

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.

Aus dem Verhalten des α -Methylpiperidins war zu schliessen, dass die grosse Nähe des Methyls zur Imidogruppe der letzteren die Fähigkeit, auf aromatische Halogenverbindungen zu wirken, verringere, und dass daher das β -Methylpiperidin eine grössere, wenn auch nicht der des Piperidins gleichkommende Reactionsfähigkeit bekunden werde. Die Versuche haben nun diesen Schluss völlig bestätigt.

p-Nitrophenyl- β -methylpiperidin, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}_3$.

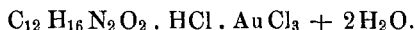
Nach früheren Versuchen¹⁾ setzt sich *p*-Chlornitrobenzol mit Piperidin bei der Siedetemperatur des letzteren (106°) im offenen Gefäss leicht und vollständig um, das Methylpiperidin zeigte indessen auch bei längerem Erhitzen im Rohr auf 120° keine Neigung zu reagiren, erst fünfständiges Erhitzen auf 150° bewirkte die Umsetzung. Das Reactionsproduct bestand aus einer braunen Krystallmasse, die sich, abgesehen von einem geringen Rückstande von Chlornitrobenzol, völlig in concentrirter Salzsäure löste. Wir fällten aus dieser Lösung durch Ammoniak die neue Base in Gestalt eines gelben, bald erstarrenden Oeles. Der Körper kann aus wässrigem Alkohol in schönen, goldglänzenden Blättchen oder aus Ligroin in gelben Prismen, welche einen hellblauen Reflex besitzen und bei 61° schmelzen, gewonnen werden.

0.2315 g lieferten 0.5594 g Kohlendioxyd und 0.1581 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	65.42	65.89 pCt.
H	7.29	7.59 »

Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Verdunsten das Chlorhydrat der Base in farblosen Nadeln aus, die eine merklich grössere Zerlegbarkeit durch Wasser besitzen als das entsprechende Piperidinderivat, so dass der die Basicität herabsetzende Einfluss der Methylgruppe unverkennbar ist. Mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren Lösung ein in Wasser ziemlich lösliches Platinsalz in glänzenden, braunrothen Krystallen.

Das Goldchloriddoppelsalz ist hellgelb und bildet kleine Nadelchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind; es gelang nicht, dieselben umzukrystallisiren, da heisses Wasser Zersetzung bewirkt. Das Salz besitzt die Zusammensetzung:



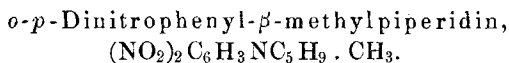
0.1443 g verloren bei 50—55° 0.0085 g Wasser und lieferten 0.0480 g Gold

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6.04	5.89 pCt.
Au	33.08	33.26 »

¹⁾ Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2281.

Ueber 55° erhitzt, schmilzt und zersetzt sich das Salz.

Zinnchlorid erzeugt keinen Niederschlag in der salzsauren Lösung der Base, durch Sublimat erhält man nach einiger Zeit ein Quecksilbersalz in 1 einen Nadelchen.



Die Einwirkung des gewöhnlichen Dinitrochlorbenzols ist wie beim Piperidin, so auch bei dem Methylderivat desselben viel energischer als die der Mononitroverbindung, wir setzten daher beide Substanzen in alkoholischer Lösung um, die im Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieben Nadeln von salzsaurem Methylpiperidin und die neue Base in Gestalt eines gelben Oeles; die letztere wurde durch Kochen mit Ligroin in Lösung gebracht, schied sich indessen beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als Oel ab. Nach einigen Tagen erstarrte die Verbindung nun zu prachtvollen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 67°, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen.

0.1983 g lieferten 0.4004 g Kohlendioxyd und 0.1064 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	54.30	55.06 pCt.
H	5.67	5.96 »

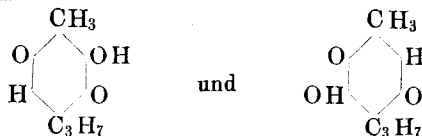
Das β -Methylpiperidin wirkt auch auf Brombenzol und α -Bromnaphtalin ein, während es nicht zu gelingen scheint, die α -Base mit diesen Körpern umzusetzen; andererseits vollziehen sich diese Reactionen träger als beim Piperidin. Mangel an Material hinderte uns bis jetzt, die Sache weiter zu verfolgen.

204. G. Mazzara: Ueber ein neues Oxythymochinon.

Vorläufige Notiz.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Der Theorie nach existiren 2 Oxythymochinone, welche folgende Formeln besitzen:



Unter Benutzung der Nomenclatur, welche Kehrman zur Unterscheidung der Brom- und Jodthymochinone angewandt hat, be-