

Auf die abfälligen Bemerkungen des Hrn. Schall¹⁾ über die von uns²⁾ vor einigen Jahren zur bequemen Erkennung von Stickstoff-Stereomerie angegebene Blausäurereaction wiederholen wir Folgendes: Die Blausäure lagert sich nicht an Stickstoff-Stereomere an.

Bis heute hat diese Reaction nie versagt, und gerade sie war es, die uns die Irrthümer des Hrn. Schall zuerst erkennen liess. Als wir nämlich von den stereomeren Carbodiimiden Hrn. Schall's und Paschkowetzky's hörten, versuchten wir bei diesen Körpern, deren erste Proben wir obigen Herren verdanken, sofort die Blausäureanlagerung. Als nun die α -Modification anlagerte, die β - nicht, wussten wir (und theilten dies auch Hrn. Schall mit), dass diese Verbindungen nicht im Verhältniss der Stereoisomerie zu einander stehen können. Die Bestätigung dieser Annahme auf anderem Wege, auf Grund von Versuchen, wie wir sie in Vorstehendem beschrieben haben, geben eine neue Stütze für die Zuverlässigkeit der Blausäure-Reaction und die Behauptung des Hrn. Schall, dass seine Verbindungen gegen die Brauchbarkeit derselben sprächen, ist deshalb hinfällig. Auch die isomeren Oxime des Acet- und Propionaldehyds und die vermutheten des Isobutylaldehyds sprechen jetzt so wenig wie früher dagegen, da ihre Erkenntniss inzwischen um nichts Wesentliches gefördert wurde; wohl aber haben wir in der Zwischenzeit die Reaction noch oft mit Erfolg erprobt, zuletzt an den beiden Zimmtaldoximen Bamberger's und Goldschmidt's³⁾, deren Stereoisomerie auch durch ihr Verhalten zu Blausäure (Nichtanlagerung) bestätigt werden konnte.

Hrn. Dr. Münch, der uns auf das Eifrigste und Erfolgreichste unterstützt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

208. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin und aliphatische Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Mai.)

In Heft 2 dieser Berichte (S. 165) habe ich in Gemeinschaft mit K. Luxembourg mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf aliphatische Amine und auf Piperidin Dithioverbindungen dieser Basen entstehen. Es lag danach nichts näher, als auch die Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel, S_2Cl_2 , auf dieselben Substanzen zu untersuchen. In der That haben wir diese

¹⁾ Diese Berichte 27, 2262.

²⁾ Diese Berichte 25, 2020.

³⁾ Diese Berichte 27, 3428.

Einwirkung sofort ausgeführt und so die entsprechenden Monothioverbindungen erhalten, die wir bis jetzt nur deshalb nicht veröffentlicht haben, weil wir uns durch die citirte vorläufige Mittheilung die ungestörte Untersuchung der Einwirkung der Chloride des Schwefels auf primäre und secundäre Amine für gesichert hielten.

Da jedoch im letzten Heft (S. 575) dieser Berichte die Herren Felix Lengfeld und Julius Stieglitz über die Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf aliphatische Amine berichten und weitere Mittheilungen in Aussicht stellen, so bin ich genöthigt, die bis jetzt erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, denen ich einen kurzen Bericht über die Einwirkung anderer anorganischer Chloride auf die genannten Basen anschliesse.

n-Monothiopiperidin, $(C_5H_{10}N)_2S$.

(Untersucht von Hrn. Schramm.)

Diese Verbindung wird leicht erhalten, indem man zu der absolut ätherischen Lösung von 4 Mol. Piperidin (18 g in 60 g Aether gelöst) 1 Mol. Zweifach-Chlorschwefel¹⁾ (6 g), der ebenfalls mit trockenem Aether (30 g) verdünnt ist, tropfenweise und unter guter Kühlung hinzufliessen lässt. Unter lebhaftem Zischen scheidet sich sofort salzsaures Piperidin ab, das nach beendeter Reaction abfiltrirt und mit Aether gewaschen wird. Entfernt man vom Filtrat den Aether durch Destillation aus dem Wasserbade, so hinterbleibt die *n*-Monothioverbindung in kleinen Nadeln, die auf einer Thonplatte abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 16.00, H 14.00.

Gef. » » 15.81, » 14.38.

Das *n*-Monothiopiperidin, $(C_5H_{10}N)_2S$, bildet lange durchsichtige Prismen, die bei 74° schmelzen und einen eigenthümlichen, etwas scharfen Geruch besitzen. Sie sind leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, etwas schwerer in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Von diesem und verdünnten Alkalien wird die Verbindung auch beim Erhitzen nicht angegriffen, von Säuren, auch verdünnten, anfangs klar gelöst, dann unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt. Versetzt man die salzsaure Lösung unter guter Kühlung sofort mit Alkali, so lässt sich der grösste Theil der Thioverbindung unverändert wieder ausfällen. Durch diese Löslichkeit in Säuren unterscheidet sich die Monothio- von der Dithioverbindung, welche in Säuren unlöslich ist.

Es gelang, ein Platindoppelsalz und ein Pikrat der Monothioverbindung zu isoliren.

¹⁾ Derselbe wurde nach der Vorschrift von Hübner und Guerout (Michaelis, Anorgan. Chem. I, 603) dargestellt.

Platindoppelsalz, $(C_5H_{10}N)_2S, H_2PtCl_6$.

Vermischt man die heissen alkoholischen Lösungen von 1 Mol. des Monothiopiperidins und von 1 Mol. Platinchlorid (H_2PtCl_6), so scheidet sich allmählich ein chokoladenbrauner Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen wurde. Derselbe zeigte einen obiger Formel entsprechenden Platingehalt:

Analyse: Ber. Procente: Pt 32.19.
Gef. » » 31.99.

Das Platindoppelsalz ist etwas löslich in siedendem Alkohol.

Pikrinsaures Monothiopiperidin,



Das Salz scheidet sich beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung von 1 Molekül der Thioverbindung und 2 Molekülen Pikrinsäure in Kryställchen aus, die mit Aether gewaschen und getrocknet wurden.

Analyse: Ber. Procente: N 17.06.
Gef. » » 17.25.

Das pikrinsaure Thiopiperidin bildet goldgelbe Nadelchen, die bei $144-145^{\circ}$ schmelzen.

Auch mit Quecksilberchlorid giebt eine alkoholische Lösung der Thioverbindung einen Niederschlag, dessen Analyse jedoch zu keiner einfachen Formel führte.

Das Monothiopiperidin ist, wie mir Hr. Dr. Schenk (Halle) brieflich mittheilte, auch von diesem, jedoch auf eine ganz andere Weise, nämlich durch Einwirkung von Schwefelstickstoff auf Piperidin, erhalten worden.

n-Thionylpiperidin, $(C_5H_{10}N)_2SO$.

Vier Moleküle Piperidin (15 g) wurden in (100 ccm) trockenem, unter 50° siedendem Petroläther gelöst und unter sorgfältiger Vermeidung des Zutrittes von feuchter Luft 1 Molekül (5.3 g) Thionylchlorid in (25 ccm) trockenem Petroläther gelöst, tropfenweise und unter Kühlung hinzugefügt. Nach beendeter Reaction wurde möglichst rasch filtrirt, mit trockenem Petroläther nachgewaschen und vom Filtrat der grösste Theil des Aethers durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt. Beim Stehen des Rückstandes im Vacuum-exsiccator neben Phosphorsäureanhydrid krystallisirt alsdann die Thionylverbindung, welche auf Thonplatten getrocknet und aus trockenem Aether umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Procente: N 12.96, S 14.81.
Gef. » » 12.69, » 14.43.

Das Thionylpiperidin, $(C_5H_{10}N)_2SO$, krystallisirt in weissen Blättchen, die bei 46° schmelzen und in Aether und Petroläther leicht und unverändert löslich sind. Es wird von Wasser allmählich,

namentlich leicht beim Erwärmen zersetzt, indem sich Schwefeldioxyd und Piperidin bilden; wässrige Alkalien wirken nicht stärker als Wasser, Säuren lösen jedoch momentan unter Zersetzung und Entwicklung von Schwefeldioxyd. Das Thionylpiperidin ist danach ähnlich wie das Monothiopiperidin eine schwache Base, nur dass hier die Zersetzung in Lösung viel schneller erfolgt als bei der Thioverbindung.

Lässt man das Thionylpiperidin an der Luft liegen, so wird es bald in Aether völlig unlöslich; es ist alsdann unter Aufnahme von Wasser in ein Additionsproduct von Schwefeldioxyd und Piperidin, $C_5H_{10}NH, SO_2$, übergegangen:



Letzteres entsteht auch direct, wenn man in eine Lösung von Piperidin in trockenem Aether Schwefeldioxyd einleitet. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit sehr stark und es scheidet sich am Boden des Gefässes eine ölige Schicht ab, welche in einer Eismischung krystallinisch erstarrt. Die auf Thonplatten abgepresste und im Vacuumexsiccator neben Phosphorsäureanhydrid aufbewahrte Substanz ergab bei der Analyse auf die obige Formel stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}NH, SO_2$.

Procente: S 21.48, N 9.39.

Gef. » » 21.16, » 9.21.

Die Verbindung bildet weisse, kleine Nadeln, die im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 70° schmelzen, in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich sind und an der Luft allmählich zerfliessen. Von Säuren wird die Verbindung sofort zersetzt.

Das Schwefligsäurepiperidin entspricht den Verbindungen des Anilins, Toluidins u.s.w.¹⁾ mit Schwefeldioxyd und ist wie diese als Thionaminsäure, $C_5H_{10}N \cdot SO_2H$, zu betrachten.

Es sind danach jetzt vier am Stickstoff geschwefelte Derivate des Piperidins bekannt:

$(C_5H_{10}N)_2S$, Monothiopiperidin.

$(C_5H_{10}N)_2SO$, Thionylpiperidin.

$(C_5H_{10}N)_2SS$, Dithiopiperidin.

$(C_5H_{10}N)_2SO_2$, Sulfurylpiperidin.

(Sulfopiperidid.)

Von diesen Verbindungen ist nur die letztere, welche von A. Töhl und F. Framm²⁾ erhalten wurde, gegen Säuren unter gewöhnlichen Bedingungen beständig. Dieselbe ist keine Base, während die Monothio- und auch die Thionylverbindung basische Eigenschaften

¹⁾ Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 182.

²⁾ Diese Berichte 27, 2012.

besitzen und auch die unten beschriebene Phosphorylverbindung, $\text{PO}(\text{NC}_2\text{H}_5)_3$, wohl charakterisirte Salze bildet.

n-Thiodiäthylamin, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{S}$.

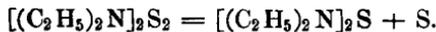
Die Verbindung wird in entsprechender Weise wie das Piperidid unter Anwendung von reinem Diäthylamin erhalten. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelbe Flüssigkeit, die durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt wird.

Analyse: Ber. Procente: S 18.18.

Gef. » » 18.35.

Das Thiodiäthylamin bildet eine fast farblose, nur ganz schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei $84\text{--}86^\circ$ siedet und einen eigenthümlichen, an Chlorschwefel erinnernden, meiner Ansicht nach nicht gerade angenehmen Geruch besitzt. Sie wird von Wasser und Alkalien kaum verändert, von Säuren sofort klar gelöst und dann unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt, besitzt also wie das Monothiopiperidid und im Gegensatz zu dem Dithiodiäthylamin basische Eigenschaften.

Die Verbindung entsteht auch, wenn man das Einwirkungsproduct von Einfach-Chlorschwefel auf Diäthylamin nicht zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, sondern die unreine Dithioverbindung der directen Destillation im Vacuum unterwirft und diese Destillation einigemal wiederholt, wobei eine rothe harzige Substanz, die wahrscheinlich freien Schwefel enthält, hinterbleibt:



Die so erhaltene Monothioverbindung siedet unter 23 mm Druck bei $92\text{--}93^\circ$ und gab bei der Analyse:

Ber. Procente: S 18.18, N 15.91.

Gef. » » 18.68, 18.24, » 15.79.

n-Thionyläthylamin, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{SO}$.

(untersucht von Hrn. Schindler).

Thionylchlorid (1 Mol.) wirkt auf eine ätherische Lösung von Diäthylamin (4 Mol.) ebenso energisch ein, wie Chlorschwefel. Verfährt man genau wie oben angegeben, so hinterbleibt nach Verjagung des Aethers eine dunkle Flüssigkeit, die unter vermindertem Druck destillirt die reine Thionylverbindung liefert. Der letzte Theil zersetzt sich bei der Destillation.

Analyse: Ber. Procente: S 16.67, N 14.58.

Gef. » » 16.77, » 14.94.

Das Thionyläthylamin ist frisch destillirt eine hellgelbe, bald dunkel werdende Flüssigkeit, welche unter $27\text{--}28$ mm Druck bei 118° siedet und ein spec. Gewicht von 0.9854 bei 15° besitzt, also etwas leichter als Wasser ist. Sie wird von Wasser und verdünntem

Alkali ganz allmählich, von Säuren momentan gelöst, indem Schwefeldioxyd und Diäthylamin bzw. dessen Salze entstehen. Die Verbindung ist also eine schwache Base.

Das Thionyl-diäthylamin und die beschriebene entsprechende Piperidinverbindung bilden die ersten Derivate des Thionylchlorids, die den substituirten Harnstoffen entsprechen:



Die primären und secundären Amine verhalten sich also charakteristisch verschieden gegen Thionylchlorid; während erstere Thionylamine bilden, in denen beide Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch Thionyl ersetzt sind und die leicht durch Alkali zerstört werden, liefern letztere den Harnstoffen ähnlich zusammengesetzte Substanzen, von schwach basischem Charakter, die sich in Säuren sofort unter Zersetzung lösen.

Während die Chloride und Oxychloride des Schwefels so energisch auf Piperidin und die aliphatischen Amine einwirken, dass diese stark mit Aether oder Petroläther verdünnt werden müssen, kann man Phosphoroxychlorid direct zu diesen Basen hinzutropfen lassen, wobei allerdings noch immer eine heftige Reaction unter Zischen eintritt. Hr. stud. Werner hat zunächst genauer untersucht das Phosphorylpiperidin oder das

Tripiperidin-*n*-phosphinoxyd, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3\text{PO}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man zu 50 g Piperidin (6 Mol.) die sich in einem Rundkolben befinden, allmählich 14 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) unter guter Kühlung hinzutropfen, wobei lebhaftes Zischen beim Zusatz jeden Tropfens eintritt, und der Kolbeninhalt durch das ausgeschiedene salzsaure Piperidin allmählich eine breiförmige Consistenz annimmt. Nach Beendigung der Reaction wird der Kolben auf freier Flamme so lange erhitzt, bis der ganze Inhalt zu einer dunkelbraunen, gleichmässigen Flüssigkeit zusammengeschmolzen ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure, wodurch das salzsaure Piperidin gelöst wird und schüttelt das abgeschiedene dunkelbraune Oel mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird längere Zeit mit Thierkohle behandelt, dann vom Filtrat der Aether abgezogen und das zurückbleibende gelbe Oel in einem evacuirten Exsiccator sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen scheidet sich dann eine Krystallmasse aus, die, wenn die Menge derselben nicht mehr zunimmt, auf Thonplatten abgepresst und aus Aether umkrystallisirt wird. Die ölige Mutterlauge liefert beim Stehen weitere Mengen von Krystallen.

Die Analyse der erhaltenen Substanz führte zu der Formel $(C_5H_{10}N)_3PO$.

Analyse: Ber. Procente: C 60.20, H 10.03, N 14.06, P 10.38.
 Gef. » » 59.62, » 10.30, » 13.82, » 10.60.

Das Phosphorylpiperidin bildet grosse durchsichtige Krystallblätter, welche bei 75 bis 76° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht, in Wasser fast unlöslich sind. Die Verbindung hat basische Eigenschaften, indem sie von concentrirter Salzsäure sofort, von mässig verdünnter allmählich aufgelöst wird. Durch starke Verdünnung mit Wasser (oder durch Zusatz von Alkali) wird das Phosphorylpiperidin wieder abgeschieden. In verdünnter (50procentiger) Essigsäure ist es unlöslich, leicht löslich in Eisessig. Es wird auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt. Da das Sulfopiperidid, $(C_5H_{10}N)_2SO_2$, keine basischen Eigenschaften besitzt, so glaubten wir anfangs, dass bei der vorliegenden Verbindung der Phosphor in den Kern eingetreten sei, also eine Verbindung $(NH.C_5H_9)_3PO$ vorläge. Es ergab sich jedoch, dass die Verbindung weder eine Nitroverbindung noch ein Acetyl- oder Benzoylderivat zu bilden vermag, sodass die Gruppe NH darin nicht angenommen werden kann¹⁾.

Salzsaures Phosphorylpiperidin, $(C_5H_{10}N)_3PO, 3 HCl$.

Das Salz wird beim Eindampfen der Lösung der Phosphorylverbindung in Salzsäure auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung des Piperidids erhalten.

Analyse: Ber. Procente: HCl 26.67.
 Gef. » » 26.61.

Es bildet lange feine durchsichtige Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft zerfliessen.

Platindoppelsalz, $(C_5H_{10}N)_3PO, 3 H_2PtCl_6 + 6 H_2O$.

Versetzt man eine salzsaure Lösung des Phosphorylpiperidids mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft auf dem Wasserbade, so krystallisirt das Platindoppelsalz in grossen schönen orangefarbenen Nadeln aus, die bei 215° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Pt 35.02.
 Gef. » » 34.80.

Quecksilberdoppelsalz, $[(C_5H_{10}N)_3PO]_2, HgCl_2$.

Diese Verbindung fällt sofort aus, wenn man zu einer salzsauren Lösung der Base eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid hinzu-

¹⁾ Eine entsprechende Verbindung des Tetrahydrochinolins ist ebenfalls erhalten worden.

fügte und wird durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: Hg 23.02.
Gef. » » 23.72.

Das Salz bildet kleine weisse Krystalle, welche bei 105° schmelzen. Auch ein Golddoppelsalz lässt sich erhalten.

Ebenso wie auf Piperidin wirkt das Phosphoroxychlorid auch auf aliphatische Amine ein (primäre und secundäre) indem sowohl die Phosphorylverbindung als auch *n*-Oxychlorphosphine entstehen. Auch das Phosphorsulfochlorid ist mit in den Kreis der Untersuchung gezogen und liefert z. B. mit Diäthylamin merkwürdige, täuschend wie Campher riechende Körper.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt; ich möchte mir daher das skizzirte Gebiet nochmals ausdrücklich reserviren.

Rostock, den 30. April 1895.

209. Arthur R. Ling und Julian L. Baker: Ueber Octacetylmaltose.

(Eingeg. am 18. April.)

Unter diesem Titel haben wir in der Sitzung der Chemical Society am 17. Januar 1895 einen Vortrag gehalten ¹⁾. Derselbe ist später in Form einer kurzen Abhandlung herausgegeben worden ²⁾.

In dieser Mittheilung bringen wir experimentelle Thatsachen, welche uns zu der Schlussfolgerung führen, dass Herzfeld's Beschreibung der Octacetylmaltose nicht vollkommen genau ist ³⁾. Herr Herzfeld hat nun in ganz neuerer Zeit eine Abhandlung: »Ueber die spezifische Drehung der Acetylmaltose und Maltose ⁴⁾« veröffentlicht, in welcher er die Genauigkeit unserer Beobachtungen, so weit dieselben den Schmelzpunkt und das spezifische Drehungsvermögen der Octacetylmaltose betreffen, anerkennt. Er hat jedoch eines sehr wichtigen Punktes, auf welchen wir die Aufmerksamkeit gelenkt haben ⁵⁾, nicht Erwähnung gethan, nämlich dass er in seiner Originalmittheilung über diesen Gegenstand angegeben hat, die Octacetylmaltose sei in Chloroform unlöslich. Dass dies nicht der Fall ist, wird hinreichend bewiesen durch die Thatsache, dass Herzfeld in seiner letzten Ab-

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1895, No. 146, S. 2.

²⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 1895, 212.

³⁾ Diese Berichte 13, 267 und Ann. d. Chem. 220, 215.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 440. ⁵⁾ loc. cit.