

487. G. Merling: Ueber Bromsubstitutionsprodukte des Dimethylpiperidins und einige sich von diesen ableitende Verbindungen.

[Erste Mittheilung.]

[Aus dem chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Nachstehende Versuche sind in der Absicht unternommen worden, die Beziehungen zwischen dem Tropin und dem Piperidin allmählich in ein klareres Licht zu stellen, als dies nach den bisherigen Untersuchungen von Ladenburg und mir der Fall ist. Wenn dieses Ziel auch vorläufig noch in weiter Ferne liegt, so berechtigen die Ergebnisse der wenigen bis jetzt angestellten Versuche doch zu der Hoffnung, dass der eingeschlagene Weg kein ganz verfehler ist. Den Ausgangspunkt meiner Arbeiten bildet das von A. W. Hofmann¹⁾ entdeckte, in seinen Abhandlungen über die Einwirkung von Wärme auf Ammoniumbasen beschriebene Dimethylpiperidin.

Bromdimethylpiperidinammoniumbromid und bromwasserstoffsäures Dimethylpiperidindibromid.

Lässt man zu einer Lösung von 1 Mol. Dimethylpiperidiu in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff eine Lösung von 2 At. Brom in Schwefelkohlenstoff nach und nach unter Abkühlen eintropfen, so scheidet sich unter anfänglich heftiger, von starkem Zischen begleiteter Reaktion ein farbloses, gallertartiges Produkt aus, welches die ganze Flüssigkeit schliesslich zu einem gelatinösen Brei gestehen macht. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bei gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr gelinder Wärme bleibt eine weisse, krystallinische Masse, ein Gemenge der beiden obigen Körper, zurück. Durch Behandeln desselben mit erwärmtem absoluten Alkohol, in welchem die Verbindung 1 sehr schwer, die Verbindung 2 leicht löslich ist, lassen sich beide leicht von einander trennen.

Das Bromdimethylpiperidinammoniumbromid, welches in der Regel in überwiegender Menge entsteht, stellt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, luftbeständige, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether nicht lösliche, zu eigenartigen

¹⁾ Diese Berichte XIII, 659.

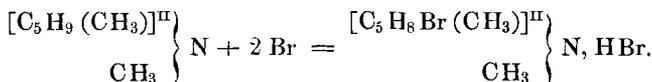
Formen gruppirte Krystalle dar. Die Brombestimmung (nach Carius) ergab:

Ber. für	$\left. \begin{array}{c} (\text{C}_5\text{H}_9\text{Br})^{\text{II}} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{N} \cdot \text{Br}$	Gefunden
Br	58.60	58.49 pCt.

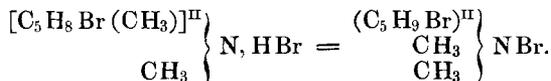
Durch Behandlung der Verbindung mit feuchtem Chlorsilber wird das mit dem Stickstoff verbundene Bromatom gegen Chlor ausgetauscht. Aus der wässrigen Lösung dieser Verbindung fällt Platinchlorid ein feinpulveriges, orangefelbes Platinsalz, welches nach dem Umkrystallisiren folgende Zahlen gab:

Ber. für	$\left(\left. \begin{array}{c} (\text{C}_5\text{H}_9\text{Br})^{\text{II}} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{NCl} \right)_2, \text{PtCl}_4$	Gefunden
C	21.16	20.97 pCt.
H	3.78	4.02 »
Pt	24.52	24.32 »

Ich vermuthete anfänglich in dem oben beschriebenen Bibromprodukt das bromwasserstoffsaurer Salz eines Monobromdimethylpiperidins in Händen zu haben und glaubte, dass seine Bildung in folgender Weise verlaufen sei:



Kalilauge schied dagegen aus der concentrirten wässrigen Lösung der Substanz keine Base aus, auch liess sich der alkalischen Lösung durch Aether und Chloroform nichts entziehen, was mit obiger Auffassung entschieden in Widerspruch stand. Auch das gesammte äussere Verhalten der Verbindung, namentlich ihre Löslichkeitsverhältnisse, sprachen nicht für ein bromwasserstoffsaurer Salz. Mit Rücksicht auf die schon von A. W. Hofmann¹⁾ erkannte leichte Beweglichkeit des an Kohlenstoff gebundenen Radicals Methyl im Dimethylpiperidin lag nun die Vermuthung nahe, dass eine molekulare Umlagerung des vielleicht primär gebildeten bromwasserstoffsaurer Bromdimethylpiperidins im Sinne folgender Gleichung erfolgt sei:

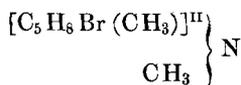


Diese Auffassung wurde in der That als die richtige durch die nachstehend beschriebenen Versuche erkannt.

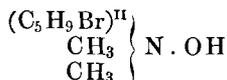
Digerirt man die wässrige Lösung des Bibromprodukts in der Kälte mit der zur Wegnahme eines Atoms Brom berechneten Menge

¹⁾ Diese Berichte XIII, 666.

feuchten Silberoxyds, so resultirt eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche, je nachdem das Ausgangsprodukt ein bromwasserstoffsäures Salz oder ein Ammoniumbromid war, die Base

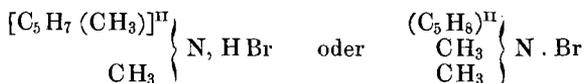


oder das Oxydhydrat



enthalten muss.

Die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung verliert schon beim Verdunsten im Vacuum allmählich, schnell beim Kochen die alkalische Reaction vollständig, was nur durch die Annahme interpretirt werden kann, dass das zweite mit Kohlenstoff verbundene Atom Brom in Form von Bromwasserstoff austritt und letzterer die neutralen Verbindungen



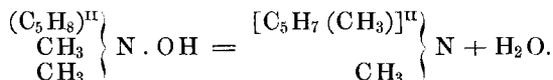
erzeugt.

Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Vacuum bleibt das Produkt als weisse, zerfliessliche, zur Analyse nicht wohl geeignete Krystallmasse zurück. Das mittelst Chlorsilbers daraus erzeugte Chlorid verbindet sich mit Platinchlorid zu einem orangegelben, aus heissem Wasser in derben Krystallen anschliessenden Doppelsalz, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurde.

Berechnet für		Gefunden	
		I.	II.
	$\left(\left. \begin{array}{c} [\text{C}_5\text{H}_7(\text{CH}_3)]^{\text{II}} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{N, HCl} \right)_2, \text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$		
resp.	$\left(\left. \begin{array}{c} (\text{C}_5\text{H}_5)^{\text{II}} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{NCl} \right)_2, \text{PtCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$		
C	26.44	26.51	26.92 pCt.
H	5.03	5.21	5.21 »
Pt	30.63	30.48	30.40 »

Digerirt man die oben erwähnte durch Kochen neutral gewordene Lösung abermals mit einer zur Entfernung des zweiten Atoms Brom nöthigen Menge Silberoxyds, so resultirt wiederum eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, der sich weder durch Schütteln mit Aether noch mit Chloroform etwas entziehen lässt. Dieselbe lässt sich im luftverdünnten Raume durch Destillation concentriren, ohne dass mit den Wasserdämpfen irgend erhebliche Mengen basischer Produkte übergehen. Schliesslich bleibt ein dickflüssiger, bräunlicher Syrup

zurück, welcher auf Jodmethyl nicht im Mindesten einwirkt und sich damit als eine Ammoniumbase, als ein Oxydhydrat charakterisirt. Damit ist der Beweis geliefert, dass das in Alkohol schwer lösliche Produkt der Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin kein bromwasserstoffsäures Salz, sondern ein Ammoniumbromid ist; im anderen Falle hätte durch die wiederholte Behandlung mit Silberoxyd auch in letzter Instanz eine Base und nicht ein Ammoniumoxydhydrat entstehen müssen. Eine weitere Bestätigung hierfür liefert das Verhalten der bromfreien Ammoniumbase bei der Destillation, wobei sie sich analog den von A. W. Hofmann am Trimethylpiperidiniumoxyddrat etc. gemachten Beobachtungen fast glatt spaltet in Wasser und eine vom Hofmann'schen Dimethylpiperidin durch Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff sich unterscheidende Base:



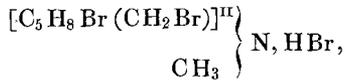
Daneben entstehen kleine Mengen eines sich leicht polymerisirenden Kohlenwasserstoffs, dessen Geruch durchaus an die stickstofffreien Destillationsprodukte des Dimethyltropinoxydhydrats erinnert, und Di-resp. Trimethylamin.

Die neue Base ist spezifisch leichter als Wasser und in Wasser fast unlöslich. Nach dem Trocknen über Kalihydrat siedet sie bei 137 bis 142°. An der Luft zieht dieselbe mit Begierde Kohlensäure an und eignet sich deshalb nicht gut zur Analyse. Das Platindoppelsalz der Base ist sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base unter heftiger, explosionsartiger Reaktion zu einer in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslichen Verbindung.

Ber. für	$\left. \begin{array}{c} [\text{C}_5\text{H}_7(\text{CH}_3)]^{\text{II}} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{NJ}$	Gefunden
J	50.19	49.87 pCt.

Die neben Bromdimethylpiperidinammoniumbromid bei Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin entstehende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Blättern, welche bei der Analyse 64.34 pCt. Brom ergaben, während die Rechnung für die bromwasserstoffsäure Verbindung eines Dibromdimethylpiperidins 68.18 pCt. Brom verlangt. Trotzdem halte ich es für erwiesen, dass in dieser Verbindung ein Salz der gedachten Zusammensetzung vorliegt. — Kalilauge fällt aus der wässrigen Lösung der Verbindung eine schwere, ölige Base aus; ein Zeichen, dass wir es hier mit einem bromwasserstoffsäuren Salz und nicht mit einem Ammoniumbromid zu thun haben.

Ich vermuthe, dass ein Atom Brom in der Verbindung dem an Kohlenstoff gebundenen Radikal Methyl angehört, im Sinne der Formel



da im anderen Falle nicht einzusehen wäre, weshalb nicht auch hier eine Umlagerung des bromwasserstoffsäuren Salzes in das isomere Ammoniumbromid stattfinden sollte.

Herrn stud. Ernst Rath, welcher mich bei dieser Arbeit auf das Eifrigste und Thatkräftigste unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

488. Th. Chadelon: Beitrag zum Studium der Peptonisation.

(Eingegangen am 13. August.)

Die schönen Arbeiten von Thenard, P. Bert und Regnard¹⁾, von Béchamp²⁾ und anderen Gelehrten haben ergeben, dass Faserstoff und organisirte Gewebe ebenso wie mehrere Metalle und Oxyde mit Energie das Wasserstoffhyperoxyd zerstören, ohne hierbei selbst eine Veränderung zu erleiden. Was die anderen organischen Stoffe anbelangt, so betrachtet man sie als wirkungslos, weil sie in Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd keine Sauerstoffentwicklung verursachen. Indessen wäre es nicht unmöglich, dass ein derartiges Ausbleiben einer Reaktion ein nur scheinbares wäre; der Sauerstoff könnte sich hierbei auf die organische Verbindung werfen, um sie zu oxydiren und hätte man dann einen Process, welcher an die Oxydationen im thierischen Organismus erinnert. Diese Hypothese wird durch die von Hrn. Weltzien³⁾ entdeckte Thatsache gestützt, dass reines Eisen und Aluminium, welche aus Wasserstoffhyperoxyd keinen Sauerstoff entwickeln, gleichwohl allmählich davon angegriffen werden und sich in Hydrate verwandeln.

Ich habe mir vorgenommen, vorstehende noch offene Frage bezüglich des Albumins zu entscheiden, und unterwarf dasselbe zu dem

¹⁾ Comptes rendus 1882, p. 1383.

²⁾ Comptes rendus 1882, p. 1653.

³⁾ Dictionnaire de Wurtz, T. I, p. 1199.