

422. A. Ladenburg: Ueber ein Dimethyldiperidyl.

(Eingegangen am 9. August.)

Versetzt man α -Methylpiperidin unter Eiskühlung mit seinem doppelten Gewicht Aethylenbromid, so beginnt unter Krystallisation sehr bald eine mit starker Wärmeentwicklung begleitete Reaction, indem wahrscheinlich eine moleculare Vereinigung beider Körper entsteht, ähnlich wie sie von Brühl¹⁾ aus Aethylenbromid und Piperidin erhalten wurde.

Wenn man nach Beendigung der Einwirkung die Röhren, in welchen dieselbe vorgenommen wurde, zuschmilzt und etwa 2 Stunden auf 250° erhitzt, so findet beim Oeffnen eine starke Bromwasserstoffentwicklung statt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser in einen Kolben gespült und so lange destillirt, bis kein Aethylenbromid mehr übergeht. Dann wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und abermals destillirt und zwar so lange, als noch Base erhalten wird. Die ersten Antheile, unverändertes α -Methylpiperidin mit sich führend, werden besonders aufgefangen, die späteren dagegen, welche eine schwer flüchtige und in Wasser ziemlich schwer lösliche Base enthalten, durch Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wird die Base durch Kali abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird durch festes Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Die Hauptmenge siedet zwischen 240 und 260° und wird nach ein oder zwei weiteren Destillationen als eine bei 257° siedende Flüssigkeit gewonnen.

Das Product hat die Zusammensetzung eines Dimethyldiperidyls, wie folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2$
C	73.02	73.47 pCt.
H	12.39	12.24 »

Auch die Dampfdichte, welche nach Hofmann im Eugenoldampf ausgeführt wurde, gab ein für diese Formel annähernd stimmendes Resultat.

Gefundenes Moleculargewicht	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2$
212.6	• 196 pCt.

Dieser Körper ist eine bei 257° (corr. 265°) siedende Flüssigkeit, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser noch weniger löslich ist. Schon beim Stehen an feuchter Luft, rascher beim Zusammenbringen mit etwas Wasser, nimmt sie davon auf und bildet ein festes Hydrat, welches würfelförmliche Krystalle bildet. An

¹⁾ Diese Berichte IV, 738.

trockner Luft, rascher noch im Exiccator, wird das Wasser wieder abgegeben und die Base regenerirt. Das Dimethyldipiperidyl ($C_5H_9NCH_3$)₂ ist eine starke tertiäre zweisäurige Base, die kein Nitrosamin bildet, aber durch eine Reihe gut krystallisirender Salze charakterisirt ist.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{24}N_2, 2 HCl$, entsteht beim Abdampfen der Base mit verdünnter Salzsäure und Waschen des Rückstandes mit Aether-Alkohol, wo es in farblosen luftbeständigen Krystallen erhalten wird. Die Reinheit des Salzes wurde durch Analysen controlirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2, 2 HCl$
C	53.01	53.57 pCt.
H	9.72	9.67 »
Cl	26.04	26.33 »

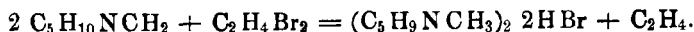
Das Platindoppelsalz fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen in rothgelben Blättchen aus. Zur Reinigung wird dasselbe aus heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure (und Alkohol), worin es auch sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Nach dem Trocknen schmilzt es unter Zersetzung bei 236° , fängt aber schon bei 225° an dunkel zu werden. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2PtCl_5H_2$
C	23.84	23.81 pCt.
H	4.47	4.29 »
Pt	31.98	32.14 »

Das Quecksilbersalz bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, der schon bei geringem Ueberschuss an Sublimat entsteht. Auch das Goldsalz ist schwer löslich und krystallisirt in gelben Krystallen. Das Pikrat fällt ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Auch Jodkadmium- und Jodwismuthsalz bilden krystallinische Niederschläge.

Zur Erkennung der Base eignen sich namentlich das schwerlösliche Platindoppelsalz und das Hydrat, welches sich bildet, wenn man das Chlorhydrat einige Stunden mit Natron stehen lässt. Es scheidet sich dann krystallinisch ab.

Was die Entstehung der Base betrifft, so muss man in erster Linie folgende Gleichung in Betracht ziehen:



Ich habe daher auch unter den beim Oeffnen der Röhre entweichenden Gasen zunächst nach Aethylen gesucht, aber vergeblich. Diese bestehen vielmehr in überwiegender Menge aus Bromwasser-

stoff, das in Strömen entweicht, daneben habe ich kleine Mengen von Aethylbromid nachweisen können, während der Röhreninhalt theilweise verkohlt ist.

Von Interesse erschien es, aus der isolirten Base die beiden Methylgruppen abzuspalten, um zu einem Dipiperidyl zu gelangen.

Zunächst wurde das salzsaure Dimethyldiperidyl in rauchender Salzsäure gelöst und in die zum Kochen erhitzte Lösung gasförmige Salzsäure geleitet. Dabei entstanden aber nur Spuren von Chlormethyl. Es wurde deshalb die salzsaure Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und dann auf 160° erhitzt, ohne dass beim Oeffnen des Rohres Chlormethyl constatirt werden konnte. Deshalb wurde jetzt das trockne Salz im Salzsäurestrom erhitzt, wobei reichlich Chlormethyl entwich und die Operation fortgesetzt, bis die Gasentwicklung sehr gering geworden war. Der Rückstand stellte dann eine stark verkohlte Masse dar, welche zunächst mit Kali destillirt wurde. Die übergegangene Base, welche deutlichen Piperidingeruch zeigte, wurde in Chlorhydrat und dann in Nitrosamin verwandelt. Dieses wurde durch Aether entzogen und nach Destillation des Aethers durch gasförmige Salzsäure zerlegt. Das erhaltene Chlorhydrat ward in concentrirter Lösung mit Natronlauge destillirt und die übergegangene Base mit Kali abgeschieden und über Kali getrocknet.

Die Base sott zwischen 100 und 110°, höher Siedendes war nicht vorhanden. Das Chlorhydrat, welches gegen 200° schmolz, gab bei der Analyse annähernd die für Piperidinchlorhydrat stimmenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	50.25	49.42 pCt.
H	10.27	9.88 »

Dass hier wirklich annähernd reines Piperidin vorlag, zeigte auch der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes, der bei 200° gefunden wurde, während ich ihn früher zu 196° angegeben habe.