

333. Eug. Lellmann und Rich. Just: Ueber einige Derivate des Piperidins.

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

(Eingegangen am 20. Juni.)

In früheren Mittheilungen¹⁾ ist gezeigt worden, wie sich das Piperidin gegen einfache und nitrierte Halogenverbindungen der aromatischen Reihe verhält. Als interessantestes Ergebniss war wohl die verhältnissmässig leicht eintretende Umsetzung dieser Base mit Brombenzol und anderen aromatischen, im Kern halogenisirten Substanzen anzusehen. Die nachstehenden Zeilen bringen nun einige weitere Beiträge zur Kenntniss dieses Gebietes.

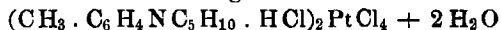
Tertiäres *p*-Tolylpiperidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N C}_5\text{H}_{10}$.

Erhitzt man in böhmischen Röhren je 5 g Piperidin mit 15 g *p*-Bromtoluol 10 Stunden lang auf 270° , so besteht das Einwirkungsproduct aus einer dunkelbraunen, mit Krystallen dicht durchsetzten Masse, und die Röhren öffnen sich unter starkem Druck. Die Flüssigkeit wurde vom auskrystallisirten bromwasserstoffsäuren Piperidin abgesaugt und der Destillation unterworfen. Bis ungefähr 200° gingen Piperidin und Bromtoluol über, dann aber erlahmte die Destillation und begann erst wieder, als man die Wärmezufuhr steigerte. Von $260-275^\circ$ ging nun ein verhältnissmässig grosser Antheil über, der aber noch immer Spuren von Bromtoluol enthielt; man entfernte diese Substanz, indem man die Fraction mit Salzsäure und Aether schüttelte und aus der salzsauren Lösung die Base wieder abschied. Die neue Verbindung siedete nun fast ganz zwischen $260-270^\circ$ und zwar verweilte der Quecksilberfaden lange bei 262° , so dass hier der Siedepunkt zu suchen sein dürfte. Das *p*-Tolylpiperidin bildet eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löst.

0.1738 g lieferten 0.5215 g Kohlendioxyd und 0.1625 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	82.29	81.85 pCt.
H	9.71	10.38 »

Die Base liefert krystallisirte Gold- und Plätinsalze, von denen das letztere die Zusammensetzung:



besitzt; es wird durch Erwärmen in wässriger Lösung theilweise zersetzt.

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XX, 680; Lellmann und Geller, diese Berichte XXI, 2279, 2281; Lellmann und Büttner, diese Berichte XXIII, 1338.

0.1953 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 85° 0.00875 g Wasser.

0.2183 g lufttrockenes Salz ergaben 0.0538 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.53	4.48 pCt.
Pt	24.45	24.63 »

0.1865 g des entwässerten Salzes lieferten 0.0479 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.62	25.68 pCt.

p-Bromphenylpiperidin, C₈H₄BrNC₅H₁₀.

Es erschien nicht uninteressant, das Verhalten des Piperidins gegen mehrfach halogenisirte aromatische Kohlenwasserstoffe kennen zu lernen, und so studirten wir die Einwirkung dieser Base auf *p*-Dibrombenzol, indem wir 3 Moleküle des ersteren mit 2 Molekülen des letzteren in Röhren erhitzen. Nach einstündigem Erwärmen auf 200° waren schon vereinzelt Nadeln von bromwasserstoffsauerm Piperidin bemerkbar, während sechsständiges Erhitzen auf 230–240° den Röhreninhalt in einen dunkelbraunen Krystallbrei verwandelte, so dass nicht gezweifelt werden kann, dass die Einwirkung des Piperidins auf Dibrombenzol energischer verläuft als auf die Monoverbindung¹⁾. Durch Behandlung des Products mit Wasser gingen unangegriffenes Piperidin und sein Bromhydrat in Lösung und dem Rückstande konnte nun das Bromphenylpiperidin durch Erwärmen mit Salzsäure entzogen werden; ungelöst blieb nur etwas Dibrombenzol. Die mit Alkali als Oel abgeschiedene Base erstarrte bald und bildete nach dem Umkrystallisiren aus Aether schwach bräunliche Blättchen vom Schmelzpunkt 75°.

0.1748 g ergaben 0.1350 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	33.33	32.97 pCt.

Löst man die Base in wenig concentrirter Bromwasserstoffsäure und lässt über Kalk verdunsten, so scheidet sich das Bromhydrat des *p*-Bromphenylpiperidins bald in derben Krystallen ab.

0.1970 g des Salzes ergaben, nach Carius analysirt, 0.2305 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	49.84	49.85 pCt.

Einwirkung des Piperidins auf Hexachlorbenzol.

Wir haben ferner noch die Einwirkung des Piperidins auf Hexachlorbenzol untersucht, nicht in der Absicht, hier einen Körper zu

¹⁾ Ein anderer Versuch, der mit 2 Molekülen Piperidin auf 1 Molekül Dibrombenzol bei 250° angestellt war, ergab ein Product, dessen Bromgehalt um 2 pCt. zu niedrig gefunden wurde, so dass sich unter diesen Bedingungen schon etwas Phenylendipiperidin, C₆H₄(NC₅H₁₀)₂, gebildet zu haben scheint.

isoliren, sondern um zu prüfen, wie viel des Halogens unter gewissen Bedingungen diesem Perchlorkohlenwasserstoffe entzogen werden kann. Zu diesem Zwecke liessen wir 12 Moleküle Piperidin auf 1 Molekül C_6Cl_6 (1 g) 10 Stunden lang bei $250-260^\circ$ einwirken, behandelten das mit Krystallen durchsetzte dunkle Reactionsproduct mit verdünnter Salpetersäure, filtrirten vom Ungelösten ab und bestimmten im Filtrat das Chlor. Gewonnen wurden 1,8115 g Chlorsilber, und hieraus ergibt sich, dass $\frac{3}{5}$ des in der angewandten Menge Hexachlorbenzol enthaltenen Chlors vom Piperidin herausgenommen waren. Auch hier sieht man, dass mit der Menge des mit dem aromatischen Kern verbundenen Halogens die Eliminirbarkeit durch Piperidin wächst.

Verwendung des Piperidins zur Trennung und Constitutionsbestimmung aromatischer Halogenitroverbindungen.

Die ausserordentlich leicht eintretende Umsetzung des Piperidins mit Brom- und Chlornitrobenzolen der Ortho- und Parareihe und die im Gegensatz dazu stehende Trägheit gegen Metaverbindungen lässt sich sehr bequem sowohl zur Trennung von Isomeren (vorausgesetzt, dass man nur das Metaderivat zu haben wünscht) als auch zur Erkennung von Constitutionsverhältnissen verwenden.

Wir haben zuerst einen Versuch mit dem Nitrirungsgemisch, wie es das *p*-Bromtoluol liefert, gemacht. Dieses Gemenge besteht bekanntlich aus den beiden Isomeren $C_6H_3 \cdot \overset{I}{C}H_3 \cdot \overset{II}{N}O_2 \cdot \overset{IV}{Br}$ und $C_6H_3 \cdot \overset{I}{C}H_3 \cdot \overset{III}{N}O_2 \cdot \overset{IV}{Br}$. In diesem Falle konnte es sich allerdings nicht mehr um einen Nachweis der Constitution handeln, aber wohl um die Reingewinnung des ersten Isomeren. Diese gelang nun sehr leicht und schnell, indem man das rohe Nitrirungsgemisch mit Piperidin eine Stunde im Wasserbade erwärmte, sodann mit etwas Wasser und hierauf mit starker Salzsäure versetzte, schüttelte und abkühlte. Hierdurch wurde das gebildete Nitrotolylpiperidin, $C_6H_3 \cdot \overset{I}{C}H_3 \cdot \overset{III}{N}O_2 \cdot \overset{IV}{NC}_5 \cdot H_{10}$, gelöst, und man erhielt als Rückstand einen braunen Krystallkuchen, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol das Bromnitrotoluol $C_6H_3 \cdot \overset{I}{C}H_3 \cdot \overset{II}{N}O_2 \cdot \overset{IV}{Br}$ in prachtvollen Prismen vom Schmelzpunkt 47° lieferte. Dieses Verfahren kann als bequemste und schnellste Darstellungsweise dieses Körpers empfohlen werden.

In ähnlicher Weise haben wir die Nitrirungsproducte des Brom-*m*-xylols, $C_6H_3 \cdot \overset{I}{C}H_3 \cdot \overset{III}{C}H_3 \cdot \overset{IV}{Br}$, untersucht. Das Mononitroproduct ist schon von Fittig und Ahrens¹⁾ beschrieben worden; wir haben es hergestellt durch Einwirkung einer Salpetersäure vom specifischen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 31.

Gewicht 1.45 auf reines Brom-*m*-xylol. Das in üblicher Weise gewonnene Rohproduct wurde wie oben mit Piperidin behandelt, es liessen sich indessen in dem Reaktionsgemische nur Spuren von Bromwasserstoff nachweisen, so dass der Schluss unabweisbar erscheint, dass in dem in ganz überwiegender Menge entstehenden Mononitrobrom-*m*-xylol Brom und Nitrogruppe zu einander die Metastellung einnehmen.

Es bleiben für die Verbindung immerhin noch zwei Constitutionsformeln:



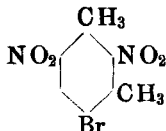
Vielleicht sind sogar in dem Rohproduct, wie es die Nitrirung liefert, beide Isomeren vorhanden, denn einmal gelang es, ausser dem bei 2° schmelzenden Hauptproduct noch eine kleine Menge einer schön krystallisirten, bei 48—49° schmelzenden Verbindung zu fassen, die ebenfalls nicht mit Piperidin reagirte.

Führt man die Nitrirung des Brom-*m*-xylols mit einer Säure vom specifischen Gewichte 1.5 aus, so erhält man nach dem Ausgiessen in Wasser ein gelbes Oel, welches bald butterartige Consistenz annimmt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn gewinnt man schwach gelb gefärbte Nadelchen eines Dinitrobrom-*m*-xylols vom Schmelzpunkt 89°.

0.2883 g ergaben bei 10° und 736.5 mm Druck 27.5 cem Stickstoff.

Ber. für $C_6H(NO_2)_2Br(CH_3)_2$	Gefunden
N 10.55	11.01 pCt.

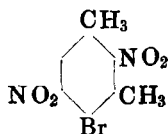
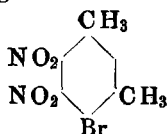
Dieser Körper zeigt beim Behandeln mit Piperidin keinerlei Umsetzung, so dass ihm also nur die Constitution:



zukommen kann.

Das durch Ausgiessen der salpetersauren Lösung in Wasser erhaltliche rohe Dinitrobromxylol zeigt mit Piperidin eine, wenn auch schwache, so doch unverkennbare Einwirkung. Die Probe wurde, wie in allen übrigen Fällen, in der Art angestellt, dass man einen Tropfen des Reaktionsgemisches in Wasser fallen liess, dieses mit Salpetersäure, Aether und Silberlösung versetzte und schüttelte; hierbei geht der Bromnitrokörper in den Aether über, und ein etwa gebildeter Niederschlag von Bromsilber wird leicht sichtbar. Es ergibt sich

somit, dass neben dem obigen Dinitrobromxylole eine oder beide der anderen möglichen Isomeren:



welche beide mit Piperidin leicht reagiren würden, auftreten.

Anhangsweise sei hier noch das

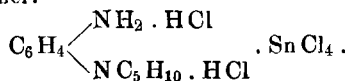
o-Amidophenylpiperidin, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_{10}$,

erwähnt. Diese Base entsteht leicht, wenn eine Lösung des von Lellmann und Geller beschriebenen *o*-Nitrophenylpiperidins in concentrirter Salzsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür in demselben Lösungsmittel versetzt wird. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und scheidet plötzlich das Zinndoppelsalz der Amidobase in schönen Nadeln ab. Nachdem noch eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt worden war, filtrirte man das Doppelsalz ab und zerlegte es mit Schwefelammonium. Die Base schied sich hierbei als Oel ab, welches jedoch bald zu Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 45.5° erstarrte. Wiederholtes Umkrystallisiren dieser salbeiartig riechenden Verbindung aus Ligroin liess den Schmelzpunkt unverändert. Die Base löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.2040 g ergaben 0.5638 g Kohlendioxyd und 0.1673 g Wasser.

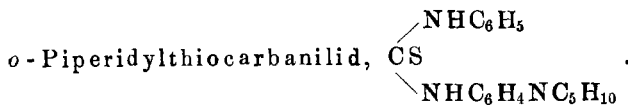
	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.36 pCt.
H	9.09	9.11 »

Platin- und Zinnchlorid geben mit der salzsauren Lösung der Base in Nadeln krystallisirende Doppelsalze, während Goldchlorid zum Theil reducirt wird. Das oben erwähnte Zinndoppelsalz, welches bei 217° unter theilweiser Zersetzung schmilzt, löst sich leicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure; seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



0.2000 g ergaben 0.0581 g SnO_2 .

	Berechnet	Gefunden
Sn	23.12	22.80 pCt.



Erhitzt man gleiche Moleküle der eben beschriebenen Base und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung, so erhält man bald eine Ab-

scheidung von weissen Krystallen, denen, wie zu erwarten war, die obige Formel zukommt. Die Verbindung schmilzt bei 174°.

0.2078 g ergaben 0.1610 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	10.28	10.64 pCt.

In der nachstehenden Mittheilung findet sich das Verhalten einiger Verwandten des Piperidins gegen aromatische Halogenverbindungen beschrieben.

334. Eug. Lellmann und Rich. Just: Ueber das Verhalten einiger Piperidinbasen gegen aromatische Halogenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Juni.)

In der vorstehenden Mittheilung ist das Verhalten des Piperidins gegen einige Halogenderivate der aromatischen Reihe beschrieben worden, und im Anschluss daran sollen in den nachfolgenden Zeilen einige Beobachtungen über Homologe und Verwandte des Piperidins Platz finden als Fortsetzung der schon früher mitgetheilten Versuche über β -Methylpiperidin¹⁾. Als wichtigstes Ergebniss dieser Versuche sei gleich vorgreifend hervorgehoben, dass keine Piperidinbase gefunden wurde, welche das Piperidin selbst in Bezug auf Reactionsfähigkeit gegen das am aromatischen Kern haftende Halogen erreicht hätte; es muss also geschlossen werden, dass durch den Eintritt irgend welcher Alkylreste in das Piperidin die basischen Eigenschaften stets eine Verminderung erfahren, und zwar scheint dieser Verlust an basischer Kraft um so grösser zu sein, je näher die Alkylreste dem Stickstoff stehen, und je grösser ihr Gewicht ist. Ausserdem verdient hervorgehoben zu werden, dass die grosse Krystallisationsfähigkeit, welche die meisten Derivate des Piperidins, wie früher mitgetheilt wurde, auszeichnet, bei den Abkömmlingen der homologen Piperidine in der Regel fortzufallen scheint; es ist uns daher nicht immer gelungen, die Einwirkungsproducte in feste und zur Analyse geeignete Form zu bringen.

An erster Stelle seien hier einige Versuche beschrieben, die wir anstellten, um die Affinitätsreihe für die folgenden Basen zu ermitteln α -Methylpiperidin, β -Methylpiperidin, Coniin, Copellidin und Dipiperidyl (aus Nicotin).

¹⁾ Lellmann und Büttner, diese Berichte XXIII, 1389.