

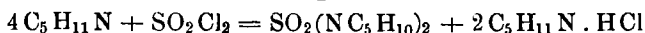
Körper gleichwohl keine Drehung zu beobachten sei¹⁾. »Dann aber wird wohl«, setzt der Autor fort, »durch jegliche Aenderung der Temperatur oder des Lösungsmittels . . . Drehvermögen erzeugt werden«. Dies ist nun der Fall mit den Anhydriden der beiden activen Säuren der Camphersäurereihe.

379. A. Töhl und F. Framm: Ueber das Sulfopiperidid und die durch Oxydation desselben entstehende Sulfo- δ -amidovaleriansäure.

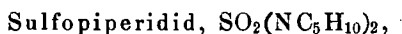
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Das Sulfurylchlorid²⁾, welches nach den Untersuchungen von Behrend³⁾ auf die secundären Aminbasen der Fettreihe unter Bildung von Sulfamidderivaten reagirt, wirkt auf das Piperidin in analoger Weise ein. Gemäss der Gleichung



erhielten wir das



indem wir in eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 20 g Piperidin in etwa dem zehnfachen Volumen wasserfreien Aethers eine Lösung von 6 g Sulfurylchlorid in viel Aether unter fortwährendem

¹⁾ van't Hoff-Meyerhoffer, Stereochemie S. 73.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Vorwurf des Hrn. Willgerodt zurückweisen, der sich darüber beklagt (diese Berichte 27, 590), dass ich Jodidchloride erhalten habe bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe, also nach einer bis dahin unbekanntenen Reaction, die ich an einigen, gerade in meinem Besitz befindlichen jodirten Kohlenwasserstoffen prüfte, ohne über irgend ein Jodidchlorid indessen irgend welche näheren Angaben zu machen. Hr. Willgerodt schuldigt mich an, verschwiegen zu haben, dass das Sulfurylchlorid schon längst als Chlorirungsmittel für bestimmte organische und anorganische Körper verwandt worden ist, und giebt hierfür Literatur, allerdings sehr unvollständig an. Jeder kann nun in diesen Berichten 26, 2940, also wenige Seiten vor der Notiz »über eine neue Bildungsweise der Jodidchloride« (S. 2949), in der ersten von mir über Sulfurylchlorid publicirten Mittheilung den Hinweis auf die bereits bekannte chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids nicht nur, sondern auch eine vollständigere Literatur-Zusammenstellung lesen, als Hr. Willgerodt sie giebt. Für ganz selbstverständlich halte ich es, dass bei jeder folgenden kleinen Notiz, also auch heute, nicht die Literatur-Zusammenstellung wiederholt wird.

A. Töhl.

³⁾ Diese Berichte 17, Ref. 9 und Ann. d. Chem. 222, 116—136.

Umrühren allmählich eintragen. Nach wiederholten Versuchen können wir diese Mengenverhältnisse als die geeignetsten empfehlen. Bei Anwendung grösserer Mengen wird die etwa 50 pCt. der Theorie betragende Ausbeute erheblich verringert, indem leicht Erwärmung und Gelbfärbung der Lösung eintritt. Die nach beendeter Reaction erhaltene ätherische Lösung, welche das salzsaure Piperidin suspendirt enthält, wurde nach einigem Stehen mit Wasser durchgeschüttelt, die abgehobene ätherische Lösung mit Wasser versetzt und der Destillation im Wasserbade unterworfen. Es scheidet sich so das Sulfopiperidid zum Theil als bald erstarrendes Oel, zum Theil in blättrigen Krystallen aus der wässrigen Lösung ab. Durch Krystallisation aus wässrigem Alkohol gereinigt, bildet es grosse, glänzende, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 93° . Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, schwer in Wasser.

Durch Kochen mit wässriger Natronlauge ebenso wie mit conc. Salzsäure wird es nicht verändert, dagegen beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° in Schwefelsäure und Piperidin ohne Bildung von Nebenproducten gespalten.

Es ist ohne wesentliche Zersetzung für sich destillirbar. Der Siedepunkt ist 230° (uncorr.).

Analyse: Ber. Procente: C 51.72, H 8.62, N 12.07, S 13.79.

Gef. » » 51.36, » 9.03, » 12.07, » 13.56.

Tetrabromsulfopiperidid, $\text{SO}_2(\text{NC}_5\text{H}_8\text{Br}_2)_2$,

erhielten wir durch 6—8stündiges Erwärmen einer Eisessiglösung von Sulfopiperidid mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad.

Die Bromirung erfolgt auch durch Brom bei Gegenwart von Wasser, jedoch wird die Ausbeute, da Nebenreactionen verlaufen, über welche wir demnächst berichten werden, beeinträchtigt. Zur Reinigung des Bromderivates wurde das aus der Eisessiglösung beim Erkalten ausgeschiedene Rohproduct mit Alkohol, in welchem es fast unlöslich ist, ausgekocht und aus Eisessig krystallisirt. Es bildet derbe, glasglänzende Krystalle, die bei 203 — 204° unter Zersetzung schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Es wird gespalten durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bei 140° . Das in der klaren Lösung neben der Schwefelsäure befindliche Spaltungsproduct haben wir bisher nicht isolirt. Höhere Temperatur sowie längeres Erhitzen bewirken die Bildung von kohligen Zersetzungsproducten.

Analyse: Ber. Procente: C 21.90, H 2.92, N 5.10, S 5.83, Br 58.39.

Gef. » » 21.95, » 3.10, » 5.42, » 5.63, » 58.21.

Die Einwirkung von Chlor auf das Sulfopiperidid in Eisessiglösung führte nicht zu einer dem beschriebenen Bromderivat entsprechenden Chlorverbindung. Nach dem Einleiten von

Chlor im Ueberschuss liess sich aus der Lösung durch Wasser ein weisser pulveriger Körper ausfällen, der nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol in zarten, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 158° erhalten wurde. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, fast unlöslich in Petroläther.

Der Körper, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind, ergab bei der Analyse Werthe, die auf ein Tetrachlorsulfopiperidon,

$\text{SO}_2 \left[\overset{|}{\text{N}} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot (\text{CHCl})_2 \cdot \overset{|}{\text{CO}} \right]_2$, schliessen lassen. Er ist zum Unterschied von Tetrabromsulfopiperidid in warmer Natronlauge löslich.

Analyse:

Ber. Procente: C 30.15, H 3.01, N 7.03, S 8.04, Cl 35.67.
Gef. » » 31.62, » 4.86, » 7.10, » 7.53, 7.73, » 35.32, 35.40, 35.33.

Während von den Resultaten der Analyse Stickstoff, Schwefel, Chlor für die angegebene Formel stimmen, wurden bei wiederholten Analysen für Kohlenstoff und Wasserstoff zu hohe Resultate gefunden, wie auch bei der Verbrennung der unten beschriebenen schwefel- und stickstoffhaltigen Säure.

Das Sulfopiperidid wird durch wässrige Permanganatlösung zu der

Sulfo- δ -amidovaleriansäure, $\text{SO}_2 [\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}]_2$, oxydirt. In derselben Weise oxydirten Schotten das Benzoylpiperidin zu der Benzoyl- δ -amidovaleriansäure¹⁾ und Schlömann das Benzolsulfopiperidid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$, zur Benzolsulfon- δ -amidovaleriansäure²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_9\text{O}_2$.

Die von uns erhaltene Säure (Derivat des Sulfamids $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$) ist der erste Repräsentant einer Klasse von Säuren, die eventuell durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amidofettsäuren bezw. Derivate derselben erhalten werden könnten.

Für die Oxydation des Sulfopiperidids wurden 6 g mit etwa 3 L Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und mit einer wässrigen Lösung von 12 g Kaliumpermanganat unter häufigem Umschütteln allmählich versetzt. Das Eintragen des Permanganats nahm etwa 20 Stunden in Anspruch. Aus der von den Manganoxyden filtrirten klaren Lösung erhielten wir durch Eindampfen das leicht lösliche, an der Luft zerfliessende Kalisalz, aus dessen wässriger Lösung durch Salzsäure die freie Säure abgeschieden wurde. Die Ausbeute beträgt 60 pCt. der Theorie.

Die Säure wurde, aus Wasser umkrystallisirt, in Form von kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 165° erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2545: 21, 2238.

²⁾ Schlömann, Inaug.-Dissert. Rostock 1892: Diese Berichte 24, 3687.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Eine wässrige Lösung der Säure wurde titirt mit $\frac{1}{5}$ norm. NaOH. Angew. 0.2110 g — Ber. 7.10 ccm — Verbraucht 7.05 ccm.

Analyse: Ber. Procente: C 40.54, H 6.75, N 9.45, S 10.81.

Gef. » » 41.98, » 7.15, » 9.52, » 10.35, 10.03, 10.44.

Aus der Säure wird durch Salzsäure bei 100° Schwefelsäure abgespalten, Wasser spaltet noch nicht bei 120° , hingegen bei 160° bei einstündigem Erhitzen vollständig. Aus der so erhaltenen wässrigen Lösung, welche die schwefelsaure δ -Amidovaleriansäure enthält, wurde nach Ausfällung der Schwefelsäure mit der berechneten Menge titirten Barytwassers und Eindampfen des Filtrats die von Schotten beschriebene¹⁾ freie δ -Amidovaleriansäure erhalten.

Das Baryumsalz, $\text{SO}_2[\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COO}]_2 \text{Ba} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, ist sehr leicht in Wasser löslich und scheidet sich beim Eindampfen als pulvrige Masse vom Schmelzpunkt 246° ab.

Analyse des wasserfreien Salzes:

Ber. Procente: Ba 31.78.

Gef. » » 31.64.

Wasserbestimmung: Ber. für $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Procente: 2.04.

Gef. » 2.01.

Das Kupfersalz, $\text{SO}_2[\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COO}]_2 \text{Cu} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, welches sehr schwer löslich ist, wurde durch Fällung der Natriumsalz-Lösung mit der berechneten Menge Kupfersulfat erhalten als blaugrünes Pulver vom Schmelzpunkt 232° .

Analyse des wasserfreien Salzes:

Ber. Procente: Cu 17.71.

Gef. » » 17.77, 17.98.

Wasserbestimmung: Ber. für $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Procente: 2.45.

Gef. » 2.92.

Das Bleisalz, $\text{SO}_2[\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COO}]_2 \text{Pb} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 198° .

Analyse des wasserfreien Salzes:

Ber. Procente: Pb 41.31.

Gef. » » 41.25.

Wasserbestimmung: Ber. für $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Procente: 1.76.

Gef. » 1.91, 1.95.

Der Methyl ester, $\text{SO}_2[\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3]_2$, dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in grossen, glänzenden Blättern. Schmelzpunkt $81-82^{\circ}$.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2240.

Durch Natronlauge in der Kälte, durch kohlen-saures Natron in der Wärme wird er verseift.

Analyse: Ber. Procente: N 8.61.
Gef. » » 8.83, 8.86.

Der Aethylester, $\text{SO}_2[\text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$, auf dieselbe Weise erhalten, zeigt analoges Verhalten. Er bildet grosse Blätter vom Schmelzpunkt 69° .

Analyse: Ber. Procente: N 7.95.
Gef. » » 7.51.

Das Anhydrid (Sulfopiperidon), $\text{SO}_2[\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}]_2$, wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. Aus Aether krystallisirt es in schönen, stark lichtbrechenden Prismen. Schmelzpunkt 141° .

Durch Kochen mit Natronlauge, nicht mit Wasser, wird es in die Säure übergeführt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.80.
Gef. » » 11.22.

380. R. Stoermer und O. Burkert: Ueber das Piperidoacetal.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Aldehyd- oder Ketonabkömmlinge des Piperidins, das am Stickstoff substituirt ist, sind bisher nicht bekannt gewesen. Nachdem durch die Untersuchungen von Fritsch¹⁾ das Monochloracetal und das Monochloraceton bequem und leicht rein zu erhaltende Körper geworden, lag es nahe, mittels dieser solche Derivate des Piperidins zu erhalten. Da nun das aus Chloracetal erhaltene Piperidoacetal auch als Abkömmling des Amidoaldehyds, über den kürzlich Mehreres veröffentlicht wurde, angesehen werden kann, halten wir es für zweckmässig, um uns ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern, kurz die bisherigen Resultate unserer Arbeit zu veröffentlichen.

Die Einwirkung des Monochloracetals auf Piperidin erfolgt in der Weise, dass zwei Moleküle des letzteren mit einem Molekül des ersteren solange auf dem Sandbade rückfliessend erhitzt werden, bis eine herausgenommene, vom ausgeschiedenen salzsauren Piperidin abfiltrirte Probe beim längeren Erwärmen kein weiteres salzsaures

¹⁾ Diese Berichte 26, 598 und Habilitationsschrift von P. Fritsch: »Ueber die Chlorirung von Alkohol, Aether und Aceton«. Marburg 1893.