

tigung des Jodsilbers und Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid bildete sich ein hellorangefarbener, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer und in Alkohol und Aether unlöslich ist.

Der Schmelzpunkt dieses Platinsalzes konnte wegen eintretender Zersetzung nicht bestimmt werden; bei 226° wird das Salz braun, bei 234° schwarz.

Die Analyse mit 0.2056 g ergab 0.0603 g Platin, d. h.

anstatt der für $C_{16}H_{36}N_2Cl_6Pt$
berechneten

Pt 29.33

29.37 pCt.

Kiel, den 9. November 1885.

604. A. Ladenburg: Piperidin aus Pentamethyldiamin.

(Eingegangen am 25. November.)

Bei den jüngst, im letzten (16.) Heft dieser Berichte, veröffentlichten Untersuchungen, war insofern ein Abschluss erlangt worden, als die vollständige Synthese des Piperidins gelungen war. Dieses Resultat wurde durch eine Reaction erreicht, bei der als Hauptproduct Pentamethyldiamin entstand. War auch so ein Zusammenhang beider Körper dargethan, so war es doch noch nicht gelungen, aus dem Diamin das Imin zu gewinnen, während doch gerade die Möglichkeit einer solchen Reaction, durch die Verwandlung der Diamide in Imide nahegelegt, den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen gebildet hatte. Ich habe daher meine Bemühungen nach dieser Richtung fortgesetzt, und kann heute schon über ein abschliessendes Resultat berichten.

Die Spaltung des Pentamethyldiamins in Piperidin und Ammoniak verläuft nämlich verhältnissmässig glatt beim Erhitzen des Chlorhydrats, und zwar, wie ich glaube, am besten bei raschem Erhitzen. Da nun, wie ich mich überzeugt habe, das Piperidinchlorhydrat scheinbar unzersetzt verflüchtigt werden kann, so habe ich, um meinen Zweck zu erreichen, Pentamethyldiaminchlorhydrat in Mengen von 5—10 g einer raschen Destillation unterworfen.

Das zur Zersetzung benutzte Salz war durch Reduction von Trimethylencyanür gewonnen und wurde, um es von event. vorhandenem Piperidinchlorhydrat zu befreien, mehrmals mit absolutem Alkohol ge-

waschen. Die Reinheit dieses Salzes wurde dann noch durch eine Chlorbestimmung festgestellt:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl$
Cl	40.64	40.50 pCt.

Etwa 18 g dieses Salzes wurden in Glaskugeln einer raschen Destillation unterworfen, das Product in Wasser gelöst und mit wässriger Kalilauge abermals destillirt, wobei nur die ersten Antheile aufgefangen wurden. Dass viel Ammoniak entstanden war, zeigte schon der Geruch. Das Destillat wurde zur vorläufigen Trennung davon nach dem Versetzen mit starker wässriger Kalilauge wiederholt mit kleinen Mengen von Aether ausgeschüttelt und, dem Aether die Base durch Salzsäure entzogen. Zur Entfernung der letzteren wurde das Chlorhydrat eingedampft. Die Menge des trocknen Salzes betrug etwa 8 g.

Dieses wurde nun in Nitroverbindung verwandelt und diese in üblicher Weise abgetrennt. Der Siedepunkt lag bei 214—216° (Nitrosopiperidin siedet bei 214—217°). Dieses wurde nun wieder in Chlorhydrat verwandelt und abermals mit wässrigem Kali destillirt, wobei mit den ersten Antheilen eine in Wasser vollständig lösliche Base überging. Sie wurde aus der Lösung durch Kali abgetrennt und über Kali getrocknet. Der Siedepunkt derselben lag bei 101 bis 104°, also etwas niedriger als er gewöhnlich für Piperidin gefunden wird. Die Base besass übrigens alle charakteristischen Eigenschaften des Piperidins. Sie wurde abermals in Chlorhydrat verwandelt und dieses obgleich farblos aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. So wurden schöne, farblose, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 234 bis 236° erhalten, deren Analyse folgende Resultate lieferte:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}NHCl$
C	49.53	49.42 pCt.
H	9.83	9.88 >

Ein Theil desselben wurde in Platinsalz verwandelt, dieses durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht und nach dem Waschen mit Aether-Alkohol getrocknet. Der Schmelzpunkt des sehr schön krystallisirten Salzes wurde diesmal bei 195—196° gefunden¹⁾.

Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. f. $(C_5H_{12}NCl)_2PtCl_4$
Pt	33.44	33.58 pCt.

¹⁾ Es scheint, dass das Piperidinchlorhydrat beim Umkrystallisiren aus Alkohol eine geringe Zersetzung erleidet. Dafür sprechen wenigstens die folgenden Versuche. Das Platinsalz, aus natürlichem Piperidin dargestellt, schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 185° und ergab 33.2 pCt. Platin statt 33.58 pCt. Nach abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wo es in besonders schönen Prismen erhalten wurde, schmolz es bei 180—181° und lieferte nur noch 32.95 pCt. Platin.

Auch das Golddoppelsalz wurde noch dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissen Wasser wurde der Schmelzpunkt bei 204 bis 206° beobachtet. Auch sonst zeigte es alle Eigenschaften des Piperidingoldchlorids. Von einer Analyse wurde desshalb abgesehen, da der Nachweis, dass hier Piperidin und zwar im Zustand vollständiger Reinheit vorlag, zweifellos erbracht ist.

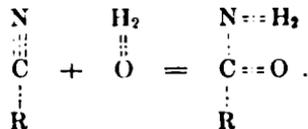
Hrn. Dr. Laun sage ich auch diesmal für seine werthvolle Unterstützung besten Dank ¹⁾.

605. B. Rathke: Ueber Additionsproducte der Cyanverbindungen und über die Constitution des Dicyandiamids und Melamins.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Neigung der Cyanverbindungen, Additionsproducte zu bilden unter Lösung der mehrfachen Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff des Cyans, ist allgemein bekannt. Gleichwohl scheint mir noch nicht hingewiesen worden zu sein auf eine Regelmässigkeit, welche in einer ganzen Klasse derartiger Vorgänge deutlich hervortritt. Vereintigt sich nämlich eine Cyanverbindung mit den Elementen einer solchen Verbindung, welche unter günstigen Umständen in zwei zweierthige Gruppen zerspalten werden kann, wie $H_2:::O$, $NH:::H_2$, $CO:::O$, so heftet sich die eine dieser Gruppen an das Kohlenstoffatom, die andere an das Stickstoffatom des Cyans, indem die dreifache Bindung dieser beiden Atome in eine einfache übergeht.

1. Anlagerung von H_2O ; von H_2S .



¹⁾ Hier sei mir noch gestattet, zu erwähnen, dass in der im letzten Heft der Berichte mitgetheilten Tabelle (S. 2965) über monalkylirte Pyridine das von Cahours und Etard entdeckte β -Propylpyridin, Sdp. 170—171°, zuzufügen ist, und dass der letzte Satz der folgenden Abhandlung (S. 2969) heissen muss: Es war also nicht nur, wie Hantzsch schreibt, der niedrige Siedepunkt der Base, der mich zu Ansicht führte.