

134. A. W. Hofmann: Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXLVIII; vorgetragen vom Verfasser.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ habe ich an das Ergebniss früherer Beobachtungen erinnert, nach welchen sich die Spaltung der Ammoniumbasen unter dem Einfluss der Wärme mit Vorliebe in der Weise vollzieht, dass die in denselben enthaltenen Methylgruppen in die gebildeten tertiären Basen übergehen, während irgend eine andere Alkylgruppe in Form eines Kohlenwasserstoffes austritt. Diese Beobachtungen beziehen sich allerdings zunächst nur auf solche Basen, in denen neben Methylgruppen noch andere aliphatische Gruppen vorhanden sind. Bei der Zerlegung von Ammoniumbasen, in welchen, neben einer aromatischen, nur Methylgruppen enthalten sind, erscheint erstere in der tertiären Base, während sich Methylalkohol abspaltet. So zerfällt das Trimethylphenylammoniumhydroxyd, wie ich erst neuerdings noch durch besondere Versuche festgestellt habe, bei der Destillation in Dimethylanilin und Methylalkohol. Allein die Wahrnehmung selbst dieser beschränkten Regelmässigkeit schien für die Erforschung von Aminen zweifelhaft geliebener Constitution einen neuen Weg anzudeuten. In der That ist es denn auch auf diesem Wege bereits gelungen, für die Auffassung einiger solcher Amine neue Gesichtspunkte zu gewinnen. Es sei mir heute gestattet, einige bereits flüchtig angedeutete Ergebnisse näher darzulegen.

I. Piperidin.

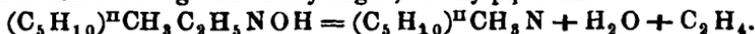
In seiner ausgezeichneten Arbeit über diese Base hat Cahours²⁾ auch die Einwirkung der Jodide des Methyls, Aethyls und Amyls auf das Piperidin eingehend studirt. Ich habe im Laufe meiner Untersuchungen mehrfach Gelegenheit gehabt, die von Cahours beschriebenen Versuche, soweit sie die Methyl- und Aethylreihe betreffen, zu wiederholen und bin, wie dies nicht anders zu erwarten war, genau zu den Ergebnissen meines Freundes gelangt. Nur den Siedepunkt des

Methylpiperidins habe ich wesentlich niedriger gefunden. Cahours' Versuche hatten denselben zu 118° ergeben; das von mir dargestellte Methylpiperidin siedete bei 107°. Allerdings war dasselbe aus Gründen, welche sich im Verlaufe dieser Abhandlung ergeben werden, nach einem anderen und auf den ersten Blick wenigstens umständlicheren Verfahren dargestellt worden. Cahours hatte das Product der Einwirkung des Jodmethyls auf Piperidin direct

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 494.

²⁾ Cahours, Ann. Chim. phys. [3], XXXVIII, 76.

mit Alkali destillirt. Bei meinen Versuchen wurde das Piperidin zunächst durch Behandlung mit Jodäthyl in das Jodhydrat der Aethylbase übergeführt und aus letzterem durch Natronlauge das Aethylpiperidin in Freiheit gesetzt, welches, genau wie Cahours angiebt, bei 128° siedet. Es bildet sich aber, wie dies bei Reactionen dieser Art stets der Fall ist, auch eine kleine Menge Diäthylpiperylammoniumjodid. Dieses wird von der Natronlauge nicht angegriffen und bleibt als besondere Schicht unter dem ausgeschiedenen Aethylpiperidin zurück; letzteres enthält aber begreiflich eine entsprechende Menge unveränderten Piperidins, auf welchen Umstand bei der Destillation der Aethylbase Rücksicht genommen werden muss. Bei vorsichtiger Behandlung des Aethylpiperidins mit Jodmethyl — die Reaction erfolgt mit explosionsartiger Heftigkeit — entsteht das Jodid des Methyläthylpiperylammoniums, welches mit Silberoxyd entjodet wird. Durch Destillation des so gewonnenen Hydroxyds erhält man, unter Entwicklung von Aethylengas, Methylpiperidin



Das so gewonnene Methylpiperidin siedet bei 107°. Denselben Siedepunkt besitzt auch die nach einem andern Verfahren (vergl. S. 666) dargestellte Methylbase.

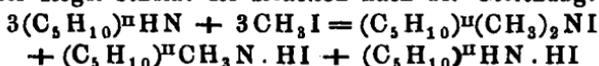
Mit Ausnahme des Siedepunkts zeigt das Methylpiperidin alle von Cahours angegebenen Eigenschaften. Es wurde überdies durch die Analyse seines schönen in Wasser sehr, in Alkohol etwas weniger löslichen Platinsalzes identificirt.

	Theorie	Versuch
Platin	32.29	32.29

Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Methylpiperidin bildet sich alsbald unter lebhafter Reaction das

Dimethylpiperylammoniumjodid. Man gewinnt aber diese schöne Verbindung begreiflicher Weise viel bequemer durch directe Behandlung von Piperidin mit Jodmethyl. Auch hier ist, wegen der Heftigkeit der Einwirkung, Sorgfalt zu empfehlen. Man lässt das Jodmethyl am besten durch einen auf den Digestionsballon aufgesetzten Rückflusskühler in das Piperidin eintropfen. Nach kurzer Digestion auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Es entstehen alsbald, wie sich voraussehen liess, beträchtliche Mengen von Dimethylpiperylammoniumjodid. Der Krystallbrei wird aus absolutem Alkohol, in welchem das Jodid selbst bei der Siedehitze nur mässig löslich ist, umkrystallisirt. Die gleichzeitig mit dem Jodide gebildeten jodwasserstoffsauren Salze des Piperidins und des Methylpiperidins bleiben in dem Alkohol gelöst. Das Verhältniss, in welchem die verschiedenen Producte auftreten, scheint je nach den äusseren Bedingungen des Versuches (Wassergehalt des Piperidins, langsames oder schnelleres Eintropfen des Jodmethyls, Temperatur u. s. w.) zu wechseln.

In der Regel scheint die Reaction nach der Gleichung:



zu verlaufen. Die nach dem Abdampfen des Alkohols durch Alkali in Freiheit gesetzte Base siedete zwischen 106° und 107° und lieferte ein Platinsalz, dessen Platinprocente zwischen denen des Piperidin- und Methylpiperidin-Salzes in der Mitte lagen.

Platin	Theorie		Versuch
	Piperidin	Methylpiperidin	
	33.84	32.29	32.80.

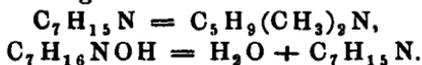
Die als Nebenproduct gewonnene Mischung von Piperidin und Methylpiperidin wird zweckmässig auf Dimethylpiperylammoniumjodid weiter verarbeitet. Die Zusammensetzung des zuletzt genannten Salzes ist bereits von Cahours festgestellt worden. Da aber diese Verbindung als Ausgangspunkt für die zu beschreibenden Versuche gedient hat, so ist sie nochmals analysirt worden. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

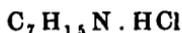
	Theorie		Versuch		
	C_7	84	34.85	35.01	—
H_{16}	16	6.64	6.69	—	—
N	14	5.81	—	—	—
I	127	52.70	—	52.37	52.82
	241	100.00			

Dimethylpiperidin. Als das durch Entjodung gewonnene Hydroxyd des Dimethylpiperylammoniums der Destillation unterworfen wurde, erwartete ich im Sinne der oben angedeuteten Auffassung, dass sich eine tertiäre Base mit zwei Methylgruppen und einem Fragmente der bivalenten Gruppe C_5H_{10} bilden, und dass das complementäre Fragment dieser Gruppe in Form eines Kohlenwasserstoffs oder selbst eines Alkohols austreten werde. Aber es wird weder ein Kohlenwasserstoff noch ein Alkohol ausgelöst, sondern es entsteht nur Wasser und eine flüchtige Base von der Zusammensetzung



Dieselbe Base lässt sich auch einfach durch Destillation des Jodids mit Alkali gewinnen. Allein es bedarf schon des festen Natronhydrats. Durch wässrige Natronlauge wird das Jodid aus seiner Lösung im starren Zustande gefällt, aber selbst bei der Siedehitze nicht zerlegt. Die neue Base ist eine farblos durchsichtige Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, welche, mit Kalihydrat und schliesslich mit metallischem Natrium entwässert, constant bei 118° siedet. Dies ist aber der Siedepunkt, welchen Cahours für das Methylpiperidin angiebt, und es wäre im Hinblick auf das Ver-

fahren, welches er zur Darstellung anwendete, denkbar, dass die Probe, von welcher er den Siedepunkt nahm, zum Theile aus der höher methylirten Base bestanden habe. Das Dimethylpiperidin besitzt eine stark alkalische Reaction und zieht mit solcher Begierde Kohlensäure an, dass sich die Base selber zur Analyse nicht wohl eignete. Die Zusammensetzung ist daher durch die Analyse des salzsauren Salzes und eines schönen Goldsalzes festgestellt worden. Das Chlorhydrat wurde durch Sättigung der Base mit concentrirter Salzsäure und vollständiges Verdampfen des Wassers als weisse, feste Krystallmasse erhalten. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Chlor	23.74	23.88.

Es wurde vergeblich versucht, dieses Salz in ein Platinsalz zu verwandeln. Platinchlorid bringt weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung eine Fällung hervor. Aus letzterem wird das Salz durch Aether als Oel gefällt, welches aber nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Dagegen liefert das Chlorhydrat mit Goldchlorid ein schönes Doppelsalz, welches sich zunächst ebenfalls ölförmig ausscheidet, aber schnell zu goldgelben Nadeln erstarrt. *In vacuo* getrocknet gab dieses Salz bei der Analyse Werthe, welche zu der Formel



führen.

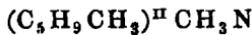
	Theorie		Versuch	
C ₇	84	18.58	18.84	—
H ₁₆	16	3.54	3.63	—
N	14	3.09	—	—
Au	196.2	43.39	—	43.65
Cl ₄	142	31.40	—	—
	452.2	100.00		

Dieses Goldsalz ist ausserordentlich zersetzlich; bei gelindem Erwärmen der Lösung scheidet sich Gold ab. Das zur Analyse verwendete Salz war während der kalten Januartage dargestellt worden. Als nach dem Eintreten milderer Witterung das Salz von Neuem bereitet wurde, hatte sich aus den Krystallen jedesmal schon Gold ausgeschieden, ehe sie zur Analyse gebracht werden konnten. Die Zusammensetzung der Base ist aber gleichwohl auch durch die im Folgenden niedergelegten Ergebnisse unzweifelhaft festgestellt.

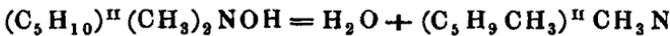
Wie hat man sich die Constitution der neuen Base, welche vorläufig Dimethylpiperidin genannt werden mag, zu denken? Ich war zunächst geneigt, sie als eine tertiäre Base von der Formel



als ein Dimethylangelylamin aufzufassen. Man konnte annehmen, dass sich bei der Destillation des Hydroxyds des Dimethylpiperylammoniums die Hydroxylgruppe auf Kosten der bivalenten Gruppe C_5H_{10} in Wasser verwandle, diese Gruppe selbst in die univalente Gruppe C_5H_9 überführend. Eine solche Auffassung hat sich aber, Erfahrungen gegenüber, die besser im späteren Verlaufe dieser Abhandlung mitgeteilt werden, als unhaltbar erwiesen. Diese Erfahrungen deuten an, dass nur eine Atomwanderung stattgefunden hat, wie ich sie früher in Gemeinschaft mit Herrn Martius¹⁾ für die Basen der Phenylreihe nachgewiesen habe, bei denen unter dem Einflusse der Wärme die Methylgruppe aus dem Ammoniakfragment in den Benzolkern eintritt. Dem oben beschriebenen Dimethylpiperidin würde demnach die Formel



zukommen und seine Bildung durch die Gleichung



veranschaulicht werden.

Trimethylpiperylammoniumjodid. Ich musste natürlich begierig sein, zu erfahren, wie sich das neue Amin gegen Jodmethyl verhalten werde. Durfte man annehmen, dass eine zweite, eine dritte Methylgruppe in den Atomcomplex C_5H_{10} eintreten werde, gerade so wie es bereits gelungen ist, die sämtlichen Wasserstoffatome in der Phenylgruppe durch Methyl zu ersetzen?

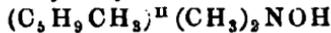
Das Jodmethyl wirkt auf das Dimethylpiperidin zwar nicht mehr so kräftig als auf das Monomethylpiperidin ein, aber doch immer noch kräftig genug, um Vorsicht zu empfehlen. Die Mischung beider Substanzen ist nachgerade zu einer blendendweissen Krystallmasse erstarrt, welche sich alsbald von dem vorher beschriebenen Jodid durch ihre grössere Löslichkeit in absolutem Alkohol unterscheidet. Sie lässt sich aber gleichwohl aus dieser Flüssigkeit umkrystallisiren und scheidet sich alsdann beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in wohlausgebildeten Prismen aus. Schon bei mässigem Erwärmen — auf beiläufig 200^0 — schmelzen diese Krystalle, ehe sie sublimiren, zu einem klaren Oele und auch an dieser Eigenschaft können sie schon äusserlich von dem früher beschriebenen Jodid unterschieden werden. Die Analyse zeigte alsbald, dass dieses neue Jodid einfach durch Vereinigung des Dimethylpiperidins mit Jodmethyl

$C_7H_{15}N + CH_3I = C_7H_{15}NI = (C_5H_9CH_3)^{II}(CH_3)_2NI$
entstanden ist. Eine solche Verbindung verlangt folgende Werthe:

¹⁾ Hofmann und Martius, diese Berichte IV, 742; Hofmann, diese Berichte V, 704.

	Theorie		Versuch		
C ₈	96	37.65	37.41	—	—
H ₁₈	18	7.06	7.21	—	—
N	14	5.49	—	—	—
I	127	49.80	—	49.74	49.92
	<u>255</u>	<u>100.00.</u>			

Das neue Jodid zeigt die Eigenschaften der Jodide der Ammoniumbasen. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Natronlauge als farbloses Oel ausgefällt, welches alsbald krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle stellen das unveränderte Jodid dar. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, offenbar das entsprechende Hydroxyd



enthaltend, welche selbst über freiem Feuer eingedampft werden kann, ohne eine bemerkliche Zersetzung zu erleiden. Wird die Lösung zur Trockne gebracht, so erfolgt eine vollständige Verflüchtigung der Verbindung, indem nur etwas gelöstes Silberoxyd zurückbleibt. Das Destillat ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, auf welcher in erheblicher Menge ein sehr flüchtiges, das Licht stark brechendes Liquidum von eigenthümlichem Geruch, als getrennte Schicht, oben aufschwimmt.

Dieses Liquidum ist in Säuren nicht löslich und es wurde daher sofort eine Scheidung des Destillates bewerkstelligt, indem man dasselbe mit Salzsäure sättigte, und die oben aufschwimmende Schicht mit dem Scheidetrichter abhob.

Die salzsaure Lösung wurde nunmehr zum Sieden erhitzt; in den ersten Antheilen des Destillates liess sich Methylalkohol nachweisen.

Die zurückbleibende saure Flüssigkeit, mit Alkali übersättigt der Destillation unterworfen, lieferte bei gelindem Erwärmen eine stark alkalische Flüssigkeit, in welcher sich schon durch den Geruch eine reichliche Menge von Trimethylamin erkennen liess. Aber man hat sich begreiflich nicht auf den Geruch verlassen. Das Destillat wurde mit Salzsäure gesättigt und nach dem starken Eindampfen mit Platinchlorid versetzt. Es schossen grosse, wohlausgebildete Octaëder von tief orangegelber Farbe an, welche bei der Analyse 36.87 pCt. und nach einmaligem Umkrystallisiren 37.15 pCt. Platin lieferten. Das Trimethylaminplatin Salz verlangt 37.17 pCt. Platin.

Neben dem Trimethylamin war aber noch eine andere Base vorhanden, welche erst bei höherer Temperatur destillirte. Sie wurde durch Bestimmung des Siedepunkts, an dem schönen Goldsalze, welches sie bildet, und an ihrer Unfähigkeit ein Platinsalz zu liefern, unschwer als Dimethylpiperidin erkannt.

Es blieb noch übrig, die Natur der in Wasser und Säuren unlöslichen Flüssigkeit festzustellen. Ihr Verhalten zu Brom bezeichnete alsbald einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, welcher, wie die Dinge lagen, kein anderer als die Verbindung $C_5 H_8$ sein konnte. Dies ist wirklich so. Ich will den Körper bis auf Weiteres

Piperylen nennen. Der Siedepunkt desselben liegt bei 42° ; gegen Ende der Destillation steigt indessen die Temperatur etwas, so dass vielleicht die Polymerisation einer kleinen Menge angedeutet ist. Der einfachste Weg, die Natur des Kohlenwasserstoffs zu ermitteln, schien die Bestimmung des Gasvolumgewichts. Bei der Vergasung in der Barometerleere bei 100° ergab sich die Dampfdichte, auf Wasserstoff bezogen, zu 34.03. Der theoretische Werth ist $\frac{68}{2} = 34$. Behandelt man den Kohlenwasserstoff mit einem Ueberschusse von Brom, was der heftigen Reaction halber mit Vorsicht zu geschehen hat, so werden verschiedene Producte gebildet, von denen einige flüssig sind. Da sich gleichzeitig, wenn auch in untergeordneter Menge Bromwasserstoffsäure entwickelt, so ist die Anwesenheit von Substitutionsproducten unter denselben angedeutet. Stets aber erscheint bei der Einwirkung des Broms im Ueberschusse auf das Piperylen auch ein starres, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Additionsproduct, welches durch Umkrystallisation aus Alkohol mit Leichtigkeit im Zustand der Reinheit erhalten werden kann. Nach mehrfachem Umkrystallisiren zeigt dieser Körper den constanten Schmelzpunkt $114^{\circ}.5$; stärker erhitzt, verflüchtigt er sich ohne Zersetzung.

Die Analyse führte zu der Formel:

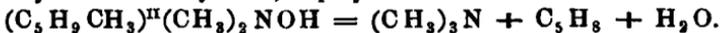


welche folgende Werthe verlangt:

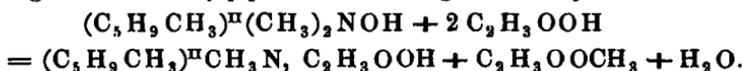
	Theorie		Versuch	
C ₅	60	15.46	15.66	—
H ₈	8	2.06	2.25	—
Br ₄	320	82.48	—	82.12
	<u>388</u>	<u>100.00</u>		

Kehren wir nach diesen Darlegungen zu der Einwirkung der Wärme auf das Hydroxyd des Trimethylpiperylammoniums zurück, so zeigt es sich, dass bei der Umbildung dieses Körpers zwei verschiedene Prozesse neben einander herlaufen. In erster Linie, aber untergeordnet der Menge nach, spaltet sich die Ammoniumbase in Dimethylpiperidin und Methylalkohol

$(C_5 H_9 CH_3)^{III}(CH_3)_2 NOH = (C_5 H_9 CH_3)^{III}CH_3 N + CH_3 OH$;
in zweiter Linie, aber vorwaltender Menge, zerfällt das Ammoniumhydroxyd in Trimethylamin, Piperylen und Wasser

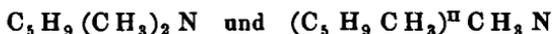


In der Hoffnung, den dem Piperylen entsprechenden Alkohol in Form seines Essigäthers zu erhalten, wurde das Hydroxyd des Trimethylpiperylammoniums mit einem Ueberschusse von Eisessig destillirt. Es hätte sich essigsäures Trimethylamin und Angelylacetat bilden können; die Spaltung erfolgt aber in einer anderen Richtung; es destillirt essigsäures Dimethylpiperidin und Essigsäure-Methyläther.



Die Operation wurde in hinreichendem Maasstabe ausgeführt, um die beiden Umbildungsproducte durch die Bestimmung ihrer Siedepunkte identificiren zu können.

An dieser Stelle ist es angezeigt, nochmals auf die Constitution des Dimethylpiperidins zurückzukommen. Es wurde bereits auf Versuche hingewiesen, welche zwischen den Formeln



zu Gunsten der letzteren entschieden hätten (vergl. S. 663). Leitet man in die freie Base (vom Siedepunkt 118°) einen Strom trockener Salzsäure, so bildet sich alsbald das Chlorhydrat als starre krystallinische Masse, welche schon bei gelinder Wärme schmilzt. Steigert man die Temperatur, so entwickelt sich reichlich Chlormethyl und die Umbildung des ursprünglichen Salzes wird überdies durch den Umstand angedeutet, dass das geschmolzene Salz trotz der Temperaturerhöhung wieder erstarrt. Erhitzt man noch stärker, so wird die Einwirkung unregelmässig, das Chlormethyl ist von einem durch Brom nachweisbaren Kohlenwasserstoff begleitet und der Rückstand enthält nunmehr reichliche Mengen von Salmiak. Hat man sich innerhalb mässiger Temperaturgrenzen gehalten, so wird aus dem zurückbleibenden Salze durch Alkali eine Base in Freiheit gesetzt, welche entwässert bei 107 siedet. Mit Salzsäure liefert dieselbe ein sehr lösliches, aber doch gut krystallisirendes Salz. Das entsprechende Platinsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht und noch weniger in einer Mischung von Alkohol und Aether löslich. Es krystallisirt in schönen orangegelben Nadeln, deren Analyse zur Formel



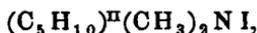
führte.

	Theorie		Versuch				
C ₁₃	144	23.61	23.26	—	—	—	—
H ₂₈	28	4.59	4.92	—	—	—	—
N ₂	28	4.59	—	—	—	—	—
Pt	197	32.29	—	32.14	32.43	32.36	32.18
Cl ₆	213	34.92	—	—	—	—	—
	610	100.00					

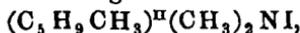
Auch in seinem äusseren Habitus gleicht das Salz dem schon früher (S. 660) erwähnten Platinsalze des Methylpiperidins. Gleichwohl konnte hier das eine oder das andere der beiden Amine



vorliegen, und es bedurfte eines besonderen Versuches, um zwischen beiden zu entscheiden. Diese Entscheidung konnte durch Behandlung der Base mit Jodmethyl herbeigeführt werden. Lag das erstere vor, so musste das Jodid der methylärmeren Ammoniumbase, die Verbindung



entstehen, während das letztere Amin das Jodid einer methylreicheren Ammoniumbase, die Verbindung



liefern musste. Der Versuch hat gezeigt, dass das erstere gebildet wird. Man erkennt es alsbald an seiner Schwerschmelzbarkeit, allein wurde auch noch durch die Analyse identificirt. Die oben (S. 661) erwähnte zweite Jodbestimmung ist mit auf diese Weise gewonnenem Jodid ausgeführt worden.

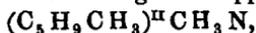
Dieser Versuch entscheidet begreiflich auch über die Natur des Dimethylpiperidins. War die mit diesem Namen bezeichnete Verbindung ein tertiäres Amin mit drei einwerthigen Gruppen, war seine Zusammensetzung



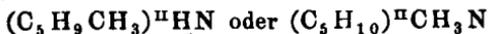
so musste durch den Abbau einer Methylgruppe ein secundäres Amin mit zwei einwerthigen Gruppen, die Verbindung



gebildet werden. War die Base dagegen ein tertiäres Amin mit einer einwerthigen und einer zweiwerthigen Gruppe, also die Verbindung



so konnte durch das Herausnehmen einer Methylgruppe entweder eine secundäre Base oder eine tertiäre Base



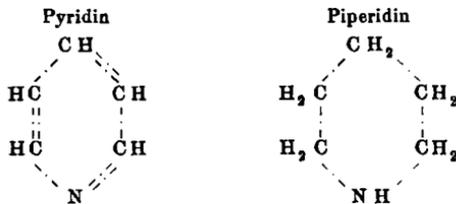
entstehen. Die Einwirkung des Jodmethyl hat bewiesen, dass eine tertiäre Base entstanden war.

Aus den beschriebenen Versuchen lässt sich mit Sicherheit erschliessen, dass bei der Bildung des Dimethylpiperidins die Methylgruppe in den Atomcomplex C_5H_{10} eintritt, aus welchem sie bei der Einwirkung der Salzsäure alsbald wiederum gelöst wird.

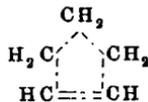
Noch sind hier wohl einige Bemerkungen über die Constitution des Piperidins am Platze, welche trotz der im Vorstehenden beschriebenen neuen Spaltung noch immer nicht unzweifelhaft festgestellt ist. Ich habe selber¹⁾ vor einigen Jahren gezeigt, dass das

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 984.

Piperidin durch die Einwirkung des Broms in Verbindungen übergeht, welche sich von dem Pyridin ableiten lassen. Später hat Königs¹⁾ durch Oxydation des Piperidins, obwohl nur schwierig und in kleiner Menge Pyridin erhalten, und infolge dieser Beobachtung das Piperidin als ein vollständig reducirtes Pyridin aufgefasst.



Diese Auffassung, welche viel Verführerisches hat, giebt gleichwohl über manche der beobachteten Erscheinungen noch nicht den erwünschten Aufschluss. Bei der gleichwerthigen Stellung aller Kohlenstoffatome in dem ringförmig geordneten Systeme ist es auffallend, dass die Methylierung am Kohlenstoff — sehr ungleich dem, was bei der Methylierung des Anilins beobachtet worden ist — sich nur ein einziges Mal vollzieht, und dass der Process, welcher sie bedingt, schon bei der nächsten Wiederholung ein Zerfallen des Moleculs unter Abscheidung von Trimethylamin zur Folge hat. Auch konnte man wohl erwarten, dass sich bei der Abscheidung von (trimethylirtem) Ammoniak aus dem ringförmig construirten Piperidin die Kohlenstoffkette wieder schliessen werde, so dass ein Kohlenwasserstoff



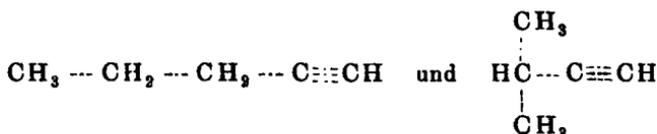
austräte. Ein solcher Kohlenwasserstoff würde jedoch zunächst nur 2 Atome Brom aufnehmen, während sich erst beim Zerreißen des Ringes 4 Atome Brom anlagern könnten. Nun entsteht aber aus dem Piperin die Verbindung mit 4 Bromatomen schon beim einfachen Ueberblasen von Bromdampf über den Kohlenwasserstoff. Man muss hier also wohl eine gestreckte Kohlenstoffkette annehmen.

Es wird sich daher zunächst darum handeln, einen näheren Einblick in die Natur dieses Kohlenwasserstoffs zu gewinnen. Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_8 sind bereits mehrfach studirt worden. Von dem Propylacetylen²⁾ und Isopropylacetylen³⁾

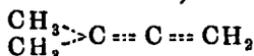
¹⁾ Königs, diese Berichte XII, 2241

²⁾ Friedel. Compt. Rend. LXXII, 1192 und Bruylants, diese Berichte VIII, 410.

³⁾ Bruylants, diese Berichte VIII, 406.



unterscheidet sich der vorläufig als Piperylen bezeichnete Kohlenwasserstoff durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberoxyd- und Kupferoxydullösung. Während die beiden erstgenannten Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit in Metallverbindungen übergehen, ist das Piperylen ohne alle Wirkung auf diese Salze. Dagegen könnte das Piperylen wohl mit dem von Reboul¹⁾ entdeckten Valerylen



identisch sein. Beide Substanzen zeigen denselben Siedepunkt, und sind vollkommen indifferent gegen ammoniakalisches Silberoxyd und Kupferoxydul; in der That, nur der Umstand, dass Reboul das aus dem Piperylen so leicht entstehende krystallinische Tetrabromid aus dem Valerylen nicht erhalten zu haben scheint, lässt mir in dieser Beziehung einige Zweifel.

Um in dieser Beziehung Klarheit zu gewinnen, habe ich eine grössere Menge Piperylen dargestellt, um das Verhalten seiner Bromverbindungen gegen andere Substanzen, zumal aber gegen Ammoniak und Amine zu studiren.

Schliesslich ist es mir ein besonderes Vergnügen, Hrn. Dr. C. Schotten, der mir bei dieser Untersuchung mit eben so grossem Eifer als bewährtem Geschick und umfassender Sachkenntniss zur Seite gestanden hat, meinen besten Dank auszusprechen.

¹⁾ Reboul, Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 288; CXXXII, 117.

Referate.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über die Volumconstitution flüssiger Verbindungen von H. Schröder (*Ann. Phys. Chem.* 1880, 997—1016) enthält die weitere Ausführung des in diesen Berichten XIII, 1560 mitgetheilten. Vergl. auch diese Berichte XIV, 15.

Ueber die hauptsächlichsten Eigenschaften und den chemischen Charakter des Berylliums (Glucinum) von L. F. Nilson und O. Pettersson (*Royal soc.* 31, 37—46). Siehe diese Berichte XIII, 1451.

Mylius.