258. Eug. Lellmann und R. Schwaderer: Ueber Piperideïn und Dipiperideïn.

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

(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus der Reihe der Tetrahydropyridine oder Piperideïne haben wir durch die Untersuchungen A. W. Hofmann's[1]) und die Ladenburg's[2]) einige Repräsentanten kennen gelernt, die zum grössten Theile nach der von Hofmann angegebenen Methode dargestellt wurden, nämlich durch Behandlung der Hexahydropyridine mit Brom in alkalischer Lösung. Die Constitution aller dieser homologen Piperideïne blieb einstweilen unbekannt, sowie auch das typische Piperideïn selbst, welches die Theorie in drei Isomeren voraussehen lässt. Es scheint, als ob die Hofmann'sche Methode, auf das Piperidin angewandt, nur schwer zum Ziele führe.

Unter diesen Umständen schien es interessant zu sein, die Darstellung eines Piperideïns aus dem früher von Lellmann und Geller[3]) beschriebenen Piperylenchlorstickstoff durch Behandlung mit Alkali zu versuchen. Der Eine[4]) von uns hat in einer vorläufigen kurzen Mittheilung erwähnt, dass bei dieser Reaction eine gut krystallisirende Base gewonnen werde, die indessen von vornherein auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften nicht als das erhoffte Piperideïn angesehen wurde. Doch hier möge erst eine Beschreibung unserer Versuche folgen.

Das Ausgangsproduct für unsere Untersuchungen, das Chlorpiperidin, haben wir nach der schon früher angedeuteten Methode, welche ungefähr 200 g an einem Tage bequem liefert, dargestellt, indem wir eine Lösung von Piperidin in dem zweifachen Volumen Wasser in eine siedende Chlorkalklösung, die sich in einer weitbauchigen Retorte befand, fliessen liessen. Das Destillationsproduct wird im Scheidetrichter getrennt und die wässerige Flüssigkeit, welche in der Regel etwas unangegriffenes Piperidin enthält, wieder zum Verdünnen neuer Piperidinmengen benutzt. Das Chlorpiperidin wird hierauf einige Male mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen und befindet sich dann in einem für die weitere Verarbeitung geeigneten Zustande[5]).

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 5 und 109.

[2]) Diese Berichte XIV, 1347; XX, 1645.

[3]) Diese Berichte XXI, 1922.

[4]) Lellmann, diese Berichte XXI, 1924.

[5]) Oskar Bally (diese Berichte XXI, 1775) hat die Substanz in ähnlicher Weise fast gleichzeitig dargestellt.

Wir liessen nun zu 560 g zehnprocentiger alkoholischer Kalilauge, welche im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt wurde, 95 g des Chlorpiperidins unter Umschütteln allmählich hinzufliessen; der Eintritt der Reaction zeigte sich durch sofortige Abscheidung von Chlorkalium an. Nach der Vereinigung der Reagentien wurde noch eine kurze Zeit erhitzt, bis der intensive Geruch des Chlorpiperidins verschwunden war, und hierauf der Alkohol soweit als möglich abdestillirt. Mit dem Alkohol geht eine kleine Menge regenerirten Piperidins über, wie wir durch die Analyse (Gefunden 29.24 pCt., Berechnet 29.16 pCt. Chlor) und den Schmelzpunkt des Chlorhydrats 241° festgestellt haben. Im Kolben hinterbleibt neben Chlorkalium ein dickes braunes Oel, welches nach Zusatz von Wasser behufs Entfernung des Salzes auf der Lösung schwimmt und leicht davon getrennt werden kann; man schüttelt diese noch mit Aether aus, vereinigt die ätherischen Auszüge mit dem Oel und trocknet das Ganze mit geglühter Pottasche. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der dickflüssige Rückstand aus einer Retorte im Vacuum der Destillation unterworfen: hierbei zeigten sich nun sehr merkwürdige Erscheinungen.

Unter 130° gingen nur sehr wenige Tropfen über, die zum Theil aus Aether, vielleicht auch aus etwas Piperidin bestanden; von da an stieg unter fortwährender Destillation eines hellgelben Oeles das Thermometer ganz langsam und gleichmässig auf 220°, so dass wir glaubten, es mit einem Gemisch von mehreren Körpern zu thun zu haben. Es war bis dahin ungefähr der dritte Theil der Substanz übergegangen. Die Vorlage wurde nun gewechselt und die Retorte, deren Inhalt sich inzwischen abgekühlt hatte, von Neuem angeheizt; auch dieses Mal fing das Sieden wieder gegen 130° an und wurde in derselben Weise wie oben bis gegen 220° fortgesetzt. Das Product stellte wiederum ein gelbes Oel dar. Die ganze Operation liess sich genau mit demselben Erfolge noch ein drittes Mal ausführen; dann war der Retorteninhalt fast ganz erschöpft und bestand in einem dunkelgefärbten, dickflüssigen Rückstande.

Die drei Fractionen fingen nun nach kurzem Stehen an, Krystalle abzuscheiden und erstarrten nach mehreren Tagen zum grössten Theil zu wohl ausgebildeten Individuen. Diese wurden abgesaugt, wohl abgepresst und auf ihren Schmelzpunkt geprüft: derselbe lag in allen Fällen bei 60—61°. Die abgesaugte Mutterlauge erstarrte nach und nach vollständig.

Als nun die abgeschiedenen Krystalle wiederum der Destillation unter den oben geschilderten Bedingungen unterworfen wurden, zeigten sich genau dieselben Erscheinungen noch einmal. Unter diesen Umständen war an ein Gemisch von Substanzen nicht mehr zu denken, es lag vielmehr eine Base vor, welche keinen festen Siedepunkt besass und sich, wie es schien, innerhalb gewisser

Grenzen bei jeder beliebigen Temperatur destilliren liess. Wir haben in der That bei einem besonderen Destillationsversuche, als die Temperatur auf 190° gestiegen war, sie dort durch Regulirung der Wärmezufuhr lange Zeit constant erhalten können, ohne dass die Destillation merklich nachgelassen hätte.

Diese Eigenschaft haben wir noch genauer untersucht und die reine krystallisirte Substanz aus einem Gefässe, welches sich in dem Dampfe von siedendem Pseudocumol befand, im Vacuum destillirt. Während das im Dampfe des Kohlenwasserstoffs befindliche Thermometer 147—150° zeigte, schwankte das von den Dämpfen der Base umspülte zwischen 60—63°; allerdings vollzog sich das Uebergehen so langsam, dass wohl eher von einer Verdunstung als von einer Destillation geredet werden konnte. Wurde indessen als Heizmittel der Dampf von siedendem Anilin verwandt, so erfolgte die Destillation erheblich schneller, und zwar constant bei 86,5°.

Es zeigt sich also, dass die Destillationstemperatur lediglich von der zugeführten Wärmemenge abhängig ist, und dass demnach das Destilliren der Base kein einfacher physikalischer Vorgang sein kann, sondern mit chemischen Complicationen, welche sich unten näher erörtert finden, verbunden sein muss.

Bemerkt sei noch, dass die Base beim Destilliren unter Atmosphärendruck sich ebenso verhält, nur zeigen die Destillate in diesem Falle eine erhebliche Erstarrungsträgheit.

Lässt man eine gut gekühlte Mischung von Chlorpiperidin mit alkoholischem Kali im Eisschrank stehen, so erfolgt die Reaction unter Abscheidung von grossen Chlorkaliumkrystallen sehr langsam, erst nach mehreren Tagen verschwindet der Geruch des Chlorderivates. Im Uebrigen unterscheidet sich der Verlauf der Reaction in keiner Weise von demjenigen bei höherer Temperatur. In beiden Fällen kommt die Ausbeute der von der Theorie verlangten sehr nahe.

Hier seien zuerst die Belege für die Zusammensetzung der Base angeführt:

I. 0.2092 g der über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Base ergaben 0.550 g Kohlendioxyd und 0.2004 g Wasser.

II. 0.2080 g lieferten ebenso 0.5502 g Kohlendioxyd und 0.1984 g Wasser.

	Ber. für C_5H_9N	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.23	71.76	72.14	pCt.
H	10.86	10.66	10.62	»

Es ergab sich also die procentische Zusammensetzung eines Piperideïns, C_5H_9N, doch sprach der relativ hohe Schmelzpunkt der Base nicht für die Molecularformel C_5H_9N, sondern für ein Vielfaches derselben. Es war daher geboten, das Moleculargewicht festzustellen, und wir haben zu diesem Zwecke uns zuerst der einfachen

Methode von Victor Meyer bedient. Wir erhielten in drei Versuchen die Zahlen 88.6, 91.1 und 87.9, also im Mittel 89.2, während sich für die Formel C_5H_9N der Werth 83 berechnet; diese Versuche wurden bei ungefähr 300° in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt, jedoch erhielten wir auch noch bei 230° ein befriedigendes Resultat, nämlich 87, während bei der Verwendung von Benzoësäuremethylester als Heizflüssigkeit die Temperatur 200° nicht mehr ausreichte, da sie das Molekülgewicht 172 ergab; hierbei war ungefähr die Hälfte der Substanz unvergast geblieben.

Ausserdem haben wir das Moleculargewicht nach Hofmann in der Barometerlehre ermittelt und bei Anwendung von Anilindampf 86.6, von Nitrobenzoldampf 83.26 gefunden, während Pseudocumol schon nicht mehr ausreichte und das Moleculargewicht 109.2 ergab; ein Theil der Base war hierbei unvergast geblieben.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass der Base im Dampfzustande wirklich das Molekülgewicht 83 zukommt.

Ueber die Grösse des Moleküls der festen Verbindung in Lösung gab eine Bestimmung nach Raoult, in Eisessig ausgeführt, Aufschluss:

Gewicht der Substanz	1.0014 g
Gewicht des Eisessigs	100.02 »
Depression	0.22°

Hieraus berechnet sich 177.4, während Formel $(C_5H_9N)_2$ 166 verlangt; das Moleculargewicht der festen Verbindung ist also doppelt so gross, wie das der dampfförmigen. Nimmt man an, dass die Base als Acetat in Lösung vorhanden ist, so findet man aus obigen Zahlen das Moleculargewicht 307.9, während das Salz $(C_5H_9N . C_2H_4O_2)_2$ 286 verlangt. Dass der festen Base in der That das Molekülgewicht 166 zukommt, haben wir, wie sich unten beschrieben findet, auch noch auf einem chemischen Wege nachweisen können.

Die reine, bei 61° schmelzende Verbindung würde demnach als Dipiperideïn, $C_{10}H_{18}N_2$, zu bezeichnen sein, und da die Substanz im Dampfzustande sich dissociirt, so erklären sich durch diesen Vorgang die oben beschriebenen, auffälligen Destillationserscheinungen.

Ob das Dipiperideïn als solches im Dampfzustande überhaupt existiren kann, erscheint uns fraglich; sehr wahrscheinlich ist eine Verdampfung nur auf Grund einer vorher erfolgten Spaltung in Piperideïn möglich. Um diese Spaltung zu einer völligen zu machen, scheint, nach den oben beschriebenen Destillations- und Dampfdichteversuchen zu schliessen, unter Atmosphärendruck eine Temperatur von ungefähr 230°, im Vacuum eine solche von angenähert 182° erforderlich zu sein.

Von den übrigen Eigenschaften des Dipiperideïns sind die nachstehenden ermittelt worden.

Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform, konnte jedoch aus

allen diesen Mitteln nicht krystallisirt gewonnen werden, sie blieb vielmehr als ein erst allmählich erstarrendes Oel zurück. Eine kalte Lösung des Dipiperideïns in verdünnten Alkalien trübt sich beim Erhitzen und wird beim Abkühlen wieder klar. Die Base ist mit Wasserdämpfen in geringem Masse flüchtig. In allen Säuren löst sich das Dipiperideïn leicht auf, zieht indessen keine Kohlensäure aus der Luft an, kann also in Bezug auf Basicität nicht annähernd mit dem Piperidin verglichen werden. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, wohl aber mit Goldchlorid eine ölige Fällung. Die wässrige Lösung der Base liefert einen gelatinösen Niederschlag mit Zinkchlorid, eine weisse schwere Fällung mit Sublimat, die das Quecksilber zum Theil in Oxydulform enthält und sich beim Erwärmen schwärzt, zumal wenn kein Ueberschuss an Sublimat vorhanden ist; mit Zinnchlorid erhält man keine Fällung. Das Pikrat ist ölig und konnte nicht krystallisirt gewonnen werden.

Diese Base besitzt je nach der eingeathmeten Menge einen verschiedenen Geruch: in grösseren Quantitäten riecht sie nicotinartig und kratzt bisweilen im Schlunde, während sie in bedeutender Verdünnung einen ausgesprochenen Spermageruch besitzt.

Da wir die Verbindung aus keinem Lösungsmittel in Krystallen erhalten konnten, so haben wir diejenigen, welche sich aus der frisch destillirten Verbindung in einem gleichmässig kühlen Raume ausschieden, so sorgfältig als möglich von der anhaftenden dicklichen Flüssigkeit durch Abtupfen mit Papier befreit und Hrn. Prof. Hintze in Breslau übergeben. Derselbe hatte die dankenswerthe Freundlichkeit, die Krystalle durch Hrn. E. Jenssen untersuchen zu lassen und uns folgende Daten mitzutheilen:

»Die weisslichen durchscheinenden Krystalle sind wahrscheinlich monosymmetrisch. Die auftretenden Formen können gedeutet werden als $m = (110)\ \infty P$, $b = (010)\ \infty \breve{P} \infty$, $q = (011)\ \breve{P} \infty$. Die matten und rauhen Flächen gestatten nur annähernde Messungen.

$$m : m = (110)\ (1\bar{1}0) = 48^0\ 40'$$
$$m : b = (110)\ (010) = 65^0\ 40'$$
$$b : q = (010)\ (011) = 46^0\ 20'$$
$$q : q = (011)\ (0\bar{1}1) = 87^0\ 20'$$
$$m : q = (110)\ (011) = 56^0\ \ 6',$$

woraus folgen würde:

$$a : b : c = 0.49695 : 1 : 1.0489$$
$$\beta = 65^0\ 30'\ 20''.$$

Eine positive Hemipyramide 0 erhält aus der Zone (110) (011) und der ganz ungefähren Messung $q : o = 54^0$ das Symbol $o = (\bar{1}12)\ ^1/_2P$, welches verlangt $q : o = 52^0\ 33'$.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene und geht ungefähr den Verticalen parallel. Die Symmetrieaxe ist die erste Mittellinie und Axe der grössten Elasticität. Der Winkel der optischen Axen konnte ziemlich genau gemessen werden:

	Li	Na	Tl
2Ha	79° 6′	78° 50′	78° 41′
daraus			
2E	137° 42′	137° 30′	137° 38′

Dis Bestimmungen sind unter meiner Leitung von Herrn E. Jenssen ausgeführt; doch möchte ich ausdrücklich wiederholen, dass ich dieselben nur als ungefähre Anhaltspunkte für eine etwaige Wiedererkennung des Körpers gelten lasse.«

Constitution des Dipiperideïns und des Piperideïns.

Es handelte sich nun um die Ermittlung der Constitution des Dipiperideïns und des dieser Base zu Grunde liegenden Piperideïns.

In erster Linie musste festgestellt werden, ob die Base primärer, secundärer oder tertiärer Natur sei; dass Letzteres nicht zutrifft, ergab sich sogleich aus der intensiven Erwärmung beim Zusammenbringen der Substanz mit Acetanhydrid. Dass aber auch keine primäre Base vorlag, konnte aus dem Ausbleiben der Isonitrilreaction gefolgert werden. Das eine Stickstoffatom des Dipiperideïns war also zweifellos secundärer Art; für das zweite blieben immerhin zwei Möglichkeiten: es konnte sowohl secundärer wie tertiärer Natur sein, darüber gaben die Hofmann'schen Reactionen keinen Aufschluss.

In diesem Falle leistete nun die Senfölmethode, welche der Eine[1]) von uns vor einigen Jahren angegeben hat, gute Dienste.

Verhalten des Dipiperideïns gegen Phenylsenföl.

Dipiperideïn und Phenylsenföl lagern sich leicht zu gleichen Molekülen unter folgenden Bedingungen zusammen: Man löst 10 g der Base in absolutem Alkohol und giebt 8.5 g Phenylsenföl, ebenfalls mit absolutem Alkohol gemischt, hinzu. Nach etwa 24 Stunden findet man den Boden und die Wände des Gefässes mit weissen, harten, warzenartigen Krusten bedeckt, die man von der Flüssigkeit trennt, zerreibt und aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Beim langsamen Erkalten der Lösung schiessen prächtige, seideglänzende, farblose Nadeln an, welche bei 143—144° unter Bräunung

[1]) Lellmann, Ann. **221**, 1; **228**, 243, 248. Lellmann und Würthner, das. **228**, 199.

glatt schmelzen. Eine Schwefelbestimmung ergab, dass Dipiperideïn und Phenylsenföl sich zu gleichen Molekülen vereinigt hatten:

0.3802 g des Harnstoffs lieferten 0.2850 Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}N_3S$	Gefunden
S.	10.64	10.30 pCt.

Der Thioharnstoff ist ziemlich löslich in wässrigem Alkohol, leicht löslich in absolutem, schwer löslich in Aether. In verdünnter, kalter Salzsäure löst er sich ohne Zersetzung und fällt mit Alkalien wieder aus; die salzsaure Lösung giebt mit Sublimat und Platinchlorid Niederschläge. Beim Erhitzen mit Säuren wird Senföl abgespalten.

Die Existenz dieses Harnstoffes beweist, dass dem Dipiperideïn in der That die Formel $C_{10}H_{18}N_2$ zukommt.

Beim Schmelzen unterliegt die Substanz einer Zersetzung unter Abspaltung von Anilin nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{23}N_3S = C_6H_5NH_2 + C_{11}H_{16}N_2S$$

und dieser Zerfall ist nur dann denkbar, wenn das Dipiperideïn zwei Imidogruppen enthält, von denen die eine zur Bindung des Senföls dient:

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH\end{matrix} + C_6H_5NCS = C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NCSNHC_6H_5\end{matrix}$$

während die andere die Abspaltung von Anilin ermöglicht:

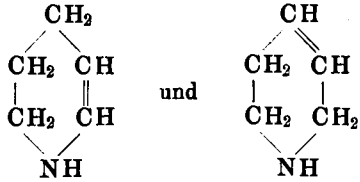
$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup N\,H \\ \diagdown NCS\,NHC_6H_5\end{matrix} = C_6H_5NH_2 + C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}CS.$$

Um das Anilin nachzuweisen, haben wir einige Gramme des Harnstoffs in einem knieförmig gebogenen, einseitig geschlossenen Rohr im auf 150° erhitzten Schwefelsäurebade geschmolzen und nach beendigter Zersetzung die Temperatur auf 190° gesteigert, um das Anilin abzudestilliren; dieses ging in reichlichen Mengen und, wie es schien, völlig rein über. Wir haben dasselbe durch Bildung von Thiocarbanilid und Tribromanilin identificirt.

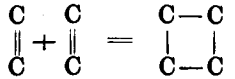
Mit der Reindarstellung des Rückstandes, vermuthlich $C_{11}H_{16}N_2S$, sind wir nicht so glücklich gewesen; diese Substanz erleidet beim Erhitzen (vielleicht durch Einwirkung des gebildeten Anilins) weitere Zersetzungen, die sich durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff verrathen, und so fielen unsere Schwefelbestimmungen um einige Procent zu niedrig aus. Da die Verbindung, welche sich nicht krystallisirt gewinnen liess, ein besonderes Interesse nicht verdiente, so haben wir vorläufig auf weitere Reinigungsversuche verzichtet.

Als Resultat steht fest, dass das Dipiperideïn eine Diimidobasis ist, und dass es demnach sehr wahrscheinlich aus zwei Molekülen

secundären Piperideïns durch Polymerisation entstanden ist. Da die Theorie zwei secundäre Piperideïne voraussieht:

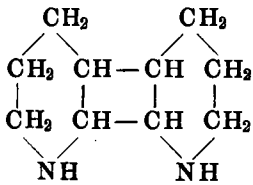


von denen jedes, dadurch dass sich zwei Paare der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome zu einem Ringe von vier Atomen zusammenlagern:

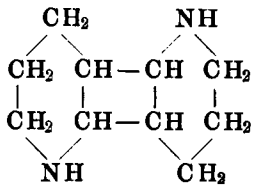


zwei Dipiperideïne bilden könnte, so sind im Ganzen vier Dipiperideïnformeln denkbar:

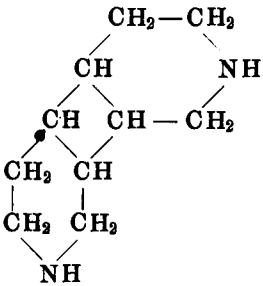
I.



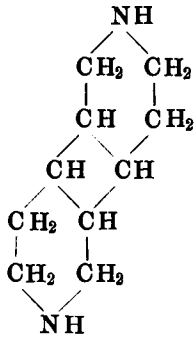
II.



III.



IV.



Von diesen Formeln ist nun die erste bei weitem die wahrscheinlichste, wenn man die Leichtigkeit berücksichtigt, mit welcher der beschriebene Thioharnstoff Anilin abspaltet. Aus den oben citirten Untersuchungen des Einen von uns ergiebt sich, dass die Additionsproducte von gleichen Molekülen Phenylsenföl und Phenylendiamin, sofern dieselben der Ortho- oder Parareihe angehören, beim Erhitzen leicht Anilin abspalten, also dann, wenn die beiden Amidogruppen des Diamins als an mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen haftend gedacht werden können, und dieses ist ja nur bei der Formel I der Fall.

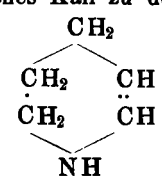
Zieht man es aber vor, das Dipiperideïn mit den fetten Diaminen zu vergleichen, so ergiebt sich hier mit ziemlicher Sicherheit, dass die beiden Stickstoffatome mit benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind, wie dieses im Aethylendiamin der Fall ist, denn nur das Additionsproduct dieser letzteren Base mit Phenylsenföl erleidet beim Schmelzen Zersetzung unter Abspaltung von Thiocarbanilid, während das analoge Derivat des Trimethylendiamins unverändert geschmolzen werden kann. Die Additionsproducte von einem Molekül Phenylsenföl an Aethylendiamin und Trimethylendiamin sind allerdings bisher nicht dargestellt worden, es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass dieselben sich wie die Diadditionsproducte verhalten werden, wie dieses auch bei aromatischen Diaminen der Fall ist.

Wir haben selbstverständlich versucht, das Additionsproduct von zwei Molekülen Phenylsenföl an Dipiperideïn darzustellen, um dessen Verhalten mit dem analogen Derivat aus Aethylendiamin zu vergleichen, haben aber den reinen Körper nicht isoliren können und zwar wohl aus dem Grunde, weil er sich einerseits schwierig bildet und andererseits leicht zersetzt. So kann man den oben beschriebenen Harnstoff aus gleichen Molekülen Dipiperideïn und Phenylsenföl im siedenden Wasserbade in überschüssigem Phenylsenföl auflösen, ohne dass eine Reaction erfolgt: die Substanz krystallisirt beim Erkalten unverändert aus. Bei höherer Temperatur erfolgt allerdings eine Einwirkung, wie man an dem Braunwerden der Reactionsmasse und an dem Verschwinden der Krystallisationsfähigkeit erkennt, es gelang indessen nicht, aus dem Gemisch irgend einen anderen charakterisirten Körper zu gewinnen als Thiocarbanilid. Allein das Auftreten dieser Substanz macht es wahrscheinlich, dass die Bildung des vergeblich gesuchten Harnstoffes vorausgegangen ist, welcher sich dann folgendermaassen zersetzt haben würde:

$$C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup N\left|\begin{matrix}CSNHC_6H_5\\ CS\,NHC_6H_5\end{matrix}\right.\\ \diagdown N\end{matrix} = CS(NHC_6H_5)_2 + C_{10}H_{16}\begin{matrix}\diagup N\diagdown\\ \diagdown N\diagup\end{matrix}CS.$$

Dieses Verhalten würde sich ganz dem des Aethylendiamins anschliessen, auch insofern, als es auch bei diesem nicht gelang, das neben dem Thiocarbanilid vermuthete Spaltungsstück rein darzustellen.

Aus diesen Gründen scheint uns die Wahl zwischen den oben aufgestellten Formeln für das Dipiperideïn auf die erste fallen zu müssen, und daraus ergiebt sich auch, dass die Zersetzung des Chlorpiperidins durch alkoholisches Kali zu dem secundären Diperideïn:



führt, welches aber nur im Dampfzustande bestehen kann.

In einer einfachen Abspaltung von Salzsäure besteht die Reaction also offenbar nicht; berücksichtigt man aber, dass das Chlorpiperidin stark wasserstoffentziehend wirkt, wie sich aus dem Verhalten gegen Salzsäure ergiebt [1]):

$$C_5H_{10}NCl + 2HCl = C_5H_{10}NH.HCl + Cl_2,$$

und erinnert man sich, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chlorpiperidin etwas Piperidin zurückgebildet wird, so kommt man der Wirklichkeit vielleicht nahe, wenn man annimmt, dass zuerst ein Molekül des Chlorpiperidins einem anderen Wasserstoff entzieht:

$$2C_5H_{10}NCl = C_5H_{10}NH.HCl + C_5H_8NCl$$

unter Bildung von Piperidinchlorhydrat und dem hypothetischen Chlorpiperideïn und dass letzteres hierauf aus einem dritten Molekül Chlorpiperidin Wasserstoff fortnimmt unter Erzeugung von Piperideïnchlorhydrat und einem neuen Molekül Chlorpiperideïn:

$$C_5H_8NCl + C_5H_{10}NCl = C_5H_8NH.HCl + C_5H_8NCl$$

u. s. w. Nachdem sich also erst ein Molekül Piperidin gebildet hätte, wäre die Möglichkeit der Entstehung von beliebig vielen Molekülen Piperideïn durch einen continuirlichen Process gegeben.

Dass unsere Reaction allgemeinerer Art ist, ergiebt sich aus ihrer Anwendbarkeit auf das Coniin; die Methode soll daher noch an mehreren Homologen des Piperidins geprüft werden. So weit die Erfahrungen bis jetzt reichen, scheint das geschilderte Verfahren der Wasserstoffentziehung aus Piperidinen der Behandlung mit Brom in alkalischer Lösung in mancher Hinsicht vorzuziehen zu sein; namentlich insofern, als es reinere, von Isomeren und anderen Verbindungen freie (was ja allerdings unter Umständen auch unerwünscht sein kann) Piperideïne liefert; wenigstens ergab sich dieses bei der nach beiden Methoden ausgeführten Darstellung des γ-Coniceïns.

Wir haben übrigens noch die

Einwirkung von Bromkalk auf Piperidin

einer kurzen Untersuchung unterworfen und hierbei einen dem Chlorpiperidin ganz ähnlichen gebromten Körper erhalten.

Wir setzten zu 300 g mit Wasser angerührten Kalkhydrats unter Umschütteln 130 g Brom und liessen zu diesem in einer Retorte befindlichen Gemisch langsam eine Lösung von Piperidin in Wasser hinzufliessen, während gleichzeitig ein Dampfstrom durch die Retorte geleitet wurde. In der Vorlage sammelte sich unter dem Wasser ein gelbliches Oel an, welches von ersterem getrennt, durch wiederholtes Waschen mit Wasser von etwas Piperidin befreit und schliess-

[1]) Diese Berichte XXI, 1924.

lich mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Zersetzung dieses zweifellos als Brompiperidin, $C_5H_{10}NBr$ anzusehenden und schon von Hofmann aus Piperidin, Brom und Kalilauge gewonnenen Körpers verläuft schneller als die des analogen Chlorderivates, jedoch im im gleichen Sinne: es scheiden sich reichliche Mengen von farblosen Nadeln aus, die wir durch Abpressen von einer braunen Mutterlauge befreiten und zur Reinigung aus Aetheralkohol umkrystallisirten. Der Schmelzpunkt lag bei 234°; ebenda schmilzt auch das aus Piperidin und Bromwasserstoffsäure dargestellte Piperidinbromhydrat. Uebrigens war die Ausbeute an gebromtem Producte erheblich schlechter als an Chlorpiperidin.

Eine Quantität des durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigten Brompiperidins haben wir mit alkoholischem Kali in der Hitze zerlegt, sodann nach dem Verschwinden des intensiven Geruches den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Wasser versetzt. Hierbei schied sich ein Oel ab, welches ganz den Geruch des Dipiperideïns besass und nach dem Aufnehmen mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels allmählich Krystalle absetzte, welche von denen des Dipiperideïns nicht unterschieden werden konnten. Der nicht erstarrte Theil gab übrigens mit Sublimat nur einen relativ schwachen Niederschlag, so dass neben dem Dipiperideïn vielleicht noch andere Basen entstanden waren. Doch wollen diese vorläufigen Versuche, die nicht mehr in den Rahmen der vorliegenden Arbeit gehören, nicht als maassgebende betrachtet sein.

---

259. Eug. Lellmann und R. Schwaderer: Ueber einige Derivate des Piperideïns und des Dipiperideïns.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Nachstehenden soll das Verhalten des in der vorigen Abhandlung beschriebenen Dipiperideïns gegen einige Reagentien geschildert werden.

Verhalten des Dipiperideïns gegen Salzsäure.

Dampft man eine schwach salzsaure Lösung des Dipiperideïns auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt eine bräunlichgelbe, unkrystallinische Masse, die beim Verweilen an der Luft Wasser an-