

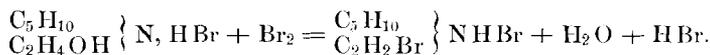
## 37. A. Ladenburg: Ueber Piperäthylalkinbromür.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird das Bromhydrat des Piperäthylalkins, welches durch Verdunsten seiner neutralen wässrigen Lösung im Exsiccator in grossen farblosen und zerfliesslichen Krystallen gewonnen wird, nach dem Trocknen bei 100°, mit 1 Molekül Brom je 6 Stunden zunächst auf 100° und dann auf 120° erhitzt, so verschwindet das Brom vollständig. Beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Bromwasserstoff und der meist zähe aber leicht krystallinisch erstarrende Röhreninhalt löst sich leicht in Wasser. Er wurde mit Wasser mehrfach zur Verjagung der überschüssigen Bromwasserstoffsäure abgedampft, und der bleibende krystallinische Rückstand nach dem Pressen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. So wurden farblose, glänzende und dünne Prismen erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $C_7H_{13}NBr_2$  entsprechen.

	Gefunden		Berechnet
C	31.2	31.3	31.06 pCt.
H	4.9	4.82	4.8 »
Br	59.3	—	58.96 »

Der Körper, den ich Piperäthylalkinbromür nenne, ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in kaltem Wasser leichter und sehr leicht in heissem Wasser löslich. Er entspricht in seiner Zusammensetzung nicht dem Piperäthylalkinjodür, welches nach der Formel  $C_7H_{15}NJ_2$  zusammengesetzt ist. (Die früher noch als möglich aufgestellte Formel  $C_7H_{17}NJ_2$  halte ich jetzt für sehr unwahrscheinlich.) Doch steht er in seinem Verhalten dem Jodür nahe, insofern er als das Bromhydrat einer bromhaltigen Base und zwar von Bromvinylpiperidin.  $\left. \begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_2H_2Br \end{matrix} \right\} N$  angesehen werden kann. Seine Entstehung erklärt sich durch die Gleichung:



Wird das Bromhydrat mit überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, so bildet sich Bromsilber und in Lösung bleibt das Chlorhydrat des Bromvinylpiperidin. Dieses wird durch Abdampfen der wässrigen Lösung in farblosen Krystallen erhalten. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}NBrCl$
C	36.7	37.15 pCt.
H	5.9	5.74 »

Dieses Chlorhydrat liefert ein lösliches in orangefarbenen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{13}NBrCl)_2PtCl_4$
Pt	24.38	24.89 pCt.

Das entsprechende Goldsalz ist schwer löslich, schmilzt in heissem Wasser und wird beim Umkrystallisiren daraus in hübschen Nadeln gewonnen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}NBrClAuCl_3$
Au	36.38	37.13 pCt.

Bei der Behandlung des Piperäthylalkinbromürs mit Silberoxyd wird der gesammte Bromgehalt entzogen, doch entstehen dabei verschiedene Körper, deren Trennung mir trotz vielfacher Versuche nicht gelang.

Wird das Bromür in Wasser suspendirt mit 1 proc. Natriumamalgam behandelt, so löst es sich rasch auf, während das Amalgam, ohne wesentliche Wasserstoffentwicklung, zerlegt wird. Nach längerer Zeit und nach Zusatz eines grossen Ueberschusses des Amalgams ward die Flüssigkeit abgegossen und der Destillation unterworfen. Zunächst geht mit dem Wasser eine darin schwer lösliche Base über, während später eine klare, stark alkalische Flüssigkeit destillirt, die sich beim Erwärmen trübt.

Beide Fraktionen wurden in Platinsalze verwandelt, wodurch zwei verschiedene Salze gewonnen wurden. Ein in Wasser leicht lösliches, prachtvoll krystallisirendes Doppelsalz, das namentlich aus den ersten Fraktionen entsteht und Aethylpiperidinplatin ist.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{15}N)_2PtCl_6H_2$
Pt	30.3	30.62 pCt.

Aus der späteren Fraktion wurde dagegen hauptsächlich ein schwer lösliches, sofort niederfallendes Platinsalz erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren schöne Blätter bildet. Dasselbe wird auch aus den zuerst übergehenden Flüssigkeiten, aber nur in geringer Menge isolirt. Es ist Aethylendipiperilydiaminplatin:



	Gefunden	Berechnet
Pt	31.95	32.14 pCt.

Die Entstehung der beiden Basen wird durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht:

