

351. Eug. Lellmann und W. Geller: Zur Kenntniss des Piperidins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

I. Oxydation des Piperidins zu Pyridin durch Nitrobenzol.

Der Eine von uns hat kurz über einige Versuche berichtet, die wir mit dem Piperidin angestellt haben¹⁾. Es ergab sich hierbei das Resultat, dass nicht allein Halogennitrobenzole mit demselben reagierten, sondern überraschender Weise auch Brom- und Jodbenzol sich ohne besondere Schwierigkeiten mit Piperidin zu tertiärem Phenylpiperidin umsetzten. Es lag nun nahe, auch das Tetrahydrochinolin mit *p*-Chlornitrobenzol zusammenzubringen, um ein dem tertiären *p*-Nitrophenylpiperidin entsprechendes *p*-Nitrophenyltetrahydrochinolin zu erzeugen, allein die von Hrn. Reusch im hiesigen Laboratorium vorgenommenen Versuche ergaben einen wesentlichen Unterschied im Verhalten des Tetrahydrochinolins und Piperidins gegenüber dem Chlornitrobenzol insofern, als ersteres nur zu Chinolin oxydirt wurde und kein Nitrophenyltetrahydrochinolin bildete. Da nun die Oxydation des Tetrahydrochinolins auch durch Nitrobenzol mit befriedigendem Resultate ausgeführt werden konnte (wie demnächst ausführlicher berichtet werden soll), so haben wir uns der nächstliegenden Aufgabe, das Piperidin durch Nitrobenzol zu Pyridin zu oxydiren, unterzogen. Unsere Versuche ergaben, dass die Reaction, wenn auch nicht mit befriedigender Ausbeute, in der That ausgeführt werden kann und vielleicht immerhin bessere Resultate liefert, als die von Königs²⁾ durch Erhitzen mit Schwefelsäure bewirkte.

Wir erhitzen je 5 g Piperidin mit 22 g Nitrobenzol auf 250 bis 260° während 4 Stunden im Rohr; niedrigere Temperaturen rufen keine Einwirkung hervor und höhere bewirken gänzliche Zersetzung unter Bildung von viel Theer und grossen Krystallen von Ammoncarbonat. Die richtig behandelten Röhren weisen einen fast schwarzen, halb flüssigen Inhalt neben nicht unerheblichen Quantitäten Wasser auf und verbreiten nach dem Oeffnen einen intensiven Pyridingeruch. Wir destillirten die mit Schwefelsäure angesäuerte Masse zur Entfernung von überschüssigem Nitrobenzol und eventuell gebildetem Azobenzol im Dampfströme, machten sodann den Rückstand mit Natron alkalisch und destillirten weiter, indem wir die übergelassenen Basen in salzsaurem Wasser auffingen. Dieses saure Destillat wurde durch Filtra-

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XX, 680.²⁾ Diese Berichte XII, 2342.

tion über ein angefeuchtetes Filter von einigen unlöslichen braunen Tröpfchen befreit und zeigte beim Versetzen mit Alkali neben dem Geruch des Pyridins auch den des Anilins. Dass letzteres wirklich vorlag, haben wir durch die Chlorkalk- und Carbylaminreaction nachgewiesen. Dass aber auch Ammoniak gleichzeitig entstanden war, ergab sich folgendermaassen: wir dampften die salzsaure Lösung der Base zur Trockene, erhitzen den Rückstand mit Schwefelsäure auf 260° , um Anilin in Sulfanilsäure zu verwandeln, versetzten nach dem Abkühlen mit Wasser und Alkali und destillirten Pyridin und Ammoniak ab; von diesen wurde das letztere durch sein in reichlichen Quantitäten erhältliches Platindoppelsalz erkannt.

Es handelte sich mithin um Trennung des Pyridins von Anilin und Ammoniak, eine Aufgabe, die uns mittelst salpetriger Säure leicht gelang. Bringt man die Chlorhydrate der genannten Basen in schwachsaurer Lösung mit Natriumnitrit zusammen und erhitzt mit vorgelegtem Kühler, so wird das Ammoniak zerstört, Anilin in Phenol und wenig Chlorbenzol übergeführt, während das Pyridin, zum Theil wenigstens, vermöge der Disociirbarkeit seines Nitrites in die Vorlage übergeht. Man giebt nun am besten das Destillat zum Rückstande, macht, um das Phenol zu binden, alkalisch, destillirt wiederum und erhält im Destillat jetzt Pyridin und etwas Chlorbenzol, die sich nach dem Ansäuern durch Wasserdampf leicht trennen lassen.

Dass Pyridin wirklich entstanden war, haben wir ausser durch den Geruch der von den begleitenden Basen befreiten Verbindung noch durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Platindoppelsalzes nachgewiesen: ersterer lag in einem Falle bei 237° , im anderen bei 239° ; Königs giebt 236° an.

Ber. für $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 34.3	34.58 pCt.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Oxydation des Piperidins in allen Fällen eine vollständige war; unveränderte Base haben wir nicht aufgefunden.

II. Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Piperidin.

Im Piperidin lässt sich das mit Stickstoff verbundene Wasserstoffatom durch Einwirkung von Chlorkalk leicht durch Chlor substituiren. Wir haben Anfangs eine salzsaure Lösung von Piperidin in Anwendung gebracht und zu dieser unter Kühlung Chlorkalksolution fliessen lassen, bis die sich sogleich abscheidenden Oeltröpfchen an Quantität nicht mehr zunahmten. Später hat indessen Hr. Schwaderer im hiesigen Institute die Beobachtung gemacht, dass man eine sehr gute Ausbeute an Piperylenchlorstickstoff, $C_5H_{10}NCl$, erhält, wenn man in eine siedende alkalische Chlorkalklösung Piperidin, welches

mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, tropfen lässt und das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige Chlorderivat in einem vorgelegten Kühler verdichtet. Das farblose Oel wird mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum der Destillation unterworfen. Wir beobachteten bei 25 mm Druck den constanten Siedepunkt 52° , obwohl das Sieden nicht ganz ohne Zersetzung vor sich ging, denn der geringe Rückstand schied kleine farblose Nadeln aus, die sich auch nach einiger Zeit im Destillat zu bilden begannen (über diesen Vorgang wird in der nachstehenden Mittheilung näher berichtet werden), es wurde daher sogleich nach der Destillation eine Probe entnommen und nach Carius der Chlorbestimmung unterworfen:

Ber. für $C_5H_{10}NCl$	Gefunden
Cl 29.63	29.30 pCt.

Es lag also ein monochlorirtes Piperidin vor, in welchem das Chlor nach allen bisherigen Erfahrungen über die Wirkungsweise des Chlorkalks mit dem Stickstoff verbunden sein musste. Wir haben uns indessen noch bemüht, einen Beweis hierfür zu erbringen, der allerdings nicht so scharf, wie erwünscht gewesen wäre, ausfiel.

Wir behandelten eine Lösung des Piperylenchlorstickstoffes in viel Benzol mit Aluminiumchlorid im Wasserbade, versetzten hierauf mit salzsäurehaltigem Wasser und destillirten das überschüssige Benzol ab. Nachdem wir hierauf den Rückstand mit Natronhydrat alkalisch gemacht hatten, wurde bei weiterem Erhitzen zuerst ein klares Destillat erhalten, bald aber zeigten sich in demselben winzige Oeltröpfchen, die ganz den Geruch des früher schon erwähnten und demnächst ausführlicher zu beschreibenden tertiären Phenylpiperidins besaßen. Eine zur Analyse ausreichende Quantität gelang uns leider nicht zu beschaffen, wahrscheinlich, da der weitaus grösste Theil des Piperylenchlorstickstoffes die in nachstehender Notiz besprochene Zersetzung erleidet.

Bemerkt sei noch, dass der Piperylenchlorstickstoff sich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig leicht löst und bei Drucken, die zwischen 20 und 90 mm liegen, die merkwürdige Eigenschaft besitzt, seinen Siedepunkt auf je 3 mm gesteigerten Druck um annähernd einen ganzen Grad zu erhöhen. Höhere Temperaturen wurden noch nicht in Anwendung gebracht; Hr. Schwaderer wird später ausführlicher über diese Erscheinungen berichten. Das Studium der Einwirkung des Chlorkalks auf die homologen Piperidine und auf Tetrahydrochinolin wird vorbehalten.