

## 219. J. W. Brühl aus Warschau: Ueber einige Derivate des Piperidins.

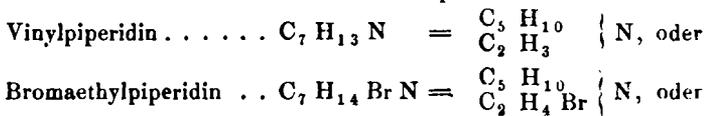
(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium LXXXVII; vorgetr. vom Verf.)

Ueber die interessante, aus der Spaltung des Piperis hervor-  
gehende, zuerst von Cahours\*) untersuchte Base, das Piperidin,  
liegt bereits eine nicht unerhebliche Anzahl von Arbeiten vor, ohne  
dass es bisher gelungen wäre, irgend welche Anhaltspunkte für die  
Constitution dieses Körpers zu gewinnen. Alles, was man mit Sicher-  
heit weiss, ist, dass das Piperidin ein Monamin und zwar ein secundäres  
Monamin ist; über die Art und Weise aber, wie die beiden  
Wasserstoffatome bei dem Uebergang des Ammoniaks in Piperidin  
ersetzt wurden, lassen sich bis jetzt nur Vermuthungen aufstellen.

In der Hoffnung, bei den Umbildungen des Piperidins auf eine  
bekannte Gruppe zu stossen, welche Aufschluss über die Con-  
stitution desselben erlaubte, habe ich mich in letzter Zeit mit dem  
Studium der Abkömmlinge der genannten Base beschäftigt. Meine  
Studien haben bisher nicht zu einer erwünschten Entscheidung geführt,  
allein ich bin mit einigen Verbindungen bekannt geworden, über  
welche ich mir erlaube der Gesellschaft kurze Mittheilung zu machen.

Durch die Versuche von Cahours\*\*) ist bereits festgestellt, dass  
das Piperidin, um in eine sogenannte Ammoniumbase überzugehen,  
noch zwei Methyl-, Aethyl- oder Amylgruppen fixiren muss; auf diesen  
Versuchen über die Einwirkung des Methyl-, Aethyl-, Amyljodids basirt  
in der That, was über den Substitutionsgrad des Piperidins bekannt  
ist. Ueber das Verhalten dieser Base unter dem Einfluss der Chloride  
und Bromide zweiwerthiger Gruppen, z. B. des Aethens, sind bis jetzt  
keine Untersuchungen gemacht worden und doch waren die hier  
aller Wahrscheinlichkeit nach zu erwartenden Verbindungen von be-  
sonderem Interesse, da dem Anscheine nach wenigstens das Piperidin  
selbst durch den Eintritt einer zweiwerthigen Gruppe ( $C_5H_{10}$ ) in  
das Ammoniakmolecul entstanden ist.

Nach den Versuchen des Hrn. Prof. Hofmann ist die Wirkung  
des Aethenbromids — denn diese Substanz schien wegen ihrer Zu-  
gänglichkeit für die zu untersuchenden Reactionen ganz besonders  
geeignet — auf die Monamine eine sehr mannichfaltige, insofern sich  
entweder vinylirte, bromäthylirte oder oxaethylirte Monamine, oder  
aber aethenirte Diamine bilden. Aus dem Piperidin konnte also



\*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 342.

\*\*) Loc. cit.

Oxaethylpiperidin . . .  $C_7 H_{15} O N = \left. \begin{matrix} C_5 H_{10} \\ C_2 H_5 O \end{matrix} \right\} N$   
 entstehen, oder endlich es konnte

Aethendipiperidyl-diamin  $C_{12} H_{24} N_2 = \left( \begin{matrix} C_5 H_{10} \\ C_2 H_4 \end{matrix} \right)_2 \left\} N_2\right.$   
 gebildet werden.

Bei meinen Versuchen habe ich bis jetzt ausschliesslich die letztgenannte Substanz erhalten.

#### Einwirkung des Aethenbromids auf Piperidin.

*Aethendipiperidyl-diamin.* Um die Einwirkung des Aethenbromids auf das Piperidin zu studiren, wurden 20 Gr. Piperidin mit 22 Gr. Aethenbromid in einem Kolben gemischt. Als bald erfolgte eine, von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction; nach einigen Augenblicken zeigte ein in die Mischung gehaltenes Thermometer  $200^\circ$ . Nunmehr begann ein stürmisches Aufwallen, in Folge dessen ein Theil der Masse in die mit dem Kolben verbundene Kühlröhre geschleudert wurde, in der sie erstarrte.

Das Product der Einwirkung ist eine feste, krystallinische Masse von fast weisser Farbe, nur leicht verunreinigt durch eine kleine Menge theeriger Substanz, die sich in Folge der bedeutenden Temperaturerhöhung gebildet hat.

Der Körper wurde in Wasser, worin er sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr leicht löslich ist, aufgenommen und das bräunliche Filtrat mit Weingeist versetzt, worauf sich kleine glänzende Schüppchen ausschieden.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Waschen mit kaltem Alkohol und Aether, in welchen die Substanz so gut wie unlöslich ist, wurde die Verbindung im Zustande der Reinheit gewonnen.

Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als kleine, glänzende, durchsichtige und farblose, rhombische Täfelchen. Sie sind geruchlos, schmecken bitter und lassen sich sublimiren.

Kohlenstoff und Brombestimmung zeigten, dass die neue Verbindung nach der Formel

$C_{12} H_{26} N_2 Br_2 = (C_5 H_{10})_2 (C_2 H_4) N_2, 2 HBr$   
 zusammengesetzt ist, wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe ergibt:

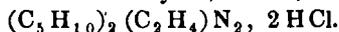
	Berechnet:	Gefunden:
Brom	44,69	44,35
Wasserstoff	7,26	7,46
Kohlenstoff	40,22	40,76
Stickstoff	7,83	—
	-----	
	100,00.	

Um die Base frei zu machen, wurde die Substanz in Wasser gelöst und mit Kalilauge erwärmt; alsbald schied sich auf der Oberfläche ein Oel ab, das, abgehoben und über festem Kali entwässert, behufs völliger Reinigung destillirt wurde.

Die Base siedet constant bei  $263^{\circ}$  und ist im reinen Zustande ein völlig wasserhelles Oel, von entschieden ammoniakalischem Geruch und bitterem, ätzendem Geschmack, mit äusserst stark ausgesprochenen basischen Eigenschaften. In einer Mischung von Eis und Kochsalz wird das Oel zu einer festen, strahlig krystallinischen Masse, die bei  $+ 4^{\circ}$  schmilzt.

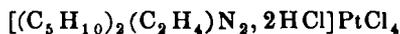
Dargestellt wurden folgende Salze: das salpetersaure, in farblosen, zolllangen Spiessen krystallisirend, das schwefelsaure von gleich schöner Krystallisation, das oxalsaure, das in kleinen gelben Nadeln, von grosser Schönheit sich ausscheidende, pikrinsaure und endlich das salzsaure, welches in prachtvollen Krystallen anschiesst, die denjenigen des Salpeters gleichen.

Das letztere Salz wurde analysirt, es hat die Zusammensetzung



Berechnet:	Gefunden:
26,39 Chlor.	26,75 Chlor.

Aus dem chlorwasserstoffsauren Salze wurden noch die gut krystallisirenden Doppelsalze mit Gold- und Platinchlorid bereitet. Die Analyse des letzteren bestätigt die oben für die Base gegebene Formel. Das Platinsalz enthält



Berechnet:	Gefunden:
32,51 Platin.	32,37 Platin.

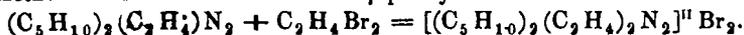
#### Einwirkung des Aethenbromids auf das Aethendipiperidyl-diamin.

*Diaethendipiperidyl-diammoniumbromid.* Es war zu erwarten, dass die monaethenirte Base mit Bromäthen eine weitere Verbindung eingehen werde.

Die beiden Substanzen wurden im molecularen Verhältniss in einem Kolben zusammengebracht; ohne merkliche Erwärmung schieden sich nach einigen Minuten krystallinische Flocken aus. Auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, erstarrte das Gemenge zu einer weissen Masse von Krystallen. Dieselben wurden in Wasser, worin sie leicht löslich sind, aufgenommen und mit Alkohol und Aether gefällt.

Auf diese Weise gewonnen, stellt die Substanz eine in farblosen, seideglänzenden Blättern krystallisirende Masse dar, die sich im Aussehen wenig von dem vorher besprochenen Bromide unterscheidet und auch ganz dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

Die neue Verbindung ist entstanden durch Anlagerung von 1 Mol. Aethenbromid an 1 Mol. Aethendipiperidyldiamin.

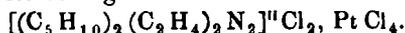


Ich habe mich begnügt, die Zusammensetzung des Salzes durch eine Brom- und durch eine Stickstoffbestimmung festzustellen, welche zu der gegebenen Formel führen.

	Berechnet:	Gefunden:
Brom	41,66	41,59
Stickstoff	4,41	4,29

Ausserdem wurde auch noch das Platinsalz, welches diesem Bromid entspricht, dargestellt und analysirt. Es ist ein orangegelbes Pulver, etwas heller gefärbt als das Platinsalz der Monaethenbase.

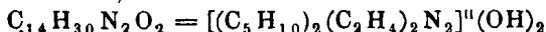
Die Platinbestimmung führte zu der Formel:



Berechnet:	Gefunden:
31,18 Platin.	31,32 Platin.

Um die freie Base zu erhalten, wurde das Bromid mit Silberoxyd behandelt.

Mit der Untersuchung dieses Körpers und seiner Umwandlungsproducte bin ich zur Zeit noch beschäftigt, bis jetzt habe ich nur constatiren können, dass die Dihydroxylverbindung des Diäthendipiperidyldiammoniums, welcher offenbar die Formel



zukommt, bei der Destillation sich spaltet und wieder die Monaethenbase liefert. Das Destillat wurde mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt und in dem entstandenen Platindoppelsalz das Platin bestimmt. Wie die folgenden Zahlen zeigen, hatte sich das Platinsalz des Aethendipiperidyldiamins



gebildet.

Berechnet:	Gefunden:
Platin 32,51.	32,27.

Ich habe die Spaltung der Dihydroxylverbindung noch nicht in hinreichend grossem Maassstabe ausgeführt, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob sich neben der Monaethenbase Glycol, Aethenoxyd oder der isomere Aldehyd abscheidet. Nach dem Geruch zu urtheilen, hat es den Anschein, als ob ein Austritt von Aldehyd erfolge, welcher sich aber wahrscheinlich alsbald theilweise polymerisirt und theilweise condensirt. In einem gewissen Stadium der Reaction glaube ich in der That mit Bestimmtheit den stechenden Geruch des Crotonaldehyds wahrgenommen zu haben.

Ich setze diese Untersuchungen fort und hoffe bald die Ehre zu haben, der Gesellschaft weitere Mittheilung über den Verlauf derselben machen zu können.