

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 befreien 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 Dipiperideins besass und nach dem Aufnehmen mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels allmählich Krystalle absetzte, welche von denen des Dipiperideins nicht unterschieden werden konnten. Der nicht erstarrte Theil gab übrigens mit Sublimat nur einen relativ schwachen Niederschlag, so dass neben dem Dipiperidein 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 Piperideins und des Dipiperideins.

[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 Dipiperideins gegen einige Reagentien geschildert werden.

Verhalten des Dipiperideins gegen Salzsäure.

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

zieht und zerfließt; lässt man aber eine solche Lösung, statt sie einzudampfen, über Schwefelsäure und Kalk stehen, so wachsen nach mehreren Tagen vom Rande des Gefäßes aus farblose Krystalle in die stark concentrirte Flüssigkeit hinein und erfüllen dieselbe allmählich ganz. Den Krystallbrei haben wir auf einem Thonteller getrocknet, die resultirenden zarten Blättchen, welche leidlich luftbeständig sind, über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrt und analysirt:

I. 0.3334 g gaben 0.3462 g Chlorsilber.

II. 0.3156 g gaben 0.3302 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{10}H_{18}N_2(HCl)_2 + 2H_2O$		I.	II.
Cl	25.78	25.67	25.87 pCt.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes haben wir eine über Phosphorsäureanhydrid getrocknete Probe erhitzt. Bis gegen 70° änderte das Salz sein Aussehen nicht; von da an sinterte es etwas zusammen und wurde gelblich, doch erst bei 120° wurde der von der Theorie verlangte Gewichtsverlust erreicht:

0.5256 g verloren 0.0690 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_{18}N_2(HCl)_2 + 2H_2O$		
H_2O	13.09	13.12 pCt.

Die mit der entwässerten Substanz ausgeführte Chlorbestimmung wies darauf hin, dass auch geringe Mengen Salzsäure entwichen waren:

0.4562 g lieferten 0.5337 g Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_{18}N_2(HCl)_2$		
Cl	29.66	28.90 pCt.

Das wasserhaltige Salz schmilzt bei sehr vorsichtigem Erwärmen bei 150° ; erhitzt man schnell, so erfolgt die Verflüssigung schon gegen 80° .

Aus der unten beschriebenen Reduction des Dipiperideins zu Piperidin in sanrer Lösung sind wir geneigt zu folgern, dass in dem beschriebenen Salze nicht das Dipiperideindichlorhydrat, sondern viel mehr das Piperideinchlorhydrat, $C_5H_9N \cdot HCl + H_2O$, vorliegt, und haben, um für unsere Ansicht noch eine Stütze zu gewinnen, das Salz der Raoult'schen Molekulargewichtsbestimmung unterworfen, obwohl man allerdings über die Berechtigung der Methode in diesem Falle im Zweifel sein könnte.

Wir wandten an 0.9971 g des wasserhaltigen Salzes und 100.00 g Eisessig und beobachteten sofort nach erfolgter Auflösung die De-

pression 0.25° . Hieraus berechnet sich das Molecülgewicht 155, während die Formel $C_5H_9N \cdot HCl + H_2O$ 137.5 verlangt.

Die Depression blieb indessen nicht constant: nach zwei Stunden betrug dieselbe 0.36 und nach drei gar 0.40; bei weiterem Stehen wurde sie noch grösser. Man kann diese Erscheinungen vielleicht so deuten, dass bei der ersten Beobachtung der Depression in der That das Molekül $C_5H_9N \cdot HCl \cdot H_2O$ noch unverändert war, während durch längere Einwirkung des Eisessigs allmählich Wasser abgehalten wurde.

Wir legen, wie gesagt, keinen grossen Werth auf diese Beobachtungen, doch spricht für unsere Annahme ausser der Reduction zu Piperidin in saurer Lösung noch der Umstand, dass auch, wie unten angegeben ist, das Di-(*p*-nitrobenzylpiperidein) beim Auflösen in Salzsäure in *p*-Nitrobenzylpiperidein gespalten wird. Versetzt man eine Lösung des Chlorhydrats mit Alkali, so scheidet sich, wie nicht anders erwartet werden konnte, wieder Dipiperidein ab.

Lässt man eine Lösung der Base in einer molecularen Menge verdünnter Salzsäure über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt das Dipiperideinmonochlorhydrat als gelbe, amorphe, äusserst hygroskopische Masse, welche vorläufig nicht näher untersucht wurde.

Verhalten des Dipiperideins gegen Essigsäureanhydrid.

Da das Dipiperidein zu der Gruppe der Diimidbasen gehört, so müssen in demselben zwei durch Alkyl- und Säurereste vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sein; unsere darauf bezüglichen Versuche bestätigten diese Erwartungen.

Wir erhitzen 5 g Dipiperidein mit 9 g Acetanhydrid eine halbe Stunde lang unter Rücklauf gelinde auf freiem Feuer und unterwarfen dann die braunrothe Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Zuerst gingen Essigsäure und Acetanhydrid über, und dann folgte eine grössere Quantität zwischen $200 - 230^{\circ}$, aus welcher sich mühelos ein fast farbloses, constant siedendes Product vom Siedepunkt $219 - 220^{\circ}$ isoliren liess. Dass übrigens die Acetylirung nicht ohne unerwünschte Nebenreactionen verlaufen war, ergab das Zurückbleiben eines harzigen, dunkelbraunen, sehr hoch siedenden Rückstandes im Siedegefäss.

Ein besseres Resultat erzielten wir nach folgendem Verfahren: 7.6 g Dipiperidein wurden unter Kühlung allmählich mit 14 g Essigsäureanhydrid versetzt und sodann einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann haben wir mit Wasser verdünnt, mit fester Soda eben bis zum Eintritt der alkalischen Reaction versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche und dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand fractionirt und hierbei neben geringem Vor- und Nachlauf eine Hauptfraction $218 - 221^{\circ}$ gewonnen, welche bei nochmaligem Destilliren fast

ganz von 219.5 — 220.5° übergang. Eine Verbrennung gab Werthe, welche für ein Diacetyldipiperidein stimmen.

0.2168 g ergaben 0.5355 g Kohlendioxyd und 0.1811 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{22}O_2N_2$	Gefunden
C. 67.16	67.36 pCt.
H 8.81	9.30 »

Das specifische Gewicht der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser eingeschlossen, leicht löslichen Flüssigkeit war bei 16.5° 1.0531, verglichen mit Wasser von 4°.

Der Siedepunkt der Substanz, welcher zu 220° angenommen werden kann, sprach gegen die Molecularformel $C_{14}H_{22}O_2N_2$ und mehr für die Hälfte derselben $C_7H_{11}ON$, zumal wenn man berücksichtigt, dass das nur um 2 Wasserstoffe reichere Acetylpiperidin bei 224° siedet. Man durfte unter diesen Umständen auf den Ausfall einer Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmung gespannt sein:

Angewandte Substanz	1.0014 g
Gewicht des Eisessigs	100.00 g
Depression	0.30°

Aus diesen Zahlen ergibt sich das Moleculargewicht 130.2, während sich für $C_7H_{11}ON$ 126 berechnet. Hiernach kann es wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass die vorliegende Verbindung Acetylpiperidein, $C_5H_8NCOCH_3$ ist, und dass somit die Einführung der Acetgruppe dem Piperidein die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, nimmt.

Da das Acetylpiperidein fast ganz den Geruch des Acetylpiperidins besitzt, und weil die Siedepunkte beider Substanzen nicht sehr differiren, so glaubten wir vor Ausführung der Elementaranalyse, letztere Verbindung unter Händen zu haben, und führten zur Entscheidung eine Verseifung der fraglichen Substanz aus. Diese gelang am Besten durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler. Das resultirende Gemisch haben wir mit etwas Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, den Rückstand mit Natronlauge übersättigt und sodann mit Aether extrahirt; dieser hinterliess nach dem Verdunsten eine dickflüssige Base, welche dem Geruche und dem übrigen Verhalten nach vom Dipiperidein nicht unterschieden werden konnte. Es treten also die durch Verseifung des Acetylpiperideins entstehenden Piperideinmoleküle wieder zu Dipiperidein zusammen.

Verhalten des Dipiperideins gegen *p*-Nitrobenzylchlorid.

Nachdem sich die interessante Thatsache ergeben hatte, dass durch den Eintritt der Acetylgruppe in die Imidogruppen des Dipiperideins das Doppelmolekül gespalten wird, schien es wünschenswerth zu sein, auch die Einführung von Alkylresten zu studiren.

Wir wählten zu diesem Zwecke das *p*-Nitrobenzylchlorid, da dieses vermöge seines hohen Moleculargewichtes ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, krystallisirbares Product erhoffen liess, und in dieser Annahme haben wir uns nicht getäuscht.

Die Einführung des *p*-Nitrobenzylrestes in unsere Base ist eine nicht ganz einfache Operation, und wir haben eine grössere Anzahl von Versuchen mit unbefriedigenden Resultaten gemacht, ehe wir zu dem folgenden durchaus zufriedenstellenden Verfahren gelangten.

Wir haben 2 g der Basis und 4.2 g *p*-Nitrobenzylchlorid in Benzol gelöst und mit einer Lösung von 2.6 g Soda in Wasser unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erhitzt und zwar so lange, bis der aus einem Tropfen der Benzollösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit Salzsäure und Platinchlorid entstehende Niederschlag nicht mehr an Menge zuzunehmen schien; dieser Zeitpunkt wurde in der Regel nach ungefähr achtstündigem Digeriren erreicht. Sodann trennte man die beiden Flüssigkeiten und extrahirte die Benzollösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure. Die so gewonnene saure Flüssigkeit liess mit Ammoniak einen gelben flockigen Niederschlag fallen, welcher nach dem Abfiltriren zur Reinigung mit sehr verdünnter Essigsäure verrieben und wieder filtrirt wurde. Eine Probe des Rückstandes, in verdünnter Salzsäure gelöst, gab mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher 23.31 pCt. Platin enthielt, während das Platinat des Di-*p*-(nitrobenzylpiperideins) $(C_5H_8NCH_2C_6H_4NO_2)_2(HCl)_2PtCl_4$ 23.03 pCt. Platin verlangt. Andererseits ergab die essigsäure Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid einen Niederschlag mit 24.56 pCt. Platin, also wahrscheinlich mit einem Gehalt von *p*-Nitrobenzylpiperidein, dessen grössere Löslichkeit in Essigsäure nicht befremden wird.

Beim Umkrystallisiren der mit Essigsäure gewaschenen Base aus siedendem Alkohol erhielten wir glänzende rubinrothe Nadeln vom glatten Schmelzpunkt 120.5°, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0.2349 g lieferten 0.5711 g Kohlendioxyd und 0.1365 g Wasser.

Ber. f. $(C_5H_8NCH_2C_6H_4NO_2)_2$	Gefunden
C 66.01	66.30 pCt.
H 6.47	6.42 »

Das Moleculargewicht der Verbindung wurde nach Raoult in Benzollösung ermittelt:

Angewandte Substanz	0.9908 g
Gewicht des Benzols	100.00 g
Depression	0.11°.

Hieraus ergibt sich das Moleculargewicht 441, während sich für das Di-*(p*-nitrobenzylpiperidein), $(C_5H_8NCH_2C_6H_4NO_2)_2$ die Zahl 436 berechnet.

Es ist also möglich, in das Dipiperidein zwei *p*-Nitrobenzylreste einzuführen, ohne dass das Molekül wie bei der Acetylierung zerfiel; andererseits ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen, dass auch das Halbmolekül *p*-Nitrobenzylpiperidein zu existiren vermag.

Löst man das krystallisirte Di-(*p*-nitrobenzylpiperidein) in verdünnter Salzsäure und fällt wieder durch Ammoniak aus, so erhält man einen Niederschlag, dessen hellgelbe Farbe sich von der dunkelrothen des Ausgangsproductes auffällig abhebt. Bringt man diese Substanz nach dem Trocknen in ein Capillarröhrchen und erwärmt dasselbe langsam, so beobachtet man gegen 35—40° ein Zusammenfließen zu einer durchsichtigen rothen Masse. Beim Steigern der Temperatur zeigt sich nun ein allmähliches Undurchsichtigwerden der Substanz, welches wohl zweifellos mit Erstarrung verbunden ist, und sodann bei 120° ein erneutes Schmelzen. Berücksichtigt man nun noch den Umstand, dass das *p*-Nitrobenzylpiperidin bei 34° schmilzt¹⁾, so wird man nicht fehlgehen, wenn man die bei 35—40° schmelzende Substanz als das um 2 H ärmere *p*-Nitrobenzylpiperidein ansieht, welches bei steigender Temperatur sich zum Doppelmolekül polymerisirt. Man wird annehmen müssen, dass sich schon beim Auflösen des Di-(*p*-nitrobenzylpiperideins) in Salzsäure diese Spaltung vollzieht.

Die Polymerisation des *p*-Nitrobenzylpiperideins tritt so leicht ein, dass sich dasselbe nicht lange aufbewahren lässt: bisweilen beobachtet man schon kurz nach dem Ausfällen, dass der noch suspendirte flockige, gelbe Niederschlag unter Annahme einer etwas dunkleren Farbe sein Volumen verringert und körnig wird; dieses Product schmilzt in der Regel nur zum Theil bei 35—40°. In anderen Fällen erfolgt die Veränderung bei mehrtägigem Liegen der trocken gewordenen Substanz unter Farbenwechsel; fast augenblicklich kann man die Polymerisation aber hervorrufen, wenn man das *p*-Nitrobenzylpiperidein mit wenig Aether übergießt; hierbei ist der Farbenwechsel ein sehr auffallender. Wir erhielten den Eindruck, als wenn der Aether das *p*-Nitrobenzylpiperidein schrittweise löse und dann sogleich als Doppelmolekül wieder abscheide.

Verhalten des Dipiperideins gegen Schwefelkohlenstoff.

Dipiperidein löst sich in Schwefelkohlenstoff leicht auf, und die Lösung scheidet bei genügender Concentration sehr bald eine körnig krystallinische Masse ab, welche aus der Vereinigung beider Agentien besteht. Behufs Reindarstellung dieses Additionsproductes wurde folgendermassen verfahren: Wir lösten die Base in viel Kohlendisulfid und erhitzen gelinde am Rückflusskühler; sodann wurde absoluter

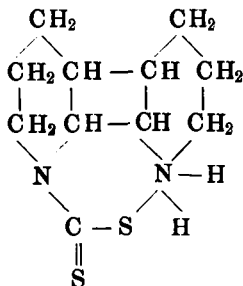
¹⁾ Wie Herr Pekrun im hiesigen Institute fand.

Alkohol zugegeben und der Schwefelkohlenstoff im Wasserbade verjagt; währenddem regulirte man die Alkoholmenge durch erneuten Zusatz so, dass Alles in Lösung blieb. Nachdem aller Schwefelkohlenstoff entfernt war, gab man noch etwas wässrigen Alkohol hinzu und liess nun langsam erkalten. Wir erhielten so schwach gelbgefärbte Nadeln, welche nach dem Waschen mit etwas Alkohol den von der Theorie verlangten Schwefelgehalt besaßen:

0.1680 g lieferten 0.3264 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{18}N_2 \cdot CS_2$	Gefunden
S 26.48	26.71 pCt.

Die Substanz löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und bildet mit letzterem eine leicht verwitternde, gut krystallisierende Doppelverbindung; das Schmelzen erfolgt bei 150° unter Gasentwicklung. Beim Erhitzen mit Alkalien erfolgt Rückbildung von Dipiperidein, hingegen wird die Substanz von verdünnter kalter Salzsäure nicht angegriffen und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem sehr ähnlich zusammengesetzten Additionsproduct von Piperidin und Schwefelkohlenstoff $C_5H_{10}NCSSH \cdot NHC_5H_{10}$, welches der Einwirkung verdünnter Säuren nicht widersteht. Diesen Unterschied wird man wohl am Besten so deuten, dass im Reactionsproduct aus Kohlendisulfid und Dipiperidein keine Trennung der beiden Ringe stattgefunden hat, dass also nicht ein Derivat des Piperideins, sondern des Dipiperideins vorliegt:



Reduction des Dipiperideins.

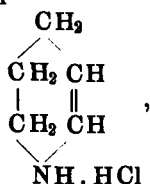
Es musste von besonderem Interesse sein, das Dipiperidein in Bezug auf sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff zu untersuchen, und so haben wir die Substanz sowohl mit Zinn und Salzsäure wie mit Natriumamalgam und Wasser behandelt.

Oben wurde bereits darauf hingewiesen, dass man das durch Einwirkung von Salzsäure auf Dipiperidein entstehende Salz wahrscheinlich als ein Derivat des Piperideins und nicht des Dipiperideins auffassen müsse, und diese Ansicht erhält noch eine Stütze durch die Leichtigkeit, mit welcher unsere Base durch Zinn und Salzsäure Wasserstoff aufnimmt. Wir behandelten 2 g Dipiperidein einen Tag

lang in der Wärme mit concentrirter Salzsäure und Zinn, so dass fortwährend lebhaft Wasserstoff entwickelt wurde, und liessen dann erkalten. Aus der Flüssigkeit schied sich über Nacht ein gut krystallisiertes Zinndoppelsalz ab, welches wir abfiltrirten und in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff entzintten. Beim Eindampfen des Filtrates vom Schwefelzinn hinterblieb eine weisse, luftbeständige Krystallmasse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aetheralkohol in schönen Nadeln gewonnen wurde, die sich durch dem Schmelzpunkt 241° und ihre übrigen Eigenschaften zweifellos als Piperidinchlorhydrat charakterisirten. Zum Ueberfluss wurde das Piperidin daraus abgeschieden und noch durch das bei $150-151^{\circ}$ schmelzende Pikrat identificirt. Die über den oben erwähnten Krystallen stehende zinnhaltige Flüssigkeit lieferte ebenfalls etwas Piperidin; unangegriffenes Dipiperidein wurde nicht aufgefunden.

Behufs Ausführung der Reduction mit Natriumamalgam haben wir die Base (3 g) in einer Lösung von annähernd gleichen Volumina Alkohol und Wasser mit dem Amalgam 4—5 Tage bei Zimmertemperatur behandelt und das überschüssige Alkali von Zeit zu Zeit mit Essigsäure zum grössten Theile neutralisirt. Sodann wurde der Alkohol abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure versetzt und zur Trockene gebracht. Hierbei blieb Piperidinchlorhydrat zurück, doch war die Menge desselben gering. Dafür schied die vom Alkohol befreite alkalische Reductionsflüssigkeit wenigstens $\frac{2}{3}$ der angewandten Base unverändert wieder aus.

Es hatte also hier ein Reductionsmittel, welches für gewöhnlich als ein sehr starkes angesehen wird, bei längerer Einwirkungsdauer einen geringeren Effect erzielt, als ein schwächeres bei kürzer dauerndem Digeriren. Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, dass es sich hier nicht um eine und dieselbe Reaction gehandelt habe. Berücksichtigt man noch, dass die Ueberführung der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome in die einfache durch Aufnahme von Wasserstoff nach den bisherigen Erfahrungen sich leichter bewirken lässt, als die völlige Trennung einfach gebundener Kohlenstoffatome von einander, so drängt sich die Annahme auf, dass bei der Reduction des Dipiperideins in saurer Lösung das erstere stattgefunden habe, dass also mit anderen Worten Piperideinchlorhydrat,



und nicht Dipiperideindichlorhydrat zu salzsaurem Piperidin reducirt worden ist.

Die Sprengung des Ringes $\begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \end{array}$ an zwei Stellen bei der

Reduction des Dipiperideïns mit Natriumamalgam bleibt eine allerdings merkwürdige, aber nicht anzuzweifelnde Reaction.

Oxydation des Dipiperideïns.

Da sich durch die Einwirkung von Sublimat auf das Dipiperideïn ergeben hatte, dass letzteres der Oxydation ziemlich leicht zugänglich war, so haben wir mit Silberacetat und Silbernitrat, welche beide durch die Base unter Abscheidung von Silber reducirt werden, einige quantitative Versuche angestellt, um die Menge des in Reaction tretenden Sauerstoffs kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke erhitzen wir eine wässrige Lösung von 0.3423 g Dipiperideïn mit einer solchen von 3.4931 g Silbernitrat zuerst im Wasserbade gelinde und dann noch fünf Stunden auf freiem Feuer; die Reaction machte sich alsbald durch das Auftreten eines Silberspiegels und durch Abscheidung von Metall in Pulverform bemerkbar. Wir erhielten 0.4448 g Silber, und daraus ergibt sich, dass auf die Base 9.63 Gewichtsprocente Sauerstoff eingewirkt hatten, während sich für das Verhältniss $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2 : \text{O}$ 9.64 pCt. berechnen. Ein zweiter Versuch ergab 10.11 pCt. Sauerstoff.

Bei der Verwendung von Silberacetat schied sich die doppelte Menge Silber ab, wie folgende Zahlen zeigen:

0.8912 g Dipiperideïn gaben beim Kochen mit 6.650 g essigsauerm Silber 2.3583 g Metall.

Hieraus folgt, dass 19.61 Gewichtsprocente Sauerstoff auf die Base eingewirkt hatten, während sich für das Verhältniss $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2 : \text{O}_2$ berechnet die Zahl 19.28.

Ob in diesem Falle die Oxydation der Base wirklich weiter vorgeritten war als bei der Verwendung von Silbernitrat, lässt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, da die in Freiheit gesetzte Salpetersäure möglicherweise noch eingewirkt haben könnte. Die vom Silber abfiltrirte Flüssigkeit war in beiden Fällen dunkelbraun gefärbt und hat uns bisher nichts Charakterisirtes geliefert.

Auf eine Oxydation kommt offenbar auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf unsere Base hinaus, denn wir haben, als eine schwefelsaure Lösung des Dipiperideïns mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit versetzt wurde, in dem entweichenden Gasgemenge Stickoxyd nachweisen können; ein Nitrosamin scheint nicht gebildet zu werden.