

425. Eug. Lellmann und W. Geller: Ueber tertiäres Phenylpiperidin.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

[Eingegangen am 11. Juli.]

Im vorigen Jahre hat der Eine von uns¹⁾ über die Einwirkung von Halogenderivaten des Benzols auf Piperidin eine vorläufige Mittheilung gemacht, der heute einige ausführlichere Angaben folgen sollen.

Tertiäres Phenylpiperidin, $C_6H_5NC_5H_{10}$.

Die Lehre von der Festigkeit, mit welcher Halogenatome am aromatischen Kerne haften sollen, hat neuerdings mehrere Einschränkungen erfahren. Nach den Beobachtungen Kekulé's²⁾ schien die allgemeine Ansicht zu bestehen, dass man durch Ammoniak und dessen Homologe dem Chlor-, Brom- oder Jodbenzol das Halogen nicht entziehen könne. Um so interessanter war daher unsere Beobachtung, dass die Halogenbenzole bei der Behandlung mit Piperidin relativ leicht angegriffen und in tertiäres Phenylpiperidin übergeführt werden, z. B.:



Chlorbenzol reagirt merklich, aber doch schwieriger als die entsprechenden Brom- und Jodderivate, so dass wir uns in der Regel des Brombenzols bedient haben. Erhitzt man dieses mit Piperidin im Verhältniss von 1 zu 3 Molekülen auf 250—260° 24 Stunden lang im Rohr, so beobachtet man nach dem Erkalten einen hellbraunen flüssigen Inhalt, der von reichlichen Mengen farbloser Nadeln von bromwasserstoffsäurem Piperidin durchwachsen ist³⁾. Höhere Temperaturen zersprengen fast immer eine Anzahl der Röhren, und die übrigen enthalten eine dunkle Flüssigkeit, auf welcher eine wasserhelle schwimmt. Diese Röhren entwickeln beim Aufblasen grosse Quantitäten von Ammoniak und anderen Gasen, die Kohlenwasserstoffe zu sein scheinen; der Rückstand ist eine eigenthümlich riechende Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Hält man die richtige Temperatur ein, so öffnen sich die Röhren ohne nennenswerthen

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XX, 680.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 164.

³⁾ In letzter Stunde zeigte sich, dass man eine grössere Quantität dieser Nadeln (und daher auch wohl mehr Phenylpiperidin) gewinnt, wenn man einen Ueberschuss von Brombenzol verwendet und 3 Moleküle desselben mit 2 Molekülen Piperidin erhitzt. Ausserdem scheinen bei diesem Verhältniss selbst bei höheren Temperaturen nicht leicht unerwünschte Zersetzungen einzutreten.

Druck. man saugt dann vom abgeschiedenen gut krystallisirten bromwasserstoffsäuren Piperidin ab und unterwirft das Filtrat der gebrochenen Destillation. Die bis 130° übergehende Fraction besteht wesentlich aus Piperidin, die zweite bis 160° siedende aus Brombenzol, die darauf folgende sehr kleine bis 190° enthält schon geringe Quantitäten des Phenylpiperidins. Die von $190-260^{\circ}$ siedende Fraction geht bei wiederholter Destillation zum kleineren Theile bis 240° über, während die Hauptmenge von da bis 267° siedet. Diese haben wir in verdünnte Salzsäure eingetragen, durch Ausschütteln mit Aether unlösliche Antheile entfernt, dann wieder alkalisch gemacht und die Base mit Aether aufgenommen. Als man sodann den Aether verjagt und die Basis mit Potasche getrocknet hatte, ging der weitaus grösste Theil zwischen $245-250^{\circ}$ über und bildete eine hellgelbe Flüssigkeit von schwach fäcalem Geruche. Dass die so bereitete Base noch nicht völlig rein war, ergab folgende nicht scharf stimmende Analyse:

Ber. für $C_6H_5NC_5H_{10}$		Gefunden
C	81.95	80.88 pCt.
H	9.34	10.33 »

Die Verunreinigung besteht hiernach wahrscheinlich aus etwas Wasser. Da die Analyse indessen zweifellos auf Phenylpiperidin hindeutete, so haben wir dieselbe vorläufig nicht wiederholt, sondern das Platindoppelsalz analysirt. Dieses erhält man leicht in kleinen Blättchen oder Nadelchen, wenn man zu der salzsäuren Lösung der Base Platinchlorid hinzugebt; zu heisse Lösungen sind zu vermeiden, da das Platinat in diesen theilweise Zersetzung erleidet. Das Doppelsalz besitzt den nachstehenden Analysen zufolge die Formel:



	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.69	4.72 pCt.
Pt	25.37	25.32 und 25.38 »

Das bei 78° entwässerte Salz zeigte ebenfalls den theoretischen Platingehalt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.60	26.59 pCt.

Es lag also zweifellos Phenylpiperidin vor.

Dass dieselbe Base auch aus Piperilylenchlorstickstoff und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu entstehen scheint, wurde kürzlich von uns mitgetheilt¹⁾.

Ferner haben wir sie noch aus dem in nachstehender Mittheilung zu beschreibenden *p*-Amidophenylpiperidin durch Elimination der Amidogruppe erzeugt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1923.

Man verwendet zu diesem Zwecke am Besten das gut krystallisirende salzsaure Amidophenylpiperidin, indem man zu einer Lösung desselben in Alkohol concentrirte Schwefelsäure und darauf Aethylnitrit hinzufügt. Sodann erhitzt man im Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, destillirt Alkohol und Aldehyd ab und versetzt den Rückstand mit Wasser und Alkali. Bei der Destillation im Dampfströme geht nun ein gelbes, in Säuren völlig lösliches Oel über, welches man durch Aether dem Destillat entzieht. Diese mit Potasche entwässerte Lösung liefert nach dem Verjagen des Aethers beim Fractioniren eine bei 240 — 250° übergehende Hauptfraction, welche beim zweiten Male fast ganz zwischen 248 — 250° versiedet. Auch die Verbrennung der so bereiteten Base ergab nicht ganz scharf stimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_5NC_5H_{10}$	I.	Gefunden II.
C	81.95	80.95	80.84 pCt.
H	9.34	9.46	9.81 »

Das tertiäre Phenylpiperidin ist eine starke Basis, die nur wenig schwerer als Wasser ist, sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst, in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid eine ölige Abscheidung und mit Kaliumdichromat einen aus kleinen glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag bildet.

426. Eug. Lellmann und W. Geller: Ueber einige Derivate des tertiären Phenylpiperidins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 11. Juli.)

Orthonitrophenylpiperidin, $NO_2C_6H_4NC_5H_{10}$.

Bekanntlich reagiren die *o*- und *p*-Halogennitrobenzole mit Ammoniak bei höherer Temperatur zu den respectiven Nitroanilinen; es war daher nach den in der vorstehenden Mittheilung berichteten Beobachtungen über die Einwirkung von Halogenbenzolen auf Piperidin sehr wahrscheinlich, dass auch die Halogennitrobenzole mit dieser Base sich leicht umsetzen würden. Das ist nun in der That der Fall.

Erhitzt man 20 g *o*-Bromnitrobenzol mit 26 g Piperidin unter Rückfluss während 1½ Stunden im Wasserbade, so scheiden sich reichliche Mengen bromwasserstoffsaurer Piperidins ab. Das Product haben