

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.

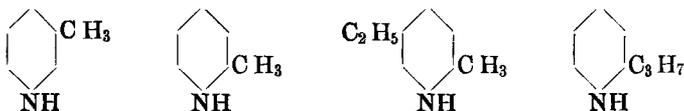
An erster Stelle seien hier einige Versuche beschrieben, die wir anstellten, um die Affinitätsreihe für die folgenden Basen zu ermitteln α -Methylpiperidin, β -Methylpiperidin, Coniin, Copellidin und Dipiperidyl (aus Nicotin).

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

Wir vermischten je 2 Mol. dieser Basen (beim Dipiperidyl 1 Mol.) mit je 1 Mol. *p*-Chlornitrobenzol und überliessen die Gemische sich selbst bei Zimmertemperatur. Nach einer halben Stunde wurde (wie in der vorstehenden Abhandlung beschrieben) auf Chlor geprüft, jedoch mit negativem Erfolge; nach zehnstündigem Warten war indessen beim Dipiperidyl und β -Methylpiperidin, und zwar bei ersterem intensiver, gebildete Salzsäure nachweisbar. Die übrigen Basen reagierten auch bei 40° noch nicht. Es wurde die Temperatur nun alle zwei Stunden um 10° gesteigert und bei jeder Steigerung eine Prüfung auf Chlor vorgenommen.

Das α -Methylpiperidin zeigte erst bei 90° eine schwache Trübung von Chlorsilber, während Coniin und Copellidin auch bei 150° noch reactionslos blieben.

Leichter erfolgte eine Einwirkung der genannten Basen auf *o*-Bromnitrobenzol. Bei Dipiperidyl und β -Methylpiperidin war gleich nach der Mischung mit diesem Körper ein Umsatz zu erkennen, und zwar beim Dipiperidyl entschieden deutlicher; auch α -Methylpiperidin und Copellidin hatten nach dreitägigem Stehen begonnen auf das Bromnitrobenzol zu wirken, während beim Coniin erst in der Wärme bei 50—60° der Beginn der Reaction nachgewiesen werden konnte. Auch mit Brombenzol reagiert das Dipiperidyl leichter als β -Methylpiperidin und dieses wieder stärker als die übrigen Basen, welche in diesem Falle kaum noch einzuwirken scheinen, sodass man die untersuchten Verbindungen nach abnehmender Stärke folgendermassen zu ordnen hat: Dipiperidyl, β -Methylpiperidin, α -Methylpiperidin, Copellidin, Coniin. Den vier letzten entsprechen die folgenden Constitutionsbilder:



und man erkennt hieraus, dass die Schwächung der Basicität sowohl mit der Nähe des eingeführten Alkyls zum Stickstoff wie mit der Grösse dieser Gruppe wächst.

Dass das Dipiperidyl, eine zweisäurige Basis, sich stärker als die einsäurigen erweisen würde, musste von vornherein als sehr wahrscheinlich betrachtet werden.

Bei dieser Gelegenheit sei noch bemerkt, dass auch Dimethyl- und Diäthylamin sich als sehr starke Basen erweisen, denn sie reagieren beim Erhitzen mit Brombenzol im Rohr unter Bildung von merklichen Mengen Dimethyl- beziehungsweise Diäthylanilin.

Einige Abkömmlinge der Piperidinbasen sollen im Nachstehenden beschrieben werden.

o-p-Dinitrophenyl- α -methylpiperidin,
 $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}_3$.

o-p-Dinitrochlorbenzol und α -Methylpiperidin, die ohne Verdünnungsmittel unter Erwärmung auf einander wirken, wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, hierauf der Alkohol abdestillirt und der Rückstand noch eine halbe Stunde lang einer Temperatur von 110—120° ausgesetzt. Nachdem wir sodann das überschüssige Methylpiperidin und sein Chlorhydrat mit Wasser aufgenommen hatten, behandelten wir den Rückstand mit kochendem Ligroin, trockneten die so erhaltene Lösung des Dinitrophenylmethylpiperidins und liessen das Lösungsmittel verdunsten. Der Rückstand, ein rothbraunes Oel, erstarrte nach längerem Stehen in der Kälte und über Schwefelsäure, ohne jedoch deutlich krystallinische Structur zu zeigen. Es gelang nicht, die Base in Krystallen zu gewinnen, und daher lieferte auch die Verbrennung keine scharf stimmenden Zahlen, die indessen doch genügen, um die Zusammensetzung der Verbindung festzustellen.

0.2048 g ergaben 0.4140 g Kohlendioxyd und 0.1157 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	54.25	55.17 pCt.
H	5.67	6.27 »

o-p-Dinitrophenylconiin, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}_5\text{H}_9 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$.

Diese Base haben wir ganz wie die vorige aus Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) und Coniin (2 Mol.) gewonnen, nur wurde nach beendigter Einwirkung mit verdünnter Essigsäure versetzt und die neue Verbindung mit einem Gemisch gleicher Volumina Aether und Ligroin aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein rothbraunes Oel von coniinartigem Geruche zurück, welches schliesslich bei der anhaltenden Kälte des letzten Winters zu Krystallen vom Schmp. 42° erstarrte.

Die Base löst sich in concentrirter Salzsäure, wird jedoch durch Wasser schon gefällt, und ferner in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol.

0.2025 g ergaben 0.4235 g Kohlendioxyd und 0.1235 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	57.34	57.04 pCt.
H	6.48	6.76 »

p-Nitrophenyldipiperidyl, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_9 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NH}$.

Dipiperidyl (aus Nicotin) und *p*-Chlornitrobenzol (zu gleichen Molekülen) setzen sich schon bei zweistündigem Erhitzen auf 130° im Rohr fast vollständig um. Zur Gewinnung des *p*-Nitrophenyldipiperidyls wurde das Einwirkungsproduct mit concentrirter Salzsäure ver-

setzt, die Lösung von geringen Spuren unangegriffenen Chlornitrobenzols abfiltrirt und aus dem Filtrat die neue Base durch Ammoniak als gelbbraunes Oel gefällt. Dieses schüttelten wir mit Aether aus, trockneten die Lösung mit Potasche und liessen den Aether verdunsten; auch jetzt blieb die Base wieder als zähflüssiges, braunes, aromatisch riechendes Oel zurück, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0.2030 g lieferten 0.4908 g Kohlendioxyd und 0.1460 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	66.43	65.91 pCt.
H	7.96	7.98 »

o-p-Dinitrophenyldipiperidyl, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}_5\text{H}_9 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NH}$.

Dipiperidyl und Dinitrochlorbenzol wirken unter merklicher Erwärmung auf einander ein, so dass man gut thut, zur Mässigung der Erscheinungen beide Substanzen (im molecularen Verhältnisse) in alkoholischer Lösung auf einander wirken zu lassen.

Nach einstündigem Erwärmen destillirte man den Alkohol ab, zog den Rückstand mit concentrirter Salzsäure aus und fällte aus dieser Lösung die Base mit Ammoniak; sie wurde nun mit Aether aufgenommen und aus der mit Potasche entwässerten Flüssigkeit durch Abdestilliren des Aethers in Gestalt eines rothen Oeles wiedergewonnen. Nach längerem Verweilen über Kalk verwandelte sich die Substanz in einen gelblich rothen, festen Körper, ohne deutliche Krystallbildung vom Schmp. 72—76°. Trotz dieser wenig scharfen Eigenschaften scheint die Substanz, wie die nachfolgende Analyse zeigt, doch rein zu sein.

0.2100 g ergaben 0.4410 g Kohlendioxyd und 0.1350 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	57.48	57.29 pCt.
H	6.60	7.02 »

Auch das schwerlösliche, krystallisirte Platindoppelsalz gab gute, für die Formel



stimmende Analysenresultate:

0.2335 g lieferten 0.0420 g Platin

0.2718 g ergaben 0.0493 g Platin

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.05	17.98 18.13 pCt.

Die Base löst sich unschwer in Alkohol, Aether und Ligroin.