

## 172. Wilhelm Laun: Ueber Piperpropylalkin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung des von Ladenburg entdeckten Piperpropylalkins:  $C_5H_{10}NC_3H_6OH$ , braucht man nicht, wie bisher angegeben, zugeschmolzene Röhren zu Hilfe zu nehmen. Mischt man in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen 50 g Propylenchlorhydrin mit 45 g Piperidin (also gleiche Moleküle) und erwärmt einige Zeit gelinde auf dem Wasserbad, so gibt sich bald der Beginn der Reaktion durch Bildung einer Krystallhaut zu erkennen. Es empfiehlt sich zuweilen, die etwas stürmische Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser zu mässigen. Nach 4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist sie vollendet. Der Inhalt des Kolbens ist dann eine gelbrothe Krystallmasse. Diese, das Salzsäuresalz des Alkins, wird zur Gewinnung der Base in der bekannten Weise behandelt; die mit Stangenkali getrocknete Base siedet bei  $194^{\circ}$ ; die Ausbeute beträgt über 50 pCt. der theoretischen. Das specifische Gewicht des in Wasser ziemlich leicht löslichen Alkins beträgt bei  $0^{\circ}$  0.9456, bei  $10^{\circ}$  0.9363.

Die Dampfdichte des Alkins wurde zu 4.79 gefunden, woraus sich als Molekulargewicht 138.31 ableitet. Berechnet ist für  $C_8H_{17}NO$  143.

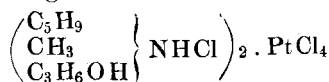
Piperpropylalkin verbindet sich unter starker Erwärmung mit Jodmethyl. Das Produkt ist eine farblose, etwas hygroskopische Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $142^{\circ}$  schmilzt. Es hat die Formel  $C_8H_{17}NO \cdot CH_3J$ , wie aus folgendem Analysenresultate hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet
C	37.61	37.89 pCt.
H	7.66	7.02 »

Beim Schütteln dieses Jodmethylats mit Chlorsilber wird alles Jod durch Chlor ausgetauscht. Die entstandene Verbindung giebt mit Goldchlorid und mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze, welche analysirt wurden. Behandelt man das Jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd, so wird das Jod durch Hydroxyl ersetzt; die entstandene Ammoniumbase  $\left. \begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_3H_6OH \end{matrix} \right\} NCH_3OH$  spaltet beim Destilliren Wasser ab und geht in ein methylirtes Piperpropylalkin über, wie die Analyse des Platindoppelsalzes bewies. Es enthielt nämlich:

Pt	26.88 pCt.
C	29.76 »
H	5.78 »

Die Theorie verlangt für



Pt	26.88	pCt.
C	29.9	»
H	5.53	»

Diese methylirte Base konnte aber nicht isolirt werden, da sie unter dem Einflusse von Kali in Methylpiperidin und Propylenglycol (?) zerfällt. Das erstere dieser Spaltungsprodukte, welches bei 106° siedet, giebt bei der Analyse die vom Methylpiperidin geforderten Zahlen:

Gefunden	Berechnet
72.59	72.72 pCt.
13.45	13.13 »

stimmt auch in seinen und seiner Salze Eigenschaften völlig mit  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_3$  überein.

Das Vorhandensein des anderen Spaltungsproduktes, des Propylenglycols oder des daraus entstehenden Propylenoxyds, durch eine Analyse zu constatiren, war ich leider durch Mangel an Material verhindert.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid gewann ich aus dem Piperpropylalkin einen neuen Aether, das Benzoylpiperpropylalkein  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})$ . Man lässt die Reaktion am besten in absolut ätherischer Lösung vor sich gehen. Es scheidet sich beim allmählichen Zufügen der Benzoylchloridlösung ein blendendweisser Niederschlag aus, das Salzsäuresalz des Alkeins. Letzteres wurde nicht isolirt. Das Salzsäuresalz giebt ein citronengelbes Pikrat von schönem Glanze, dem die Formel  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}) \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$  zukommt.

	Gefunden	Berechnet
C	53.28	52.98 pCt.
H	5.60	5.04 »
N	11.72	11.76 »

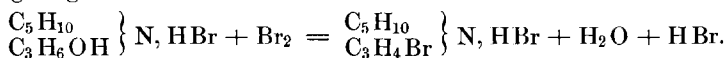
Das Golddoppelsalz ist ein auffallend leichtes, canariengelbes Krystallpulver; es enthält:

Au	33.49	pCt.
C	30.62	»
H	4.03	»

besitzt somit die Formel:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}) \end{array} \right\} \text{N}, \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , welche verlangt:

Au	33.50	pCt.
H	3.76	»
C	30.74	»

Eigenthümlich ist die Einwirkung von Brom auf das Piperpropylalkin resp. auf das Bromhydrat des Letzteren. Ich hoffte nach der Notiz Ladenburg's auf S. 154 dieses Jahrgangs dieser Berichte zu dem Bromhydrat eines gebromten Allylpiperidins in folgender Weise zu gelangen:

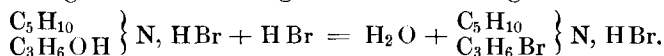


Ich arbeitete in gleicher Weise wie in dem citirten Aufsatz angegeben ist, und erhielt schliesslich aus dem Inhalte der Röhren, in denen die Einwirkung vor sich geht, farblose, durchsichtige, rechtwinklige, schöne Tafeln und Nadeln. Bei der Analyse erhielt ich folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	f. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NBr}_2$	f. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2$
C	33.55	33.39	33.68	33.45 pCt.
H	6.23	6.18	5.27	5.92 »
Br	55.26	—	56.14	55.75 »
N	4.72	—	4.91	4.88 »

Aus dieser Zusammenstellung geht, wie mir scheint, mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass der von mir gewünschte Körper,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NBr}_2$ , nicht entstanden war. Die von mir gefundenen Zahlen deuten weit eher auf die andere Formel,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2$ , welche letztere in weiterer Auflösung das Bromhydrat eines gebromten Propylpiperidins,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_{10} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{Br} \end{array} \right\} \text{N, HBr}$ , darstellt.

Diese Verbindung verhält sich aber offenbar zu dem bromwasserstoffsäuren Alkin ebenso, wie ein Bromür zum zugehörigen Alkohol. Es war deshalb zu erwarten, dass sie auch bei Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf das genannte Salz entstände. In der That bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Alkins mit conc. Bromwasserstoff auf 100—120° im geschlossenen Rohre die genannte Verbindung in reichlicher Menge:

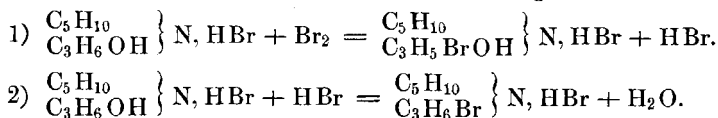


Sie zeigt dieselben Eigenschaften wie die oben erwähnte Verbindung und giebt bei der Analyse dieselben Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2$
C	33.66	33.45 pCt.
H	5.99	5.92 »

Wieso nun aber die gleiche Verbindung durch Einwirkung von Brom auf das Bromhydrat des Alkins gebildet werden kann, vermag ich zur Zeit noch nicht zu erklären. Da die Ausbeute an reinem Produkt nur gering ist (aus 23 g bromwasserstoffsäurem Alkin erhielt

ich nur 12 g des erwähnten Bibromürs) und allerlei in Wasser sehr leicht lösliche, braune Nebenprodukte gebildet werden, so scheint es, namentlich bei dem erwiesenen Auftreten von freiem Bromwasserstoff, nicht undenkbar, dass die Reaktion in 2 Phasen folgender Art verläuft:



Die zweite Phase wäre ja einfach verständlich und naturgemäss. Für die erstere jedoch vermag ich einen experimentellen Beweis zur Zeit noch nicht zu erbringen.

Das eben discutierte Bibromür tauscht beim Schütteln mit Chlorsilber ein Atom Brom gegen ein Atom Chlor aus, man bekommt ein Chlorobromür, welches ich krystallisirt erhielt, und welches mit Platinchlorid und  $\text{Au Cl}_3$  gut krystallisirende Doppelsalze, mit Pikrinsäure einen schwerlöslichen, schöne Nadeln bildenden Niederschlag erzeugt.

Die Einwirkung von Silberoxyd auf das Bibromür,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NBr}_2$ , führte ebensowenig zu befriedigenden Resultaten, wie die Behandlung des Piperäthylalkinbromürs mit dem genannten Agens<sup>1)</sup>.

### 173. K. Buchka: Beitrag zur Kenntniss des Hämatoxylin und Brasilins.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

In dem letzten Hefte der Berichte<sup>2)</sup> theilt Hr. Chr. Dralle eine Reihe von Versuchen mit, welche derselbe auf Veranlassung des Hrn. Lunge über das Hämatoxylin und das Brasilin angestellt hat. Hr. Dralle erhielt u. A. bei der Einwirkung von Brom auf das Hämatoxylin ein Dibromhämatoxylin, das in tiefrothen, spießigen Krystallen aus essigsaurer Lösung sich abschied; und ferner bei der Einwirkung berechneter Mengen von Brom auf das Acetylhämatoxylin bei 100° ein ebenfalls krystallisirendes Tetrabrompentacetylhämatoxylin. Dahingegen gelang es Hrn. Dralle nicht, durch Einwirkung von Brom auf das Brasilin oder auf das Acetylbrasilin krystallisirbare Verbindungen darzustellen.

Es lässt sich indessen unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln leicht sowohl ein Monobromacetylbrasilin, wie auch ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 155.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 372.