

Dieses Indamin unterscheidet sich von dem oben erwähnten dadurch, dass es sich aus Wasser ohne bemerkenswerthe Aenderung unkrystallisiren lässt, so dass es den Anschein hat, als sei durch Einführung der Methylgruppe das Vermögen, sich intramolecular zu reduciren, abgeschwächt worden, doch soll in dieser Angelegenheit noch nicht das letzte Wort gesprochen sein. Es sei noch bemerkt, dass die Verbindung, wenn man sie ganz so behandelt wie das homologue Indamin, ebenfalls blaue Farbstoffe liefert.

202. Eug. Lellmann und M. Büttner: Ueber einige Piperidinbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Wie der Eine ¹⁾ von uns unlängst der Gesellschaft mitgetheilt hat, lässt sich das mit dem aromatischen Kerne verbundene Halogen, welches bei Abwesenheit von Nitrogruppen in der Ortho- oder Parastellung der Einwirkung der bisher angewandten Stickstoffbasen widerstanden hatte, ohne Schwierigkeit eliminiren, wenn Piperidin bei höherer Temperatur auf dasselbe einwirkt; so entsteht beispielsweise aus Brombenzol und dieser Base bei 250° das tertiäre Phenylpiperidin, welches nebst einer Anzahl von Derivaten schon eingehend untersucht worden ist ²⁾.

Es war nun nicht ohne Interesse, die Anwendbarkeit dieser Reaction zu prüfen, indem man einmal anstatt Brombenzol andere halogenisirte Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und für Piperidin dessen Homologe in Anwendung brachte, und so sollen die darauf bezüglichen Versuche in den nachstehenden Zeilen beschrieben werden.

Tertiäres α -Naphtylpiperidin, $C_{10}H_7NC_5H_{10}$.

Erhitzt man α -Bromnaphtalin mit Piperidin im Verhältniss von 3:2 Molekülen im Rohr auf 250—260° während einer Dauer von zehn Stunden, so findet man nach dem Erkalten den Rohrinhalt fast ganz zu einem Krystallbrei erstarrt. Man versetzt das Product mit Salzsäure und entfernt das überschüssige Bromnaphtalin durch Aus-

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XX, 680.

²⁾ Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2279, 2281, 2287.

schütteln mit Aether. Giebt man jetzt zu der wässrigen Flüssigkeit Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so lässt sich das abgeschiedene Naphtylpiperidin mit Aether aufnehmen und in dieser Lösung mit Potasche entwässern. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit, welche zuerst durch Erhitzen auf 130° im Luftbade vom beigemengten Piperidin befreit und dann unter einem Druck von 5—10 mm destillirt wird. Während das Thermometer 185—190° zeigt, sammelt sich in der Vorlage ein gelbes, sehr dickflüssiges Oel von schwach fäcalem Geruche an, welches wir nicht zum Erstarren bringen konnten; dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Base lässt sich nicht unverändert aufbewahren; nach kurzer Zeit wird sie braun und nimmt blaue Fluorescenz an. Ebenso wie beim Phenylpiperidin ergaben die Analysen stets einen um 1—2 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt; die beste derselben sei hier angeführt:

0.1895 g lieferten 0.5828 g Kohlendioxyd und 0.1470 g Wasser.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ N	Gefunden
C	85.27	83.97 pCt.
H	8.07	8.62 »

Sehr wahrscheinlich haften diesen Basen kleine Mengen Wasser hartnäckig an.

Das in derben, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirende Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser. Eine Lösung des Salzes lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein schwer lösliches Platinsalz fallen von der Zusammensetzung:



I. 0.2365 g dieses Salzes ergaben 0.0531 g Platin.

II. 0.2183 g » » » 0.0495 g »

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	22.45	22.45	22.68 pCt.

Eine Wasserbestimmung erwies sich als nicht wohl ausführbar, da das Salz beim Erwärmen Zersetzung erleidet.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt Sublimatlösung ein weisses, öliges, an den Gefässwänden sich als zähe Masse ansetzendes Doppelsalz; Zinkchlorid giebt einen ähnlichen Niederschlag, Goldchlorid eine helle voluminöse Fällung. Kaliumbichromat, welches mit salzsaurem Phenylpiperidin einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, wirkt verharzend ein.

Tertiäres β -Naphtylpiperidin, C₁₀H₇NC₅H₁₀.

Behandelt man das β -Bromnaphtalin in derselben Weise wie die α -Isomere mit Piperidin, so sind auch die Erscheinungen ganz ähnliche. Wir versetzten den Röhreninhalt mit Salzsäure, filtrirten vom

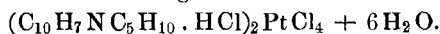
unangegriffenen Bromnaphthalin ab und fällten aus dem Filtrat die Base durch Natronlauge in Form eines gelblichen Oeles, welches mit Aether aufgenommen wurde, aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb neben etwas Oel eine undeutlich krystallinische Masse, die erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin in kleinen, warzenförmig vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 57—58° gewonnen werden konnte.

Die so gereinigte Base ist farblos, färbt sich indessen beim Aufbewahren grau; sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

0.1710 g der Base lieferten 0.5324 g Kohlendioxyd und 0.1263 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N$		Gefunden
C	85.27	84.90 pCt.
H	8.07	8.20 »

Löst man die Base in concentrirter Salzsäure und lässt über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt das salzsaure Salz anfangs ölig, nach einiger Zeit aber krystallinisch erstarrend. Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag des Platindoppelsalzes von folgender Zusammensetzung:



I. 0.2019 g ergaben 0.0418 g Platin.

II. 0.1866 g » 0.0382 g »

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	20.73	20.70	20.47 pCt.

Eine Wasserbestimmung liess sich wegen des zersetzenden Einflusses der Wärme auf dieses Salz nicht ausführen.

Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Goldchlorid einen flockigen, gelben, mit Zinkchlorid einen weissen, sich bald zu einer zähen Masse zusammenballenden Niederschlag; einen ähnlichen erzeugt Quecksilberchlorid. Kaliumbichromat wirkt auch hier verharzend.

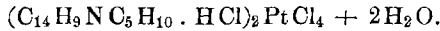
Tertiäres Anthracylpiperidin, $C_{14}H_{19}NC_5H_{10}$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung haben wir Bromanthracen mit dem erforderlichen Piperidin im Rohr auf 250—260° erhitzt, den krystallinischen Inhalt des Rohres mit concentrirter Salzsäure aufgenommen, vom unangegriffenen Bromanthracen abfiltrirt und dann mit Natronhydrat die Base als gelblichen Niederschlag gefällt. Dieselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Nadeln; ein anhaftendes Oel wurde durch Pressen auf Thontellern möglichst entfernt.

Man muss die salzsaure Lösung der Base schnell mit Alkali fällen, da nach kurzem Stehen an der Luft sich die Lösung trübt und bald ein brauner Niederschlag ausgeschieden wird, in welchen sich nach und nach die Base verwandelt. Dieser Niederschlag wurde

durch seinen Schmelzpunkt und durch das Eintreten der von Claus angegebenen Reaction als aus Anthrachinon bestehend erkannt. Die aus Aether gewonnenen Krystalle des Anthracylpiperidins waren nur zum Theil in Salzsäure löslich, ein Zeichen, dass sich auch die Base schnell an der Luft oxydirt. Eine Elementaranalyse war infolge dessen nicht ausführbar.

Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid einen gelben, an der Luft sich roth färbenden Niederschlag von der Formel:



0.1474 g des Platinats verloren bei 90° 0.0051 g Wasser und lieferten 0.0302 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.72	3.53 pCt.
Pt	20.13	20.48 »

Goldchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base einen orangefarbenen, flockigen Niederschlag; Zinkchlorid und Quecksilberchlorid liefern gelbliche, an den Gefässwänden haftende Fällungen.

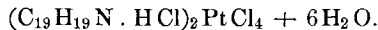
Tertiäres Phenanthrylpiperidin, C₁₄H₉NC₅H₁₀.

Wir erhitzen 9 g Bromphenanthren und 2 g Piperidin im Rohr 10 Stunden lang auf 250—260°, behandelten das Reactionsproduct mit Salzsäure, filtrirten vom unangegriffenen Bromphenanthren ab und fällten aus dem Filtrat die neue Base in der Form eines bald erstarrenden Oeles aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether wurde die Verbindung schliesslich in zu Warzen vereinigten Krystallen vom Schmelzpunkt 113° gewonnen.

0.2395 g ergaben 0.7594 g Kohlendioxyd und 0.1645 g Wasser.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₃ N	Gefunden
C	87.32	87.47 pCt.
H	7.30	7.64 »

Das schwer in Wasser lösliche Platinat entspricht der Formel:



0.1816 g verloren bei 90—100° 0.0192 g Wasser und lieferten 0.0350 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	10.39	10.56 pCt.
Pt	18.72	18.72 »

Es enthalten mithin die α -Naphtyl- und Anthracylplatinate ebenso wie das Platinat des Phenylpiperidins je 2 Moleküle Wasser, während die Platindoppelsalze des β -Naphtyl- und Phenanthrylpiperidins je 6 Moleküle Wasser binden.

Goldchlorid erzeugt in der Lösung des salzsauren Phenanthrylpiperidins eine gelbe flockige Fällung, Quecksilber- und Zinkchlorid geben gelbliche, an den Gefässwänden anhaftende Niederschläge.

p-Nitro- α -naphthylpiperidin, $\text{NO}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NC}_5\text{H}_{10}$.

Da das Piperidin gegen *p*-Chlornitrobenzol eine grosse Reaktionsfähigkeit bekundet, so entstand der Wunsch, auch in der Naphtalinreihe einen ähnlichen Versuch anzustellen; wir liessen daher 1.4-Bromnitronaphtalin auf Piperidin wirken.

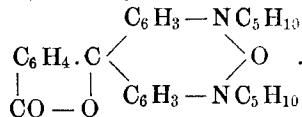
Bringt man diese Körper zusammen, so entsteht sofort unter Erwärmung eine blutrothe Färbung, und man erhält, nachdem das Gemisch einige Stunden im Luftbade auf den Siedepunkt des Piperidins erhitzt war, beim Erkalten einen festen Krystallkuchen. Dieser wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen, das Gelöste vom unangegriffenen Bromnitronaphtalin getrennt und die Base durch Alkalien abgeschieden; man nahm dieselbe mit Aether auf und krystallisirte aus heissem Alkohol um, aus welchem die neue Verbindung in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 77° sich abscheidet.

0.2152 g lieferten 0.5569 g Kohlendioxyd und 0.1206 g Wasser.

Ber. für $\text{NO}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NC}_5\text{H}_{10}$	Gefunden
C 70.28	70.57 pCt.
H 6.26	6.23 »

Die Basicität dieser Nitrobase ist gering, denn das Chlorhydrat kann nur aus concentrirter Salzsäure gewonnen werden und erleidet durch Wasser sogleich Zersetzung. Ein Platinat war nicht erhältlich; ebenso wenig gelang die Darstellung eines Jodmethylates; die Base löst sich zwar leicht in Jodmethyl, krystallisirt indessen unverändert wieder aus.

Piperidylrhodamin,



Bekanntlich lassen sich die Rhodamine durch Umsetzung des Fluoresceinchlorids mit secundären Aminbasen der Fettreihe gewinnen ¹⁾. Die leichte Eliminirbarkeit des Halogens veranlasste uns, auch das Verhalten des Piperidins gegen dieses Chlorid zu studiren.

Man kann das Piperidylrhodamin leicht und in fast quantitativer Ausbeute gewinnen, wenn man das Fluoresceinchlorid mit 6 Molekülen Piperidin (mit oder ohne Zusatz von Alkohol) im Rohr auf 220° erhitzt, dann den hellbraunen, krystallinischen Rohrinhalt längere Zeit im Wasserbade mit Alkohol und Salzsäure erhitzt, zur Trockene verdampft und hierauf den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufnimmt. Aus dieser tiefrothen, braungrün fluorescirenden Lösung fallen Alkalien

¹⁾ Diese Berichte XXIIc, 625.

die Rhodaminbase als violetten, flockigen Niederschlag aus, welcher sich leicht in Alkohol löst und durch grosse Beständigkeit gegen Alkalien ausgezeichnet ist, während das Tetraäthylrhodamin mit Natronlauge Diäthylamin abspaltet. Mit Salzsäure bildet die Base das sehr leicht lösliche neutrale Chlorhydrat, $C_{30}H_{30}O_3N_2 \cdot 2HCl$, dessen Lösung in stark verdünntem Zustande bläulich-roth ist und durch concentrirte Salzsäure gelb gefärbt wird.

0.1616 g dieses Salzes lieferten 0.0845 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.16	12.93 pCt.

Die Chloride des Platins, des Goldes und des Zinks erzeugen in der Lösung des salzsauren Salzes violette amorphe Niederschläge, von denen wir das Platinat analysirt haben.

0.2414 g des bei 85° während mehrerer Stunden getrockneten Salzes lieferten 0.0542 g Platin.

	Ber. für $C_{30}H_{30}O_3N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt	22.93	22.45 pCt.

203. Eug. Lellmann und M. Büttner: Ueber β -Methylpiperidinbasen.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

In der vorstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, dass Piperidin sich ebenso wie mit Brombenzol auch mit anderen halogenisirten Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe umsetzt, und es sollen nun im Folgenden einige Bemerkungen über das Verhalten homologer Piperidine gegen aromatische Halogenderivate Platz finden.

Aus einigen vorläufigen Versuchen, welche Hr. W. Otto Müller im hiesigen Institute über die Einwirkung des α -Methylpiperidins auf Brombenzol und Halogennitrobenzole angestellt hatte, ging zur Evidenz hervor, dass die Einführung der Methylgruppe in der α -Stelle des Piperidins die Reactionsfähigkeit der Base ausserordentlich schwächt; als noch weniger wirksam erwies sich das Coniin. Diese Versuche werden später in erweiterter Form mitgetheilt werden. Es war nun erwünscht, auch die beiden übrigen Methylpiperidine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, und da die β -Isomere sich leichter gewinnen lässt, so wurde in erster Linie mit dieser operirt.