

Dieselbe krystallisirt sehr schön in glänzenden Blättchen aus heissem Wasser und ist leicht in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser löslich. Ausgezeichnet ist auch sie, wie die entsprechende Verbindung der Acetophenonsulfosäure dadurch, dass sie sich mit gelblichgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.156 g Substanz 18.4 cc N bei 19° Cu 745 mm Druck = 13.21 pCt.

Berechnet ist für $C_4H_2S \left\langle \begin{array}{l} C(NNH C_6H_5) C_3H_7 \\ SO_3 H (H_2 N N H C_6H_5) \end{array} \right\rangle$ 12.96 pCt. N.

Durch Kochen mit Aetzbaryt wird auch aus dieser Verbindung alles Phenylhydrazin wieder abgespalten und isobutyrothiënon-sulfosaures Baryum erhalten als ein gelbes Salz, welches sich äusserst leicht in Wasser auflöst.

Die Analyse des trockenen Salzes ergab:

0.2102 g Substanz gaben 0.0811 g Baryumsulfat = 0.0477 g Baryum = 22.71 pCt. Baryum.

Berechnet für $(C_4 H_2 S \left\langle \begin{array}{l} CO C_3 H_7 \\ S O_3 \end{array} \right\rangle)_2 Ba$ 22.69 pCt. Baryum.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

560. G. Merling: Ueber die bei Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin entstehenden Verbindungen. — Neue Synthese von Piperidinderivaten.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

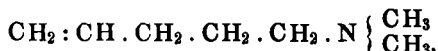
Vor einiger Zeit (diese Berichte 17.2139) habe ich der Gesellschaft über zwei durch Einwirkung von Brom auf das Dimethylpiperidin Hofmann's erhaltene gebromte Verbindungen Mittheilung gemacht, von denen sich die eine unzweifelhaft als ein Ammoniumbromid, die andere als ein bromwasserstoffsäures Salz erwies.

Beim Festhalten an der von A. W. Hofmann gegebenen Formel des Dimethylpiperidins konnte die Bildung des Ammoniumbromids nur durch die Annahme einer molecularen Umlagerung primär gebildeten bromwasserstoffsäuren Monobromdimethylpiperidins gedeutet worden. Auf der anderen Seite aber musste es befremdend erscheinen, dass das neben dem Ammoniumbromid gebildete gebromte bromwasserstoffsäure Salz nicht eine ähnliche Umlagerung in ein Ammoniumbromid erfuhr, wie ich auch damals schon hervorhob.

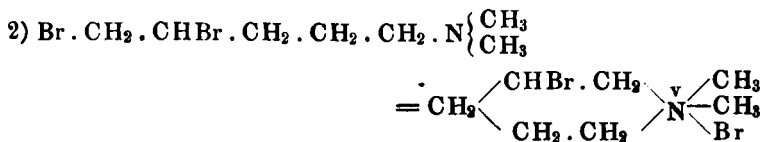
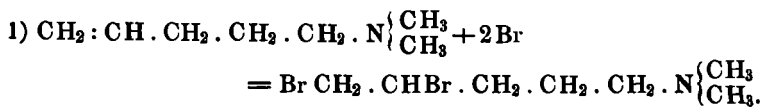
Bei weiterer Verfolgung dieser Verhältnisse hat sich später herausgestellt, dass das Ammoniumbromid seine Entstehung nicht einer Umlagerung in dem Sinne verdankt, wie in der oben citirten Abhandlung angenommen wurde; es hat sich ferner ergeben, dass das neben jenem entstehende bromwasserstoffsäure Salz mit ersterem in engster Beziehung steht.

Mein College W. Roser hat gelegentlich der Mittheilung von Versuchen über Thebain¹⁾ die richtige Interpretirung meiner Beobachtungen schon angedeutet. Ich erlaube mir behufs Ergänzung und Richtigstellung der dort gemachten Angaben das Folgende hinzuzufügen: Mit grossem Scharfblicke hat Herr Roser aus dem bei Destillation des Dimethylpiperidinammoniumoxydhydrats stattfindenden Vorgange nach Analogie mit dem Verhalten des Trimethyläthylammoniumoxydhydrats beim Erhitzen, die richtige, schon früher von Ladenburg vertheidigte Formel des Dimethylpiperidins abgeleitet. Beim Lesen der Roser'schen Abhandlung gewinnt man nun den Eindruck, als sei von diesen Erwägungen ausgehend die theoretische Klarlegung meiner Beobachtungen hervorgegangen.

Dem ist aber nicht so. Das Verdienst hier Licht geschafft zu haben gebührt Herrn Professor Rathke. Herr Professor Rathke, welcher seiner Zeit mit mir über meine Arbeit Rücksprache nahm, äusserte, auf der Formel Ladenburg für das Dimethylpiperidin fussend, seine Ansicht über die Entstehung und die Constitution des Bromdimethylpiperidinammoniumbromids mir gegenüber viel früher schon in der von Roser dargelegten Weise. — Die Formel Ladenburg's für das Dimethylpiperidin ist bekanntlich:



Nach Professor Rathke sollte nun die Einwirkung des Broms auf diese Verbindung in erster Linie in einer einfachen Addition zweier Atome Brom bestehen, unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung, während in zweiter Linie eine ringförmige Schliessung der Kohlenstoff-Stickstoffkette des Dibromdimethylpiperidins vermuthet wurde, im Sinne der Gleichungen:



¹⁾ W. C. Howard und W. Roser, Diese Berichte XIX, 1596.

Diese Auffassung hat sich in der That durch das Experiment als zutreffend erweisen lassen, wie sich aus Nachstehendem ergibt.

Das neben dem Ammoniumbromid entstandene, wiederholt erwähnte bromwasserstoffsaurer Salz erwies sich bei näherer Untersuchung als die Bromwasserstoffverbindung des von Prof. Rathke prognosticirten Dibromdimethylpiperidins von obiger Constitution.

Das bromwasserstoffsaurer Dibromdimethylpiperidin spaltet beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol leicht Bromwasserstoff (in der Kohlenstoffkette) ab, es lässt sich daher nicht unzersetzt umkrystallisiren und erklärt sich somit auch der bei der ersten und bei wiederholten Analysen zu niedrig befundene Bromgehalt. (Diese Berichte XVII, 2142). Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung der salzsauren Base¹⁾ einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in orangegelben, backenden Nadeln, wie die Analyse zeigt, nicht unzersetzt krystallisirt.

Berechnet für	Gefunden ²⁾		
(C ₅ H ₉ Br ₂ N(CH ₃) ₂ .HCl) ₂ PtCl ₄	I.	II.	III.
Pt.: 20.3	22.0	23.3	22.5

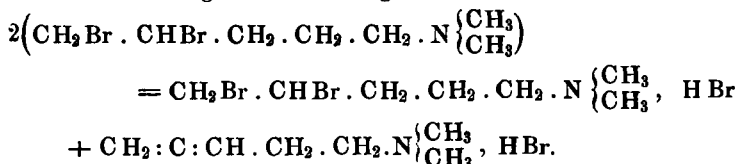
Natronlauge scheidet aus der wässrigen Lösung des bromwasserstoffsaurer Dibromdimethylpiperidins, wie ich früher schon angegeben, (loc. cit.) eine schwere ölige Base aus. Dieselbe löst sich in kaltem Alkohol zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Erwärmt man aber diese Lösung nur kurze Zeit, so wird sie neutral und es scheiden sich alsbald die charakteristischen Krystalle des Monobromdimethylpiperidinammoniumbromids aus. Somit ist der Uebergang des Dibromdimethylpiperidins in das isomere Ammoniumbromid, wie in Gleichung 2 angedeutet, thatsächlich erwiesen. Ein glatterer und interessanterer Uebergang eines aliphatischen Amins in ein Derivat des Piperidins lässt sich kaum denken.

Wollen wir uns Rechenschaft geben über die Entstehung des bromwasserstoffsaurer Dibromdimethylpiperidins, so müssen wir nothwendig neben dem Ammoniumbromid und jenem Salze noch die Existenz wenigstens eines bromärmeren Körpers in der durch Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin resultirenden Reactionsmasse zugeben. Wir haben oben gesehen, dass das Dibromdimethylpiperidin leicht Bromwasserstoff abspaltet. Die einfachste Erklärung für die Bildung der bromwasserstoffsaurer Dibrombase würden wir in der

¹⁾ hergestellt durch Einwirkung feuchten Chlorsilbers auf das bromwasserstoffsaurer Salz.

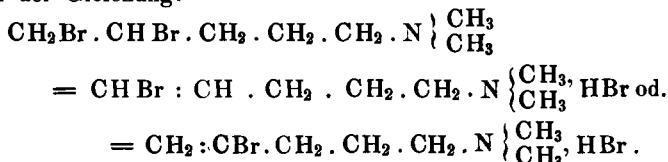
²⁾ 1) lufttrocken. 2) schwefelsäuretrocker. 3) bei 100—110° getrocknet.

Annahme finden, dass zwei Moleküle primär gebildetes Dibromdimethylpiperidin im Sinne folgender Gleichung auf einander wirken:



Ein bromwasserstoffsäures Salz einer bromfreien Base von dieser Zusammensetzung konnte nun auch in der That in den letzten Mutterlauge des bromwasserstoffsäuren Dibromdimethylpiperidins nachgewiesen werden, wengleich ich die Base nicht im völlig reinen Zustande in Händen gehabt habe. — Fügt man zu der erwähnten Mutterlauge Natronlauge, so scheidet sich eine leichte ölige, fast bromfreie Base aus. Von der Lauge getrennt und mit Wasserdämpfen destillirt stellt sie ein dünnflüssiges, auf Wasser schwimmendes farbloses Oel dar, welches aber gleichwohl nicht völlig bromfrei war.

Die salzsaure, selbst ziemlich verdünnte Lösung dieser Base erstarrt auf Zusatz von Platinchlorid zu einem Brei lichtgelber Blättchen des Platinsalzes, welches aus siedendem Wasser in olivfarbenen Blättern krystallisirt. Die Platinbestimmung ergab 32.87 und 32.37 pCt. Platin, während das Platinsalz einer Base von obiger Zusammensetzung 30.8 pCt. verlangt. Offenbar rühren die Abweichungen jener Zahlen von dem schwachen Bromgehalt der Base her. Nicht übersehen darf werden, dass in der Reactionsmasse von Brom auf Dimethylpiperidin auch ungesättigte bromhaltige Base enthalten sein kann, entstanden nach der Gleichung:



Doch habe ich auf solche Körper nicht weiter gefahndet, da sie für die Klarlegung obiger Verhältnisse ohne Bedeutung sind. — Ungleich einfacher wird sich der Process der Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin gestalten, wenn man nicht von der freien Base ausgeht, sondern das Brom auf bromwasserstoffsäures oder chlorwasserstoffsäures Dimethylpiperidin einwirken lässt.

Obiger Arbeit lag ursprünglich der Gedanke zu Grunde, es möchten sich, von gebromten Derivaten des Dimethylpiperidins ausgehend, Körper, welche dem Tropin nahe stehen, darstellen und so neue Anhaltspunkte für die Erforschung der Constitution dieser Base gewinnen lassen. Ich habe die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fort-

gesetzt, aber schon die in Obigem mitgetheilten Erfahrungen sind insofern von nicht zu unterschätzender Bedeutung auch für die Frage nach der Constitution des Tropins, als sie — eine schnurgerade Consequenz der Constitution des Dimethylpiperidins — das Methyltropin als eine der Fettreihe angehörende Base aufzufassen zwingen. Die experimentelle Bestätigung hierfür wird durch das Studium des Verhaltens von Brom gegen bromwasserstoffsaurer Methyltropin zu erbringen sind. Zugleich sind dadurch auch bedeutsame Winke für die Einschlagung der zur Synthese des Methyltropins und Tropins führenden Wege gegeben.

Nicht weniger wichtig als die Verfolgung dieser Verhältnisse ist ein genaues, systematisches Studium des Verhaltens ungesättigter, dem Dimethylpiperidin analog constituirter Amine¹⁾ der Fettreihe gegen Brom, um zu entscheiden, ob die Ringschliessung der Kohlenstoff-Stickstoffkette auch dann erfolgt, wenn dieselbe mehr oder weniger als 5 Atome Kohlenstoff in normaler Folge enthält. Leider ist es mir durch meine gegenwärtige Stellung nicht vergönnt selbst Theil an diesen Untersuchungen zu nehmen; dieselben werden aber im Laboratorium des Herrn Professor Zincke zu Marburg, in welchem auch die vorstehende Arbeit abgeschlossen wurde, in der angedenteten Richtung fortgeführt werden.

Crumpsall bei Manchester, im September 1886.

561. F. Fittica: Ueber das vierte Monobromphenol (Entgegnung) und vorläufige Mittheilung über ein zweites Monobrombenzol.

(Eingegangen am 15. October).

Im Jahre 1883²⁾ erhielt ich durch sorgfältige Behandlung des Phenols in alkoholischer Lösung mit Brom ein neues: viertes Monobromphenol.³⁾ Dieser Mittheilung entgegen erschien vor Kurzem von A. Hand (aus dem Geuther'schen Laboratorium)⁴⁾ eine Abhandlung, in welcher dieser zum Schlusse kommt, dass die von mir

¹⁾ Das erste Glied dieser Reihe von Aminen würde das Allyldimethylamin $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\} \text{N acin.}$

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 28, 176 und Jahresber. für 1883, 898 f.

³⁾ Siehe auch New-York. Acad., Ann. 3, 67 (1884) und Ann. chim. phys. (6) 4, 561 (1885).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 129.