahe reinen Phthalimidopropylmethylacetessigester darstellte.

- I. 0,2390 g gaben 0,5745 CO_2 und 0,1430 H_2O .
 II. 0,2065 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 14,5° u. 714 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}$	I	II
C	65,25	65,56	—
H	6,34	6,65	—
N	4,23	—	5,35

Der etwas zu hohe Stickstoffgehalt deutet noch auf einen Gehalt an Trimethylendiphthalimid hin.

Das erhaltene Öl wird mit etwa dem gleichen Volumen Salzsäure von 1,10 spez. Gew. am Rückflußkühler erhitzt, bis fast kein Kohlendioxyd mehr entweicht, was 4 bis 5 Stunden beansprucht. Dabei verschwindet ein Teil des Öles. Die salzsaure Lösung wird von dem ölig gebliebenen Teil getrennt und letzterer mit etwa dem gleichen Raumteil Bromwasserstoff von 1,49 spez. Gew. 2 Stunden im Einschmelzrohr auf 185—190° erhitzt. Nach dem Erkalten ist alles Öl verschwunden und der Rohrinhalt

von ausgeschiedener Phthalsäure krystallinisch erstarrt, außerdem befindet sich darin etwas Bromäthyl und mehr oder weniger Druck vom abgespaltenen Kohlendioxyd. Nach Entfernung der Phthalsäure wird zur Vertreibung der Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit der oben erwähnten salzsauren Lösung vereinigt, mit überschüssigem Ätzkali versetzt und die entstandene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat wird das α,β -Dimethyltetrahydropyridin in gewöhnlicher Weise abgeschieden und mit Ätzkali getrocknet.

Es gelang indessen nicht, die Base ganz wasserfrei herzustellen, auch nicht durch Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit metallischem Natrium.¹⁾ Eine so gewonnene Base gab zwar bei der Analyse richtige Werte für den Stickstoff, aber der Kohlenstoff wurde um 2—3% zu niedrig gefunden. Daß aber α,β -Dimethyltetrahydropyridin vorliegt, folgt aus der Analyse verschiedener Salze.

Die Base bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem piperidinähnlichem, aber unangenehmerem Geruch. In Wasser ist sie leicht löslich. Unter 719 mm Druck ging sie bei 154—162° über.

Das *Chlorhydrat* kann zwar krystallinisch erhalten werden, ist aber an der Luft sehr zerfließlich.

Das *Chloroplatinat* wird nur schwer in nadelförmigen Kryställchen erhalten, die unter Aufschäumen bei 160° schmelzen.

Chloraurat, $C_7H_{13}N \cdot HAuCl_4$. Es scheidet sich aus der warmen wäßrigen Lösung in kleinen Täfelchen oder in federfahnenartigen Aggregaten ab. Seine wäßrige Lösung darf nicht über 50—60° erhitzt werden, weil sonst Reduktion eintritt. In kaltem Wasser ist es mäßig, in warmem ziemlich leicht löslich. Es schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 147° (Sachs gibt den Schmelzp. 140° an).

¹⁾ Entsprechende Beobachtungen machte A. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 61, 1 (1899).

0,2255 g gaben 0,0986 Au

	Ber.	Gef.
Au	43,72	43,72

Pikrat, $C_7H_{13}N.C_6H_5(NO_2)_3.OH$. Beim Zusammenbringen einer ätherischen Lösung der Base mit einer ebensolchen von Pikrinsäure scheidet es sich als gelber Niederschlag ab. Aus der warmen wäßrigen oder alkoholischen Lösung kommt es in büschelig oder moosartig verwachsenen Nadelchen heraus. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich schwer in Wasser, mäßig in absolutem Alkohol löslich, leichter in der Wärme, in Äther löst es sich schwer. Sein Schmelzpunkt liegt bei 155° (Sachs gibt 146° an).

I. 0,1930 g gaben 0,3235 CO_2 und 0,0895 H_2O .

II. 0,1825 g „ 27,9 ccm Stickgas bei 16° u. 715 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_7H_{13}N.C_6H_5O_7N_3$	I	II
C	45,88	45,71	—
H	4,70	5,15	—
N	16,47	—	16,82

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_7H_{13}N.HCl.6HgCl_2$. Aus der heißen wäßrigen Lösung scheidet es sich in körnigen Kryställchen aus; ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Ähnlich verhält es sich zu Alkohol. Es schmilzt bei 205 — 206° unter Schwärzung und Gasentwicklung (Sachs gibt 211° an und fand $5HgCl_2$ im Molekül).

I. 0,2225 g gaben 0,1735 HgS , bei 110° getrocknet.

II. 0,2095 g „ 0,1640 „ „ „ 110° „

	Ber. für	Gef.	
	$C_7H_{13}N.HCl.6HgCl_2$	I	II
Hg	67,72	67,23	67,49

1-Benzoylamino-4-methylbutylmethylketon,

Wird die wäßrige Lösung der Base in üblicher Weise mit der doppelten theoretischen Menge Benzoyl-

chlorid und Kalilauge behandelt, so scheidet sich ein Öl aus, das nach dem völligen Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid mit absolutem Äther ausgezogen wird. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt die Benzoylverbindung als ein fast farbloses, dickliches Öl zurück, das auch bei -15° nicht erstarrt. In Äther, Methyl- und Äthylalkohol ist es leicht, in Wasser fast unlöslich.

- I. 0,2046 g gaben 11 ccm Stickgas bei 17° u. 721 mm Druck.
 II. 0,1800 g „ 10,6 ccm Stickgas bei 18° u. 711 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{14}H_{19}O_2N$	I	II
N	6,01	5,95	6,38

Oxim der Benzoylverbindung,

Versetzt man die alkoholische Lösung der Benzoylverbindung mit der entsprechenden Menge einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat, so scheidet sich ein Öl ab; man erwärmt noch eine Stunde auf dem Wasserbad und schüttelt dann mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers löst man den Rückstand in verdünnter Kalilauge und fällt aus der filtrierten Lösung das Oxim mit Kohlendioxyd aus. Das ausgeschiedene Oxim wird am besten aus verdünntem warmen Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält es dann in glasglänzenden Prismen und Täfelchen vom Schmelzp. $117-118^{\circ}$. In Petroläther ist es fast unlöslich, sehr schwer in Wasser löslich, schwer in Äther. Leicht löst es sich in Methyl- und Äthylalkohol.

- I. 0,1630 g gaben $0,4030CO_2$ und $0,1260 H_2O$.
 II. 0,2025 g „ $22,2$ ccm Stickgas bei 22° u. 704 mm Druck.
 III. 0,1580 g „ $16,8$ „ „ „ $22,5^{\circ}$ u. 712 „ „

	Ber. für	Gef.		
	$C_{14}H_{20}O_2N_2$	I	II	III
C	67,74	67,42	—	—
H	8,06	8,58	—	—
N	11,29	—	11,54	11,30

Oxim des 1-Amino-4-methylbutylmethylketons,

Beim Zusammenbringen der wäßrigen Lösung des α, β -Dimethyltetrahydropyridins mit den entsprechenden Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat, in wenig Wasser gelöst, trat keine merkliche Erwärmung ein. Nach 1 stündigem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad war der anfängliche Geruch nach der Base verschwunden. Äther nahm aus der Flüssigkeit nur sehr wenig auf. Sie wurde dann eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Abdampfen einen farblosen Sirup, der zur Reinigung nochmals der gleichen Behandlung unterworfen wurde.

Das Oxim konnte nur als ein farbloser Sirup erhalten werden, der in Wasser, Alkohol und Essigester leicht, in Äther kaum löslich und in Petroläther unlöslich ist. Es wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1835 g gaben 32,3 ccm Stickgas bei 19° und 717 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ON}_2$	Gef.
C	19,44	19,16

Nach den mitgeteilten Resultaten ist in der wäßrigen Lösung des α, β -Dimethyltetrahydropyridins gleichfalls das entsprechende Aminoketon enthalten.

Von größerem Interesse war noch die Überführung des α, β -Dimethyltetrahydropyridins in die zugehörige Piperidin- und Pyridinbase.

α, β -Dimethylpiperidin.

Wie sich das Tetrahydropicolin durch Zinn und Salzsäure reduzieren läßt, so auch das α, β -Dimethyltetrahydropyridin. Zur völligen Durchführung der Reduktion wurde die Base 52 Stunden mit Zinn und Salzsäure erhitzt.¹⁾ Beim Erkalten der heißen Lösung schieden sich drusenförmig verwachsene Krystalle des Zinnchlorür-

¹⁾ Vgl. diese Annalen 289, 209 (1896).

doppelsalzes aus, von denen ein kleiner Teil isoliert wurde (s. weiter unten). Durch Erwärmen der Reduktionsflüssigkeit wurden die übrigen Krystalle wieder in Lösung gebracht, mit überschüssiger Kalilauge versetzt und die freigewordene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat wurde sie mit Ätzkali abgeschieden und damit gut getrocknet.

Das α, β -Dimethylpiperidin, welches bisher nicht bekannt war, bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ausgesprochenem Piperidingeruch. In Wasser ist es mäßig löslich, aus der Luft zieht es rasch Kohlendioxyd an. Wird in eine Probe der Base Kohlendioxyd geleitet, so erstarrt sie zu einem Krystallbrei. Sie siedet unter 720 mm Druck bei 138—140°.

I. 0,1870 g gaben 0,5080 CO₂ und 0,2320 H₂O.

II. 0,1850 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 19° u. 719 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₇ H ₁₃ N	I	II
C	74,33	74,09	—
H	13,27	13,78	—
N	12,39	—	12,74

Benzoyl- α, β -dimethylpiperidin, C₅H₈(CH₃)₂N.COC₆H₅. Es entsteht bei der Behandlung der wäßrigen Lösung der Base mit Kalilauge und Benzoylchlorid, wurde aber nur als farblose ölige Flüssigkeit erhalten. In Wasser ist es kaum löslich, leicht in Alkohol und Äther. Es wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1860 g gaben 0,5255 CO₂ und 0,1540 H₂O.

II. 0,1950 g „ 0,5525 CO₂ „ 0,1630 H₂O.

III. 0,2125 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 23° u. 718 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₁₄ H ₁₉ NO	I	II	III
C	77,42	77,05	77,27	—
H	8,75	9,19	9,28	—
N	6,45	—	—	6,24

Das α, β -Dimethylpiperidinchlorhydrat krystallisiert aus absolutem Alkohol, worin es leicht löslich ist, in feinen Nadeln, die an der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen. Ihr Schmelzpunkt ist kein glatter.

Chloroplatinat, $(C_7H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Es krystallisiert aus heißem absoluten Alkohol in langen Nadeln, die bei 145° unter Gasentwicklung schmelzen. In Wasser und gewöhnlichem Alkohol löst es sich leicht, in absolutem Alkohol in der Kälte schwer.

0,2005 g gaben 0,0630 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	31,34	31,42

Chloraurat, $C_7H_{15}N \cdot HAuCl_4$. Es krystallisiert aus der warmen wäßrigen Lösung in flachen, zugespitzten Prismen, ist in kaltem Wasser mäßig, leichter in heißem löslich. Der Schmelzpunkt ist unscharf, es beginnt bei 105° zu erweichen, schmilzt aber erst bei $130-135^\circ$.

I. 0,1970 g gaben 0,0855 Au.

II. 0,1740 g „ 0,0760 Au.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Au	43,53	43,40	43,67

Das **Quecksilberchloriddoppelsalz**, $C_7H_{15}N \cdot HCl \cdot 6HgCl_2$, krystallisiert aus der heißen wäßrigen Lösung in schönen vielfächigen Kryställchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und ebenso in kaltem Alkohol leicht löslich. Es schmilzt bei $211-212^\circ$.

I. 0,2385 g gaben 0,1870 HgS, bei 110° getrocknet.

II. 0,2490 g „ 0,1955 HgS, „ 110° „

	Ber.	Gef.	
		I	II
Hg	67,64	67,59	67,67

Das **Zinnchlorürdoppelsalz**, $C_7H_{15}N \cdot HCl \cdot SnCl_2$, wird, wie schon erwähnt, bei der Reduktion des Dimethyltetrahydropyridins mit Zinn und Salzsäure als Zwischenprodukt erhalten. Es krystallisiert in flachen Prismen oder Täfelchen, die drusig verwachsen, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem viel leichter löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei $115-116^\circ$.

0,2410 g gaben 0,1074 SnO_2 .

	Ber.	Gef.
Sn	35,06	35,09

Das *Pikrat*, $C_7H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisiert aus warmem Alkohol oder Wasser in hellgelben, durchsichtigen Prismen, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem viel leichter löslich. In kaltem Alkohol löst es sich ziemlich leicht. Es schmilzt bei $147-148^\circ$.

0,1925 g gaben 30,4 ccm Stickgas bei 19° und 713 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,18	17,09

α, β -Dimethylpyridin (α, β -Lutidin).

Um zu dieser Verbindung zu gelangen, destillierten wir das salzsaure α, β -Dimethyltetrahydropyridin mit Zinkstaub. Wir mischten das Salz mit der 5fachen Menge Zinkstaub und leiteten während der Destillation einen langsamen Wasserstoffstrom durch das erhitzte Rohr. Das Destillat wurde in Salzsäure aufgefangen, die Lösung zur Trockene verdampft, dann die Base mit Kalilauge frei gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat wurde sie in üblicher Weise abgeschieden und mit Ätzkali getrocknet.

Das α, β -Dimethylpyridin ist mit den bisher bekannt gewordenen Dimethylpyridinen isomer. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und darin mäßig löslich ist. Es riecht wie Pyridin.

Die Base selbst wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht genauer untersucht sondern nur einige Salze dargestellt und ihre Oxydation ausgeführt.

Das *Chlorhydrat* krystallisiert, ist aber stark hygroskopisch.

Chloraurat, $C_5H_3(CH_3)_2N.HAuCl_4$. Goldchloridlösung erzeugt in der Lösung der salzsauren Base sofort eine gelbe Fällung, die beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in moos- oder federartigen Krystallaggregaten herauskommt. Das Chloraurat ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich und schmilzt bei $162-164^\circ$.

- I. 0,1885 g gaben 0,0830 Au.
 II. 0,1725 g „ 0,0765 Au.

	Ber. für	Gef.	
	$C_7H_9N \cdot HAuCl_4$	I	II
Au	44,11	44,03	44,34

Das *Chloroplatinat*, $(C_5H_3(CH_3)_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, bildet, aus warmem Wasser krystallisiert, gut ausgebildete, sechsseitige Prismen, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 195° .

- I. 0,1695 g gaben 0,0530 Pt.
 II. 0,1510 g „ 0,0470 Pt.

	Ber. für	Gef.	
	$(C_7H_9N)_2 \cdot H_2PtCl_6$	I	II
Pt	31,83	31,45	31,12

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_5H_3(CH_3)_2N \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$. Es krystallisiert aus heißem Wasser in kurzen, dreiseitigen Prismen mit abgestumpften Kanten und schmilzt bei $191-193^\circ$. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, viel leichter in heißem. Auffallend ist, daß es $5HgCl_2$ im Molekül enthält.

- I. 0,1920 g gaben 0,1490 HgS, bei 110° getrocknet.
 II. 0,2200 g „ 0,1695 HgS, „ 110° „

	Ber. für	Gef.	
	$C_7H_9N \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$	I	II
Hg	66,76	66,87	66,41

Das *Pikrat*, $C_5H_3(CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt sofort aus, wenn man zu einer ätherischen Pikrinsäurelösung die ätherische Lösung der Base hinzugibt. Beim Umkrystallisieren aus warmem Alkohol erhält man es in kurzen Prismen, die bei $183-184^\circ$ schmelzen. In kaltem Wasser ist das Pikrat ziemlich schwer, in kaltem Alkohol mäßig, in heißem viel leichter löslich.

- I. 0,1810 g gaben 28,8 ccm Stickgas bei 22° u. 706 mm Druck.
 II. 0,1965 g „ 31,5 ccm „ „ 21° „ 712 mm „

	Ber. für	Gef.	
	$C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$	I	II
N	16,66	16,80	17,14

Oxydation des α,β -Dimethylpyridins.

Als Beweis, daß bei der Destillation des α,β -Dimethyltetrahydropyridins mit Zinkstaub keine Wanderung der Methylgruppen stattfand, kann das Resultat der Oxydation des gebildeten Dimethylpyridins mit Kaliumpermanganat angesehen werden. Dabei entsteht nämlich Chinolinsäure.

In der Kälte wird die Base vom Permanganat kaum angegriffen, leichter beim Erhitzen im Wasserbad, wenn auch noch ziemlich langsam. 1,5 g Base wurden in 50 ccm Wasser gelöst, 2,5 g Kaliumcarbonat ($1\frac{1}{2}$ mal so viel als theoretisch nötig) hinzugefügt und zu der auf dem Wasserbad erhitzten Mischung allmählich eine 5prozentige Lösung von 7 g (statt 6,6 g) Kaliumpermanganat zugesetzt. Nach erfolgter Entfärbung filtrierten wir heiß ab, säuerten das Filtrat mit Salzsäure an und dampften zur Trockne ein. Die wäßrige Lösung des Rückstandes wurde mit Kupferacetatlösung gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat des Schwefelkupfers erhielten wir beim Konzentrieren kleine kurze Prismen von lebhaftem Glasglanz, die bei $180-185^\circ$ begannen sich dunkel zu färben und bei 228° schmolzen, entsprechend den Angaben Skraups¹⁾ für Chinolinsäure.

0,1720 g gaben 0,3190 CO_2 und 0,0545 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$	Gef.
C	50,29	50,58
H	2,99	3,51

Das eben beschriebene α,β -Dimethylpyridin unterscheidet sich in seinen Salzen wesentlich von jenen des α,β' -Dimethylpyridins, das F. Ahrens und R. Gorkow²⁾ aus Steinkohlenteerpyridinen isolierten.

¹⁾ Wiener Monatsh. 2, 157 (1882).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2062, II (1904).

VIII. Nebenprodukte

bei der Gewinnung des α,β -Dimethyltetrahydropyridins.1. δ -Phthalimido- α -methylvaleriansäure,

Weiter oben wurde schon erwähnt, daß die Zersetzung des Phthalimidopropylmethylacetessigsters beim Kochen mit Salzsäure keine glatte ist. Außer der angeführten Reaktion findet auch eine Abspaltung der Acetylgruppe neben Verseifung des Esters statt und es entsteht die in der Aufschrift genannte Säure.

Sie ist in dem beim Kochen mit Salzsäure ölig gebliebenen Teil enthalten und kann aus der ätherischen Lösung dieses Öles durch Schütteln mit Sodalösung ausgezogen werden. Aus der Sodalösung wird sie mit Salzsäure freigemacht und mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers hleibt sie krystallinisch zurück, meist vermengt mit geringen Mengen eines Öles, das durch Pressen zwischen Filtrierpapier entfernt wird. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser erhält man dann die δ -Phthalimido- α -methylvaleriansäure in schönen weißen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 106—107°. In kaltem Alkohol und Äther ist sie leicht, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich, in der Hitze schwer löslich. Beim 2stündigen Erhitzen mit Wasser auf 170—175° wird sie nicht wesentlich verändert. Erhitzt man sie mit starker Bromwasserstoffsäure auf 190°, so spaltet sich Phthalsäure ab und es entsteht δ -Amino- α -methylvaleriansäure.

- I. 0,1730 g gaben 0,4055 CO₂ und 0,0940 H₂O.
 II. 0,2000 g „ 0,4740 CO₂ „ 0,1105 H₂O.
 III. 0,2132 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 21,5° u. 717 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₁₄ H ₁₅ O ₄ N	I	II	III
C	64,36	63,92	64,63	—
H	5,74	6,03	6,13	—
N	5,36	—	—	5,45

Calciumsalz, $(C_{14}H_{14}O_4N)_2Ca + 5H_2O$.

Die heiße wäßrige Lösung der Säure wird mit Calciumcarbonat auf dem Wasserbade gesättigt. Aus dem Filtrat scheiden sich bei längerem Stehen drusig verwachsene Blättchen bis Täfelchen aus. Lufttrocken enthält es 5 Mol. Wasser, die im Vakuum über Schwefelsäure entweichen.

I. 0,1025 g lufttr. Salz verloren im Vakuum 0,0145 H_2O .

II. 0,2955 g „ „ „ „ „ 0,0400 H_2O .

	Ber. für 5 Mol.	I	II
H_2O	13,85	14,14	13,53

0,1745 g wasserfreies Salz gaben 0,0175 CaO .

	Ber. für $(C_{14}H_{14}O_4N)_2Ca$	Gef.
CaO	10,00	10,02

2. *α -Methyl-homopiperidinsäure, δ -Amino- α -methylvaleriansäure, $H_2N.(CH_2)_3.CH.(CH_3).COOH$,
und β -Methylpiperidon, $(CH_2)_3.CH(CH_3)$*

$$\begin{array}{c} | \\ HN—CO \end{array}$$

Bei der Darstellung des α,β -Dimethyltetrahydropyridins ist erwähnt worden, daß das Öl, welches beim Kochen des Phthalimidopropylmethylacetessigesters mit Salzsäure anscheinend unverändert blieb, mit starker Bromwasserstoffsäure auf höhere Temperatur erhitzt wurde. Dabei wird noch unveränderter Ester zersetzt und aus der vorher beschriebenen δ -Phthalimido- α -methylvaleriansäure, die teils beim Kochen mit Salzsäure teils beim Erhitzen mit Bromwasserstoff nebenbei entsteht, Phthalsäure abgespalten und δ -Amino- α -methylvaleriansäure gebildet, die daher neben dem Bromhydrat des α,β -Dimethyltetrahydropyridins in dem Reaktionsprodukt enthalten ist. Ob sich darin auch schon das Anhydrid der erwähnten Aminosäure als Bromhydrat befindet oder ob sich dies erst bei der darauffolgenden Behandlung bildet, möge dahingestellt bleiben. Auffallend ist es jedenfalls, daß

man dieses Anhydrid, wie nachstehend beschrieben wird, aus der Reaktionsflüssigkeit isolieren kann.

Wie weiter oben schon erwähnt, wurde das α,β -Dimethyltetrahydropyridin nach dem Versetzen mit einer entsprechenden Menge Ätzkalis mit Wasserdampf abgetrieben. Der Retortenrückstand wurde dann mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand dieser Lösung ist wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt worden, um Chlor- und Bromkalium möglichst zu entfernen. Die alkoholische Lösung hinterließ beim Eindampfen einen braunen Sirup, den wir in Wasser lösten und mit reinem Silberoxyd behandelten. Das Filtrat von dem entstandenen Halogensilber wurde mit Schwefelwasserstoff entsilbert und die klare Lösung eingedampft. Den als Rückstand erhaltenen braunen Sirup behandelten wir mit Petroläther, der einen Teil davon auflöste. Beim Verdunsten des Petroläther kamen fast farblose Blättchen bis Tafelchen von rhombischen Querschnitt heraus, die unter 707 mm Druck bei 247—248° ohne Zersetzung überdestillierten. Beim Umkrystallisieren des Destillats aus Petroläther erhält man wieder Kryställchen von oben erwähneter Form, die bei 55—56° glatt schmelzen.

Sie stellen das von Aschan¹⁾ durch Erhitzen von α -Methylhomopiperidinsäure zuerst dargestellte β -Methylpiperidon dar. Die Eigenschaften stimmen mit den von Aschan angeführten größtenteils überein. Der Geruch ist schwach und erinnert an Pyridin. Aus Ligroin scheidet es sich nicht in Würfeln, wie Aschan angibt, sondern in Tafelchen mit rhombischem Querschnitt aus. In Wasser, Alkohol und Äther ist es sehr leicht löslich, schwerer in kaltem Petroläther und Ligroin, aus welchen Lösungsmitteln es am besten umkrystallisiert wird.

I. 0,2000 g gaben 0,4681 CO₂ u. 0,1736 H₂O.

II. 0,2040 g „ 24 ccm Stickgas bei 20° u. 712 mm Druck.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2443, II (1891).

	Ber. für $C_6H_{11}ON$	Gef.	
		I	II
C	63,71	63,80	—
H	9,73	9,65	—
N	12,39	—	12,65

Sein Chlorhydrat, Gold- und Platinsalz sind leicht zerfließlich.

Nach dieser Gewinnungsweise müssen wir annehmen, daß das β -Methylpiperidon nicht nur beim Erhitzen der α -Methylhomopiperidinsäure entsteht, sondern daß es sich daraus auch unter andern Bedingungen, die wir nicht genauer feststellten, unter Wasserabspaltung bildet.

Der Sirup, welcher bei der oben erwähnten Behandlung mit Petroläther unlöslich blieb, und dem auf diese Weise das β -Methylpiperidon entzogen wurde, enthält α -Methylhomopiperidinsäure.

Wir haben daraus das Chloroplatinat, $(C_6H_{13}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, dieser Säure gewonnen. Die Lösung des mit Salzsäure eingedampften Sirups in absolutem Alkohol wurde mit einer ebensolchen Lösung von Platinchlorid versetzt, wodurch sofort ein kräftiger Niederschlag entstand, der mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus heißem gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Platinat scheidet sich dabei in orangefarbenen Blättchen aus, die in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol auch in der Wärme kaum löslich sind. Es schmilzt bei $202-203^\circ$ unter Schwärzung und Gasentwicklung (Aschan gibt als Zersetzungspunkt 190° an).

I. 0,2010 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0585 Pt.
 II. 0,1210 g, " " " " 0,0350 Pt.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Pt	29,01	28,85	28,92

Die reine α -Methylhomopiperidin- oder δ -Amino- α -methylvaleriansäure stellten wir aus dem oben beschriebenen β -Methylpiperidon her, das beim halbstündigen Kochen mit Salzsäure von 1,10 sp. Gew. in das Chlorhydrat der Säure übergeht. Die gekochte

Flüssigkeit wird eingedampft und die wäßrige Lösung des Rückstandes mit Silberoxyd entchlort. Nach dem Ausfällen des in Lösung gegangenen Silbers mit Schwefelwasserstoff wird die Lösung der Aminosäure verdampft. Beim Umkrystallisieren des krystallinischen Rückstandes aus gewöhnlichem heißen Alkohol erhält man die Säure in weißen Blättchen von rhombischem Querschnitt, die bei 170—172° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie geht dabei unter Wasserabspaltung wieder in das β -Methylpiperidon über. Aschan¹⁾ erhielt sie aus δ -Phthalimidopropylmethylmalonsäureester. Einen süßen Geschmack konnten wir an ihr nicht konstatieren. Auch bei langsamem Erhitzen zeigte sie den Schmelzp. 170—172°. Im übrigen können wir die von Aschan angeführten Eigenschaften bestätigen.

I. 0,1695 g gaben 0,4081 CO₂ und 0,1813 H₂O.

II. 0,1690 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 23° u. 724 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₁₃ O ₂ N	I	II
C	54,96	55,04	—
H	9,92	10,03	—
N	10,69	—	10,97

Wie schon erwähnt, geht sie außer beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt auch unter andern nicht genau ermittelten Bedingungen in ihr Anhydrid oder in β -Methylpiperidon über.

Das Verhalten des 2-Methylpyrolins und seines am Stickstoff methylierten Derivats in wäßriger Lösung ist ganz ähnlich wie jenes der oben beschriebenen Tetrahydropyridine, wie bald berichtet wird.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2443, II (1891).