

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz.

Ber. für  $C_{17}H_{25}O_3N$ , HCl.

0.1981 g Sbst.: 0.1441 g  $H_2O$  und 0.4511 g  $CO_2$ .

0.2478 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

0.28 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 773 mm).

Ber. Cl 10.84, N 4.27, C 62.29, H 7.93.

Gef. » 11.02, » 4.36, » 62.10, » 8.08.

Euphthalminsalicylat,  $C_{17}H_{25}O_3N$ ,  $C_6H_4(OH).COOH$ .  
Dieser Körper wird erhalten durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Base und Salicylsäure in absolut ätherischer Lösung. Er lässt sich aus absolutem Alkohol-Aether umkrystallisiren und schmilzt dann bei 115—116°. Von Wasser wird er sehr leicht aufgenommen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz.

Ber. für  $C_{24}H_{51}O_6N$ .

I. 0.2236 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 740 mm).

II. 0.2296 g Sbst.: 0.1524 g  $H_2O$  und 0.5614 g  $CO_2$ .

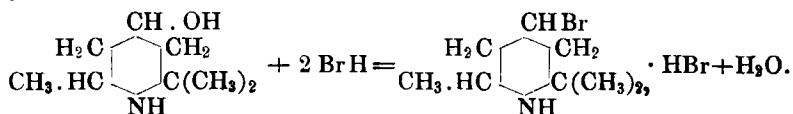
$C_{24}H_{51}O_6N$ . Ber. N 3.26, C 67.13, H 7.22.

Gef. » 3.48, » 66.68, » 7.37.

## 129. H. Pauly und C. Harries: Zur Kenntniss der $\gamma$ -Halogenpiperidine.

(Eingegangen am 6. April.)

Durch Anlagerung von Jodwasserstoff an die Acetonine erhielt E. Fischer<sup>1)</sup> Jodpiperidine. Dieselben Verbindungen lassen sich auch direct aus dem Triacetonalkamin, bez. Vinyldiacetonalkamin durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure gewinnen. In analoger Weise liefert Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Brombasen, z. B. entsteht aus Vinyldiacetonalkamin, das wir speciell [in den Kreis unserer Untersuchung gezogen haben,  $\gamma$ -Bromtrimethylpiperidin:



Wir haben die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren [auf Vinyldiacetonalkamin deshalb studirt, weil dieses, wie Harries<sup>2)</sup> feststellte, in 2 stereoisomeren Formen auftritt, und weil wir hofften, auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1791 und 1796.

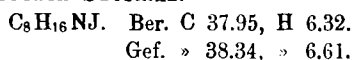
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 294, 336.

dem gedachten Wege zu je 2 sterisch verschiedenen Jod-, bez. Brom-Trimethylpiperidinen gelangen zu können, die den beiden Alkaminen entsprechen würden. Indessen entsteht immer nur je ein Halogenderivat, von denen die Jodbase mit der von E. Fischer aus Vinyl-diacetonin durch JH-Anlagerung erhaltenen identisch ist.

Ferner gedachten wir durch Umsetzung der Halogenbasen mit den Silbersalzen der Benzoësäure und Mandelsäure zu den von Harries<sup>1)</sup> beschriebenen Tropeinen der Alkamine zu kommen. Allein hier verlief die Reaction so, dass beispielsweise aus mandelsaurem Silber und Jodtrimethylpiperidin neben Jodsilber mandelsaures Vinyl-diacetonin entstand. Es bildet sich also intermediär durch JH-Abspaltung aus der Jodbase das Jodhydrat des Vinyl-diacetonins, welches sich dann mit dem Silbersalz umsetzt. Thatsächlich gehen auch die  $\gamma$ -Halogenpiperidine — besonders bei Gegenwart von Wasser — sehr leicht in die isomeren halogenwasserstoffsäuren Acetonine über.

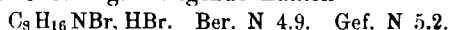
#### $\gamma$ -Jodtrimethylpiperidin.

Das Jodhydrat des  $\gamma$ -Jodtrimethylpiperidins scheidet sich als schwerlösliches, sandiges Pulver ab, wenn man 1 Theil Vinyl-diacetonalkamin,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form, mit 4 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) 1 Stunde lang im Rohr auf 150° erhitzt. Löslichkeit: 1 Theil in 18–20 Theilen kochenden Wassers. Die durch kohlen-saure Alkalien in Freiheit gesetzte Base vom Schmp. 61° erwies sich in jeder Beziehung identisch mit der seinerzeit von E. Fischer<sup>2)</sup> beschriebenen Substanz.



#### $\gamma$ -Bromtrimethylpiperidin.

Das Bromhydrat der Brombase entsteht auf dieselbe Weise, wie das Jodhydrat der Jodbase, wenn man eines der Alkamine anstatt mit Jodwasserstoffsäure mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.8) behandelt. Es krystallisirt aus Wasser (Löslichkeit: 1 Theil in 7 Theilen Wasser von 100°) in kleinen zugespitzten Prismen. Bei 100° getrocknetes Salz gab folgende Zahlen:



Die freie Brombase wird aus dem Bromhydrat durch kohlen-saure Alkalien als Oel abgeschieden, das in der Kälte zu einer bei 16° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Sie ist, wie die Jodbase, in Wasser so gut wie unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes und ihrer Zersetzlichkeit in der Hitze konnte sie nicht in eine zur Analyse geeignete

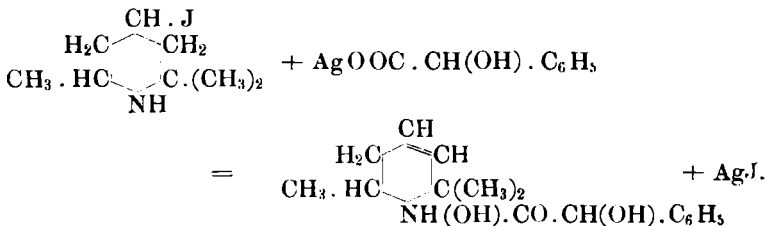
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 296, 328.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1791 und 1796.

Form gebracht werden. Sie wurde deshalb in das pikrinsaure Salz übergeführt, das beim Zusammengeben einer alkoholischen Pikrinsäurelösung und einer petrolätherischen Lösung der Base ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in zwitterartig verwachsenen, braungelben, quadratischen Täfelchen vom Schmp. 188—190°.

$C_8H_{16}NBr, C_6H_3O_7N_3$ . Ber. N 12.9. Gef. N 13.5.

Zur Umsetzung mit mandelsaurem Silber wurden äquivalente Mengen der Jodbase und mandelsauren Silbers in petrolätherischer Lösung 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Es schieden sich neben Jodsilber alsbald weisse Flocken aus, welche aus kochendem Toluol in feinen Nadelchen vom Schmp. 147° krystallisirten. Da die Analyse (ber. Proc. N = 5.21) nicht entschied, ob Phenylglykolyl-vinyldiacetonalkamin oder das isomere mandelsaure Vinyldiacetonin vorlag, so wurde Letzteres zum Vergleich aus Vinyldiacetonin und Mandelsäure dargestellt, und in jeder Hinsicht (Schmp. 147°, Analyse, gef. N = 5.17) mit dem aus der Jodbase und mandelsaurem Silber erhaltenen Körper als identisch erkannt. Die Reaction wird in folgenden Formeln wiedergegeben:



### 130. Hermann Pauly: Ueber die Einwirkung von Brom auf Triacetonamin.

(Eingegangen am 6. April.)

Lässt man in eine wässrige Lösung von Triacetonaminbase durch Bromkaliumlösung verdünntes Brom (am besten 1 Th. Brom auf 1 Th. Bromkalium in 2 Th. Wasser) unter Kühlung allmählich einfließen, so fallen nach einander zwei Körper aus.

Den zuerst entstehenden erhält man ausschliesslich, solange nicht mehr als die einem Atom entsprechende Menge Brom auf 1 Mol. Triacetonamin verbraucht ist, als einen blassgelben krystallinischen Niederschlag. Lässt man dann mehr Brom zufließen, so scheidet sich der zweite Körper als rothgelb gefärbtes, sandiges Pulver aus.

Der Erste ist seinem Verhalten und der Analyse nach