

Das Hydroxyd, $C_6H_5(NHC_6H_5)_3P.OH$, aus der alkoholischen Lösung des Chlorides durch Natronlauge abgeschieden, bildet ein weisses bei 216° schmelzendes Pulver.

Analyse: Ber. Procente: N 10.33.

Gef. » » 10.49.

Das Phenyltrianilphosphoniumbromid, $C_6H_5(NHC_6H_5)_3PBr$, durch Umsetzung aus dem Chlorid mit Bromkalium in alkoholischer Lösung erhalten, stellt kleine weisse Nadeln dar, die bei 235° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.05.

Gef. » » 9.37.

Das Phenyltrianilphosphoniumjodid, $C_6H_5(NHC_6H_5)_3PJ$, in derselben Weise mittelst Jodkalium dargestellt, bildet kleine gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 165° liegt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.23.

Gef. » » 8.57.

Das durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhaltene Nitrat endlich scheidet sich in kleinen weissen Krystallen, die bei 160° schmelzen, aus.

Rostock, den 12. August 1895.

442. A. Töhl: Spaltung des Thiophens durch Piperidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die schwere Zugänglichkeit des Amidothiophens veranlasste mich zu Versuchen, Derivate desselben durch Einwirkung secundärer Basen auf Chlor-, Brom- oder Jodthiophen zu gewinnen. Es stellte sich heraus, dass, während Diäthylamin erst bei unangenehm hoher Temperatur auf Bromthiophen reagirt, letzteres durch Piperidin im geschlossenen Rohr bei ca. 240° unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Piperidin angegriffen wird.

10 g reines Monobromthiophen, welches nach der von Töhl¹⁾ und Schultz angegebenen Methode dargestellt war, wurden mit 10.5 g (2 Mol.) Piperidin im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 240° erhitzt. Obleich eine erhebliche Menge schön krystallisirten Piperidinsalzes das Rohr durchsetzte, zeigte sich doch, dass die Reaction nur unvollkommen verlaufen war und neben einer neuen Base noch viel unangegriffenes Bromthiophen wiedergewonnen werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2835.

mählich 20 g zerschnittenes Natrium eingetragen; sobald die Reaction träge wurde und Natriumalkoholat sich ausschied, wurde etwas Alkohol hinzugegeben. Nach beendeter Reaction wurde das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destillirt. Die nach dem Alkohol mit Wasser übergehende Base wurde in das salzsaure Salz verwandelt und dieses zur Trockne verdampft. Zum Umkrystallisiren eignete es sich nicht, da es äusserst zerfliesslich ist. Die daraus durch Natronlauge abgeschiedene Base stellt ein farbloses Oel dar, welches einen an Coniin erinnernden Geruch besitzt und unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 290—300° (uncorr.) überdestillirt. Es verharzt nicht beim Aufbewahren.

Analyse: Ber. Procente: C 75.00, H 12.50, N 12.50.
Gef. » » 74.87, » 12.88, » 12.75.

Das Platindoppelsalz

fällt aus verdünnter salzsaurer Lösung der Base durch Platinchlorid aus und schmilzt unter Zersetzung über 220°.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.74.
Gef. » » 30.42.

Die beschriebene Base kann aufgefasst werden als Derivat des Tetramethylendiamins (Putrescins); vielleicht gelingt es auch auf analoge Weise z. B. zu dem Tetraäthyl-Putrescin zu gelangen, indem man Jodthiophen mit Diäthylamin nur höher erhitzt und die gebildete Base mit Natrium und Alkohol behandelt.

Das Tetramethylendipiperidid würde auch durch Einwirkung von Piperidin auf Tetramethylenbromid entstehen müssen; da aber letzteres nicht zugänglich ist, habe ich zum Vergleich das

Trimethylendipiperidid, $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$, dargestellt, indem ich 20 g Trimethylenbromid mit 4 Mol. Piperidin, gelöst in wasserfreiem Benzol, allmählich zusammenbrachte und die Reaction durch Erhitzen des Gemisches am Rückflusskühler zu Ende führte. Die zu einem Krystallbrei erstarrte Masse wurde mit Natronlauge geschüttelt und die in der Benzollösung enthaltene Base durch Fractioniren gereinigt.

Der Siedepunkt lag bei 274—275° (uncorr.), also ca. 20° niedriger als bei der obigen Verbindung, die sich in der Zusammensetzung durch den Mehrgehalt einer CH_2 -Gruppe unterscheidet. Für das aus Aethylenbromid und Piperidin darstellbare Aethylendipiperidid ist von Brühl¹⁾ der Siedepunkt 263° angegeben.

Das Trimethylendipiperidid ist der Tetramethylenverbindung sehr ähnlich. Beide Basen lösen sich in Wasser wenig, die Lösung trübt

¹⁾ Diese Berichte 4, 739.

sich beim Erhitzen, um beim Abkühlen wieder klar zu werden. Der Geruch des Trimethyldipiperidids erinnert ebenfalls an Coniin:

Analyse: Ber. Proc.: C 74.28, H 12.38, N 13.39.
Gef. » » 74.74, 74.63, » 12.93, 12.80, » 13.52.

Das Platindoppelsalz

scheidet sich durch Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base krystallinisch aus. Es schmilzt unter Zersetzung (nicht scharf) über 240°.

Analyse: Ber. Proc.: Pt. 31.45.
Gef. » » 31.26.

Das salzsaure Salz des Trimethyldipiperidids ist wie das der obigen Base sehr hygroskopisch. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base dargestellt, zerfloss es an der Luft sehr schnell.

Durch Zusatz von Goldchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base scheidet sich ein Golddoppelsalz ab, welches bei 188—190° schmilzt.

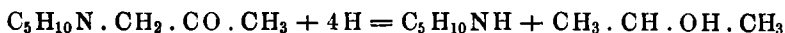
Rostock, den 14. August 1895.

443. R. Stoermer und O. Dzimski: Ueber einige disubstituirte Amidoacetone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von dem Einen von uns und O. Burkert¹⁾ angestellten Untersuchungen über das Piperidoaceton setzten wir nach verschiedenen Richtungen fort. Ein Versuch, das Piperidoaceton zu dem entsprechenden Alkohol, dem schon von Ladenburg beschriebenen Piperpropylalkin²⁾ zu reduciren, gelang leider nicht, weder in alkalischer noch in saurer Lösung. Bei kurzer Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wurde es überhaupt nicht verändert, bei sehr langer und energischer Einwirkung aber gespalten, sodass Piperidin und Isopropylalkohol resultirte.



Es wurde dies dadurch bewiesen, dass das Reactionsproduct ausgeäthert, der Rückstand der ätherischen Auszüge mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann destillirt wurde. Das Destillat gab starke Jodoformreaction, was Piperidoaceton übrigens sonderbarerweise

¹⁾ Diese Berichte 28, 1250.

²⁾ Diese Berichte 14, 1880.