

Tropinonsemicarbazon.

Anhangsweise sei hier noch das Semicarbazon des Tropinons beschrieben, das wir gelegentlich zur Identificirung des Ketons dargestellt haben; es unterscheidet sich von anderen Semicarbazonen durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser.

Die wässrige Lösung von 1 g Tropinon wird mit salzsaurem Semicarbazid (0.8 g) und Soda (0.38 g) versetzt, dann nach kurzem Stehen mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Chloroform öfters ausgeschüttelt. Beim Eindunsten der Chloroformlösung hinterbleibt das krystallinische Semicarbazon, das sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Holzgeist leicht in der Wärme, ziemlich schwer in der Kälte, in Chloroform ziemlich schwer, in Aether sehr schwer löst. Es krystallisirt aus alkoholischer Lösung in länglichen, sechsseitigen Täfelchen, welche unscharf bei 212—213° schmelzen.

0.1537 g Sbst.: 0.3082 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 30.7 ccm N (722 mm, 14°).

C₉H₁₆N₄O. Ber. C 55.10, H 8.16, N 28.47.

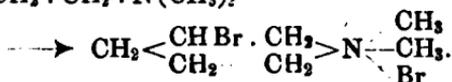
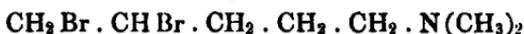
Gef. » 54.69, » 8.34, » 28.34.

47. Richard Willstätter: Ueber die Reaction des Dimethylpiperidins mit Halogenen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. Januar.)

Mit dem Verhalten von Dimethylpiperidin gegen Halogene haben sich schon vor einer Reihe von Jahren A. Ladenburg und G. Merling beschäftigt; Ladenburg¹⁾ beschrieb das Jodür der Base und Merling²⁾ untersuchte die Einwirkung von Brom, wobei er in untergeordneter Menge das bromwasserstoffsäure Salz eines Dibromids, als Hauptproduct aber das Ammoniumbromid einer bromhaltigen Base auffand. Für diese merkwürdige Reaction gab W. Roser³⁾ eine im Princip richtige Erklärung, welche Merling experimentell bestätigte: Dimethylpiperidin addirt zwei Atome Brom und das Dibromid lagert sich nach Roser's Annahme um in Monobromdimethylpiperidinammoniumbromid, entsprechend den Formeln:

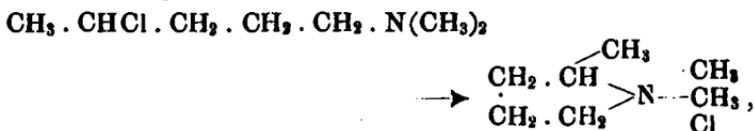


¹⁾ Diese Berichte 14, 1344; Ann. d. Chem. 247, 58.

²⁾ Diese Berichte 17, 2139; 19, 2628.

³⁾ Diese Berichte 19, 1601.

Als später Merling¹⁾ in seiner bewunderungswürdigen Arbeit: »Ueber das Verhalten des Dimethylpiperidius und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff«, beobachtete, dass die Chlorwasserstoffadditionsproducte von Dimethylpiperidin und einigen ähnlichen, ungesättigten Basen leicht in Pyrrolidinderivate übergehen, nach dem Schema:



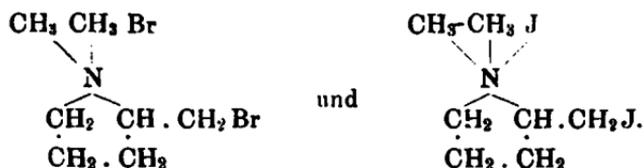
da liess er die Frage offen, ob auch bei der Addition von Halogenen Abkömmlinge des Pyrrolidins oder im Einklang mit der älteren Annahme Piperidinderivate entstehen.

Nun geben die Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure auf diese ungesättigten Basen keinen Anhaltspunkt für die Entscheidung, ob eine überwiegende Tendenz zur Bildung des Pyrrolidin- oder des Piperidin-Ringes besteht. Aus dem Dimethylpiperidin entsteht eben eine Pyrrolidinverbindung, weil in seinem Chlorwasserstoffadditionsproduct das Halogen an das vierte Kohlenstoffatom (vom Stickstoff aus) gebunden ist und andererseits liefert das Dimethyl- α -pipercolin (oder Pentallylcarbindimethylamin) bei der nämlichen Reaction ein Piperidinderivat, weil in dem Zwischenproduct eine ϵ -halogenirte Base vorliegt:



ein Analogon des Gabriel'schen²⁾ Chloramylamins.

Die primär entstehenden Halogenadditionsproducte des Dimethylpiperidins enthalten Halogen am vierten und fünften Kohlenstoffatom; es besteht daher die Möglichkeit ebenso für die Schliessung des fünf- wie des sechs-gliedrigen Ringes. Es hat sich nun gezeigt, dass die Bildung der Pyrrolidinderivate bevorzugt wird und dass den Umwandlungsproducten der ungesättigten Base folgende Constitution zukommt:



Dem Jodür des Dimethylpiperidius hat Ladenburg die Formel einer tertiären Base zugeschrieben³⁾, welche das Halogen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthält, nämlich:



¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 310.

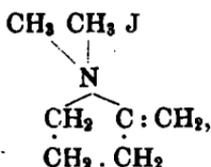
²⁾ Diese Berichte 25, 415.

³⁾ Ann. d. Chem. 247, 91.

Dieser Auffassung widersprechen indessen schon die physikalischen Eigenschaften, die Löslichkeitsverhältnisse und die neutrale Reaction des Körpers; ferner lässt sich derselbe ohne Aenderung der Eigenschaften und des Jodgehalts aus concentrirter Jodwasserstoffsäure umkrystallisiren, andererseits mit Aetzkali aus wässriger Lösung ausfällen; das Jodür ist also ein Ammoniumsalz. Die beiden Halogenatome sind ganz verschiedenartig gebunden; das eine Atom wird, wie schon Ladenburg angab, beim Digeriren mit Chlorsilber durch Chlor ersetzt, das andere hingegen lässt sich leicht in Form von Jodwasserstoff beim Erwärmen mit Aetzkalkalien abspalten. Endlich entsteht aus dem Jodür beim Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd, indem beide Halogenatome austreten, die Lösung eines Ammoniumoxydhydrats, welche erst bei der Destillation eine unlösliche, tertiäre Base, Ladenburg's Dimethylpiperidein, liefert.

Dieses Ammoniumjodid und das Bromammoniumsalz von Merling sind ganz analog constituirt.

Beide kann man leicht in das nämliche ungesättigte Ammoniumjodid von folgender Constitution:



überführen, eine wohlcharakterisirte Substanz, und in das entsprechende Chlorid, das zur Identificirung gut geeignete platin- und goldchlorwasserstoffsäure Salze liefert; diese ungesättigten Ammoniumsalze entstehen sowohl beim Neutralisiren der mit Silberoxyd aus dem Bromid und Jodid gebildeten Oxydhydratlösungen, wie auch direct bei der Einwirkung von Alkalien¹⁾.

Nur ein bemerkenswerther Unterschied zeigt sich bei der Einwirkung der beiden Halogene auf Dimethylpiperidin: Allein bei der Addition von Brom gelingt es, das Zwischenproduct der Reaction zu fassen, das Dibromamyl dimethylamin:

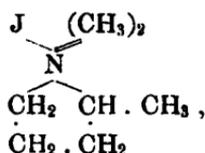


Das Hydrobromid desselben erhielt Merling bei der Bromirung in Schwefelkohlenstoff als Nebenproduct; ausschliesslich entsteht es, wenn man in bromwasserstoffsaurer Lösung Brom addirt; wird die Lösung alkalisch gemacht, so fällt, wie schon Merling beobachtete,

¹⁾ Auffällig erscheint es, wie leicht das primär gebundene Halogenatom unter Entstehung einer Doppelbindung austritt; es gelingt nicht, es durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen.

die gebromte Base als alkalisch reagirendes, ätherlösliches, schweres Oel aus, das spielend leicht die Umwandlung in das neutral reagirende, ätherunlösliche Salz erleidet. Dagegen gewann ich das Letztere direct und quantitativ bei der Einwirkung von Brom unter denjenigen Bedingungen, die auch für die Bereitung des Jodürs geeignet sind.

Die Constitution der halogenirten Ammoniumsalze habe ich durch Reduction beider zum Dimethyl- α -methylpyrrolidinammoniumjodid,



feststellen können. Aber es ergaben sich bei diesem Process unerwartete Schwierigkeiten. Die üblichen Reductionsmittel, beispielsweise sogar Zinkstaub und Wasser, wirken zwar leicht ein, öffnen aber auffälliger Weise den Pyrrolidinring. Und die durch Alkalien erzeugten ungesättigten Ammoniumsalze leisten der Hydrirung Widerstand, so geht z. B. das Dimethyl- α -methylpyrrolidinammoniumjodid bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure nur in ein isomeres, ungesättigtes Jodid, wahrscheinlich in Folge Wanderns der Doppelbindung, über. Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken zwar bei 200° die gewünschte Reduction, allein diese Reaction erlaubt keine zuverlässige Folgerung. Während aber Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor gar keine Veränderung bewirkt, liess sich die Reduction zum Jodmethylat des *N*, α -Dimethylpyrrolidins vollkommen glatt und quantitativ mit Hilfe von Zinkstaub und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur ausführen. Das Reductionsproduct entsprach völlig den ausführlichen, genauen Angaben von Merling¹⁾, sowie von G. Fenner und J. Tafel²⁾, und wurde auch identificirt mit einem nach Merling's Methode dargestellten Vergleichspräparat.

Endlich habe ich das Jodmethylat in das Chlorid umgewandelt und aus Letzterem durch trockne Destillation das *N*-Methyl- α -methylpyrrolidin erhalten.

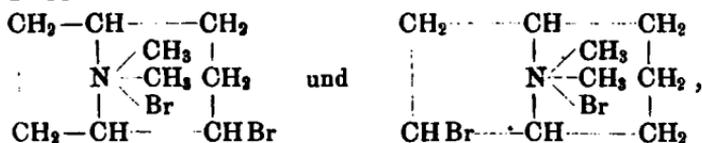
Auch ähnliche³⁾ Verbindungen, die durch die üblichen Reductionsmittel Aufspaltung erleiden, konnte ich mit Hilfe der nämlichen Re-

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 318.

²⁾ Diese Berichte 31, 916.

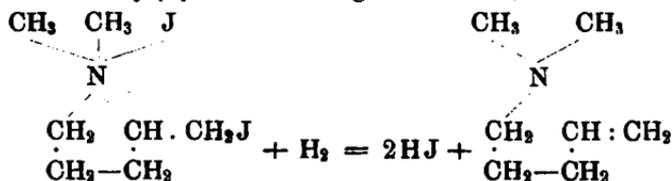
³⁾ Auch in manchen anderen Fällen scheint diese Reductionsmethode vortreffliche Dienste zu leisten, z. B. da, wo die Abspaltung von Halogenwasserstoff vermieden werden soll.

ductionsmethode glatt reduciren, z. B. folgende Verbindungen der Tropingruppe:



Monobromtropfanbrommethylate, über die in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

Sehr merkwürdig erscheint die Aufspaltung, welche das Jodammoniumjodid und die entsprechende Bromverbindung, bei der Einwirkung der meisten Reducionsmittel in saurer, alkalischer und neutraler Lösung erleiden, z. B. beim Behandeln mit Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure, ja sogar schon mit Zinkstaub und Wasser. Es hat sich gezeigt, dass dabei ungemein leicht und in theoretischer Ausbeute Dimethylpiperidin zurückgebildet wird, nach der Gleichung:



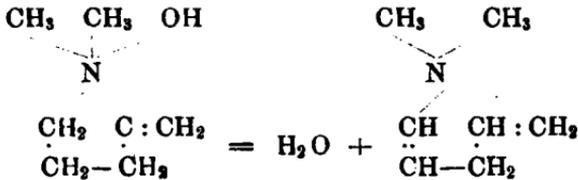
Bei dem Jodür des Dimethylpiperidins könnte diese Reaction auf den ersten Blick für die Formel Ladenburg's sprechen, wenn nicht durch das Verhalten gegen Zinkstaub und Jodwasserstoff die Constitution dieser Pyrrolidiniumverbindungen unzweideutig klargelegt würde; immerhiu sei noch hervorgehoben, dass das ungesättigte Jodid, in welches Alkalien das jodirte Ammoniumsalz umwandeln, beim Behandeln mit Reducionsmitteln nicht ebenfalls Dimethylpiperidin liefert, sondern intact bleibt.

Bei der beschriebenen Entstehung des Dimethylpiperidins handelt es sich übrigens um eine allgemeinere Reaction; ganz analog lassen sich nämlich die angeführten Tropanderivate zu ungesättigten Basen der Cycloheptanreihe aufspalten. Mithin verhalten sich bei der Reduction die Halogenatome in diesen halogenirten Ammoniumsalzen genau ebenso wie diejenigen in den Halogenadditionsproducten der Olefine; sie treten gleichzeitig ohne Ersatz durch Wasserstoff aus, indem der Ring aufgespalten und aus dem Ammoniumsalz eine ungesättigte tertiäre Base gebildet wird.

Aus dem Jodür des Dimethylpiperidins hat Ladenburg durch Bearbeitung mit Silberoxyd eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base, das Dimethylpiperidein, erhalten; dabei wurde irrthümlich angenommen¹⁾, dass die bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das

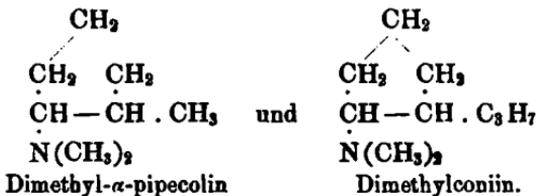
¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 59.

Jodür entstehende wässrige Lösung das Dimethylpiperidein enthalte und mit Säuren die Salze der Base liefert. Das, übrigens in Wasser fast unlösliche, Dimethylpiperidein entsteht erst bei der Destillation des durch das Silberoxyd gebildeten Ammoniumoxydhydrats gemäss folgender Formulirung ¹⁾:



und die Salze des Ammoniumhydroxyds sind ganz verschieden von denen des Dimethylpiperideins.

Hinsichtlich der Entstehung und ihres Verhaltens, z. B. gegen Jod, sind dem Dimethylpiperidin die Basen analog, welche bei der erschöpfenden Methylierung von Pipecolin und Coniin entstehen. Nun hat Ladenburg ²⁾ in einer neueren Arbeit mit M. Mugdan und O. Brzostovicz vor fünf Jahren das Dimethylconiin und Dimethylpipecolin in optisch activem Zustand erhalten und daraus gefolgert, dass diese Basen keine wahren Analoga des Dimethylpiperidins, keine ungesättigten aliphatischen Amine seien. Ladenburg giebt mit einigem Vorbehalt folgenden Formeln den Vorzug:



Indessen spricht doch entschieden gegen diese Auffassung die Anlagerung von Salzsäure und die spielend leicht stattfindende Addition von Jod, überdies auch in unzweideutiger Weise das Verhalten gegen Kaliumpermanganat, welches ich geprüft habe. Es zeigte sich, dass genau ebenso wie Dimethylpiperidin auch Dimethylpipecolin und Dimethylconiin in schwefelsaurer Lösung gegen Kaliumpermanganat völlig unbeständig sind, während zwei zum Vergleich bereitete gesättigte carbocyclische Basen, nämlich Aminocyclopentan von J. Wislicenus ³⁾ und Aminocycloheptan von W. Markownikoff ⁴⁾ als permanganatbeständig im Sinne der von Baeyer'schen Reaction befunden wurden.

¹⁾ Der Ort der Doppelbindungen im Dimethylpiperidein ist unbestimmt.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 344.

³⁾ Ann. d. Chem. 275, 325.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. 49, 423.

Experimenteller Theil.

Jodid und Bromid des Dimethylpiperidins¹⁾.

Die Darstellung des Jodids erfolgte mit geringen Abänderungen nach Ladenburg's²⁾ Angaben. Ich vermied die Bildung von Perjodid und erhielt beinahe theoretische Ausbeute, als ich z. B. zur Mischung von 30 g Dimethylpiperidin mit 120 g Alkohol unter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine die alkoholische Lösung von 67 g Jod in der fünffachen Menge Alkohol langsam eintropfen liess. Aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkrystallisirt, bildet das α -Jodmethyl-dimethylpyrrolidinammoniumjodid krystallwasserfreie, schneeweisse, lange Prismen, die bei 211—212° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in siedendem Alkohol recht schwer löslich; aus Letzterem krystallisirt es in kleinen, sechsseitigen Täfelchen.

Das Jodid ist in Aether unlöslich und reagirt in wässriger Lösung neutral. Es ist offenbar ein Ammoniumsalz, denn es krystallisirt unverändert aus concentrirter Jodwasserstoffsäure, in welcher es bei Siedetemperatur reichlich, in der Kälte schwer löslich ist. 0.2717 g Sbst. (aus JH krystallisirt): 0.3483 g AgJ.

$C_7H_{15}NJ_2$. Ber. J 69.15. Gef. J 69.26.

Es wird auch durch kalte concentrirte Natronlauge unverändert aus wässriger Lösung abgeschieden; für die Analyse war es erforderlich, die Fällung rasch zu isoliren und reichlich mit Wasser, sowie mit Alkohol auszuwaschen.

0.2009 g Sbst.: 0.2559 g AgJ.

$C_7H_{15}NJ_2$. Ber. J 69.15. Gef. J 68.82.

Das Bromid des Dimethylpiperidins gewinnt man vortheilhafter als nach der Vorschrift von Merling³⁾, indem man 20 g Dimethylpiperidin mit 200 ccm Chloroform mischt und unter sorgfältiger Kühlung und Umrühren die Lösung von 28.4 g Brom in 284 ccm Chloroform tropfenweise einfliessen lässt. (Ausbeute 46 g.)

Während bei dieser Methode unmittelbar das Ammoniumbromid sich ausscheidet, beobachtet man die verschiedenen Phasen der Reaction,

¹⁾ Der Name »Dimethylpiperidin« rührt bekanntlich davon her, dass A. W. Hofmann die Base als ein Homologes des Piperidins betrachtete; weiterhin hat sich die nämliche, sehr ungeeignete Bezeichnungsweise für die zahlreichen Producte erschöpfender Methylierung von Pyrrolidinen, Piperidinen und vielen Alkaloiden eingebürgert. Es wäre sehr zweckmässig, für das Dimethylpiperidin und die analogen, durch Ringspaltung entstehenden, ungesättigten Amine eine neue Bezeichnung einzuführen, durch welche diese Basen von ihren cyclischen Isomeren unterschieden würden, deren Namen sie unrechtmässig entlehnt haben.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 58.

³⁾ Diese Berichte 17, 2139.

wenn man auf folgendem Wege das Brom addirt: bromwasserstoffsaures Dimethylpiperidin wird in Wasser gelöst und die berechnete Menge Brom, mit Eisessig verdünnt, unter Kühlung eingetrofft; zum grössten Theil wird das Halogen sofort unter Entfärbung aufgenommen. Wenn man dann die Lösung unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit Natronlauge alkalisch macht, so fällt ein schweres, basisch reagirendes, farbloses Oel aus, welches sich in Aether löst und damit rasch extrahirt wird. Wie bereits Merling gezeigt hat, stellt dieses Oel das wahre Bromid des Dimethylpiperidins dar; es erleidet die Umwandlung in das Ammoniumbromid langsam schon beim Aufbewahren in ätherischer Lösung, schnell und oft mit explosionsartiger Heftigkeit beim Eindampfen der ätherischen Lösung auf dem Wasserbad, am glattesten beim gelinden Erwärmen mit Alkohol nach vorsichtigem Verjagen des Aethers. Nach dieser Methode erzielte ich Ausbeuten von 55—60 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung wird der Körper aus Weingeist umkrystallisirt; er scheidet sich in länglichen, vierseitigen, meist trapezförmigen Täfelchen und kurzen Prismen aus, die bei ca. 232° unter heftiger Gasentbindung schmelzen.

Erhitzt man das Bromid oder Jodid mit Zinkstaub zur beginnenden Zersetzung, so färben die auftretenden Dämpfe den salzsäuregetränkten Fichtenspahn intensiv roth.

α-Brommethyl-*N*-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid.
 $C_7H_{15}NClBr$.

Die beiden Bromatome des aus Dimethylpiperidin gebildeten Ammoniumbromids sind ungleichartig gebunden; bei der Einwirkung feuchten Chlorsilbers wird das eine durch Chlor ersetzt und es entsteht ein in Wasser sehr leicht, in siedendem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer lösliches Ammoniumchlorid, das man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Sprit in schönen, farblosen, glänzenden Prismen und länglichen, sechsseitigen Täfelchen vom Schmelz- und Zersetzungs-Punkt 224—225° gewinnt; es ist krystallwasserfrei.

0.2254 g Sbst.: 0.3248 g AgCl + AgBr.

$C_7H_{15}NClBr$. Ber. Br + Cl 50.49. Gef. Br + Cl 50.20.

α-Brommethyl-*N*-dimethylpyrrolidinammoniumjodid.
 $C_7H_{15}NBrJ$.

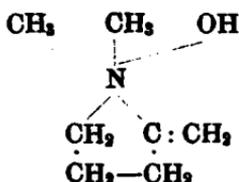
Wenn man zur concentrirten Lösung des Bromids die molekulare Menge Jodkalium hinzufügt, so scheidet sich das Jodmethylat des Bromdimethylpyrrolidins in Krystallnadeln ab; aus wenig siedendem Wasser krystallisirt es in viereckigen Tafeln, die unter Aufschäumen bei 218—219° schmelzen; in siedendem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich.

0.2020 g Sbst.: 0.2650 g AgBr + AgJ.

$C_7H_{15}NBrJ$. Ber. Br + J 64.64. Gef. Br + J 64.21.

Salze des α -Methylen-*N*-dimethylpyrrolidinammoniumhydroxyds, $C_6H_{11}N(CH_3)_2OH$.

Beim Erwärmen mit Alkalilauge verlieren Bromid und Jodid des Dimethylpiperidins ein Molekül Halogenwasserstoff und gehen in die Salze des folgenden ungesättigten Ammoniumhydroxyds,



über, die sich auch durch Digeriren mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd und Neutralisiren der Hydroxylösung mittels der Halogenwasserstoffsäuren bereiten lassen. Von Wichtigkeit war es, festzustellen, dass Bromid und Jodid die nämlichen ungesättigten Verbindungen liefern, was namentlich durch den Vergleich des auf verschiedenen Wegen erhaltenen, charakteristischen Jodids, $C_7H_{14}NJ$, und der Gold- und Platin-Doppelsalze aus dem entsprechenden Chlorid gelang.

10 g Jodid, $C_7H_{15}NJ_2$, habe ich mit 80 g 25-procentiger Natronlauge fünf Minuten lang gekocht; dabei wandelt es sich in ein stark lichtbrechendes, schweres, farbloses Oel um, das beim Erkalten schön krystallinisch erstarrt. Zur Isolirung wird dasselbe noch in flüssigem Zustand im Scheidetrichter abgehoben oder es wird mit einer grossen Menge stark abgekühlten Chloroforms extrahirt; dabei beobachtet man, dass eine ganz geringe Quantität Chloroform die Verflüssigung des bereits krystallisirten Jodids bewirkt. Bei der Darstellung desselben aus dem Bromid bedarf es nur des Zusatzes von Jodkalium zur alkalischen Flüssigkeit.

Das ungesättigte Jodid löst sich spielend in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem, schwer in kaltem Alkohol; es krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, durchsichtigen Prismen und in seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 196° unter Zersetzung. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Chloroform; es löst sich leicht in der Kälte (besonders bei $0-10^\circ$), sehr schwer in der Wärme und wird schon bei Handwärme aus der kalt gesättigten Lösung als schweres Oel abgeschieden, in welchem wohl ein Chloroformadditionsproduct vorliegt.

I. Aus dem Jodid $C_7H_{15}NJ_2$. 0.1863 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.1818 g AgJ. II. Aus dem Bromid $C_7H_{15}NBr_2$. 0.2558 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.2506 g AgJ.

$C_7H_{14}NJ$. Ber. J 58.09. Gef. J I. 52.72, II. 52.93.

Das Bromid, $C_7H_{14}NBr$, ist in kaltem Chloroform leicht löslich und scheidet sich beim Erwärmen der Lösung in feinen Krystallnadelchen aus; es ist hygroskopisch; das Chlorid ist sehr zerfiesslich.

Das Platindoppelsalz des Chlorids, $C_7H_{14}NCl$, ist in Wasser leicht löslich; aus sehr concentrirter Lösung abgeschieden, wurde es aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet orangerothe, derbe, tafelförmige Krystalle von vorwiegend prismatischem Habitus mit pyramidalen Endflächen, bei raschem Krystallisiren auf dem Objectträger Täfelchen von sechseckigem Umriss. Es erleidet bei ca. 210° allmähliche Zersetzung ohne bestimmten Schmelzpunkt.

I. Aus $C_7H_{15}NJ_2$ dargestellt. 0.1592 g Sbst. (lufttrocken): 0.0492 g Pt.

II. Aus $C_7H_{15}NBr_2$ dargestellt. 0.1634 g Sbst. (lufttrocken): 0.0502 g Pt.
($C_7H_{14}NCl$)₂PtCl₄. Ber. Pt 30.84. Gef. Pt I. 30.90, II. 30.72.

Das Golddoppelsalz ist schwer löslich und bildet einen citronengelben, krystallinischen Niederschlag, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser goldgelbe, mikroskopische Prismen und längliche, sechsseitige Blättchen; aus siedendem Alkohol scheidet es sich in schönen, langen Nadeln aus. Schmilzt unter Zersetzung bei $226-227^\circ$.

I. Dargestellt aus dem Jodid. 0.1942 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.0850 g Au. II. Dargestellt aus dem Bromid. 0.1997 g Sbst. (lufttrocken): 0.0867 g Au.

$C_7H_{14}NAuCl_4$. Ber. Au 43.72. Gef. Au I. 43.77, II. 43.42.

Mit Rücksicht auf Ladenburg's Annahme, dass dieses Gold- und das zuvor erwähnte Platin-Doppelsalz Salze des Dimethylpiperideins seien, habe ich letztere Base zum Vergleich bereitet; sie entsteht erst bei der Destillation des durch Behandeln von $C_7H_{15}NJ_2$ und $C_7H_{15}NBr_2$ mit Silberoxyd gewonnenen Ammoniumoxydhydrats, offenbar genau ebenso unter Sprengung des Pyrrolidinringes wie sich das Dimethylpiperidin durch Aufspaltung des Piperidinkerns bildet. Die Salze des Dimethylpiperideins zeigen ganz andere Eigenschaften; das schwer lösliche Goldsalz ist eine sehr leicht unter Metallabscheidung sich zersetzende ölige Substanz, und auch das platinchlorwasserstoffsäure Salz, das leicht löslich ist, wurde bei vorsichtiger Concentration seiner wässrigen Lösung nur in öligem Zustand erhalten.

Dimethyl- α -Methylpyrrolidinammoniumjodid, $C_7H_{16}NJ$.

In dem Jodür des Dimethylpiperidins lässt sich das an Kohlenstoff gebundene Jodatome mit Hülfe von Zinkstaub und concentrirter Jodwasserstoffsäure glatt durch Wasserstoff ersetzen; man erhält auf diese Weise so gut wie quantitativ das Jodmethylat des *N*-Methyl- α -Methylpyrrolidins, welches bereits von G. Merling¹⁾ sowie von

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 318.

G. Fenner und J. Tafel¹⁾ beschrieben wurde und augenfällige Unterschiede vom Jodmethylat des *N*-Methylpiperidins aufweist.

20 g Jodid des Dimethylpiperidins übergiesst man mit 160 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und trägt unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und unter Umrühren mit der Turbine im Verlaufe einer Stunde 20 g Zinkstaub in kleinen Portionen in die Flüssigkeit ein, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Das Jodid löst sich allmählich in der farblos werdenden Säure auf, während der Zinkstaub ruhig und langsam einwirkt; ich liess mit demselben die Flüssigkeit über Nacht in der noch mehrere Stunden wirksamen Kältemischung stehen und befreite dann die Lösung vom übrig gebliebenen Zinkschwamm. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand ohne Rücksicht auf die entstehende ölige Anscheidung mit etwas Wasser aufgenommen und mit concentrirter Natronlauge versetzt. Es tritt nur ein ganz schwacher basischer Geruch auf und es scheidet sich das gebildete Ammoniumjodid ölig ab, das in der Hauptmenge im Scheidetrichter abgelassen wird und dessen letzte Antheile man mit viel Chloroform extrahirt.

Das bald krystallinisch erstarrende Jodmethylat löst sich in Wasser sehr leicht und auch (zum Unterschied vom Dimethylpiperidinammoniumjodid) in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur recht leicht, dagegen viel schwerer bei 0° und noch niedrigerer Temperatur. Es lässt sich daher aus Alkohol bei starker Abkühlung, wie auch durch Einstellen in eine Aetheratmosphäre gut umkrystallisiren; es bildet kleine, glänzende, farblose, am Licht gelblich werdende, reguläre Krystalle, namentlich Octaëder. In kaltem Chloroform ist es beträchtlich löslich, in warmem viel schwerer. — Es schmilzt nicht bis 300°.

0.1719 g Sbst.: 0.1670 g AgJ. — 0.2187 g Sbst.: 0.2129 g AgJ.

$C_7H_{16}NJ$. Ber. J 52.62. Gef. J 52.49, 52.60.

Die Wiederholung des Reductionsversuches mit dem Bromid führte zum nämlichen Ergebniss.

Das dem Ammoniumjodid entsprechende Sulfat, von welchem man eine Probe rasch durch Behandeln mit Silberoxyd und Versetzen mit Schwefelsäure erhält, ist gegen Kaliumpermanganat in kalter, verdünnter Lösung beständig. Erhitzt man eine Probe des Jodmethylats zur beginnenden Zersetzung, so zeigen die Dämpfe die Fichtenspahnreaction der Pyrrole; das Gleiche gilt für das oben erwähnte, ungesättigte Jodid, $C_7H_{14}NJ$, aber keineswegs für das Dimethylpiperidinammoniumjodid.

Erhitzt man das Jodid des Dimethylpiperidins mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) und rothem Phosphor einige Zeit am Rückflusskühler, so wird es nicht angegriffen und wieder unverändert

¹⁾ Diese Berichte 31, 906.

ausgeschieden; dagegen erfolgt beim Erhitzen im Einschlusrohr auf 200° Reduction und es entsteht ebenfalls, wie durch Umwandlung in das Platindoppelsalz des Chlorids nachgewiesen wurde, das Dimethyl- α -Methylpyrrolidinammoniumjodid, allerdings in weniger reinem Zustand; als Nebenproduct tritt in untergeordneter Menge eine Base auf.

Das mit Zinkstaub-Jodwasserstoff gewonnene α -Methyl-dimethylpyrrolidiniumjodid habe ich durch Digeriren mit Chlorsilber in das zerfliessliche Chlorid umgewandelt, um dieses in das gut charakterisirte platin- und gold-chlorwasserstoffsäure Salz und andernteils in *N*-Methyl- α -methylpyrrolidin überzuführen. Vergleichspräparate für alle diese Substanzen habe ich nach G. Merling's Methode mittelst der Addition von Salzsäure an Dimethylpiperidin gewonnen und damit die Identität sicher bestätigt.

Dimethyl- α -methylpyrrolidinammonium-Platinchlorid scheidet sich aus mässig concentrirter Lösung langsam in kleinen, glänzenden, scharf ausgebildeten, orangeröthen Krystallen ab, welche sich in kaltem Wasser viel schwerer als in warmem lösten und daraus umkrystallisirt wurden. Das Salz bildet reguläre Krystalle, namentlich Combinationen von Würfel und Octaëder, daneben reine Octaëder; Hr. Prof. Dr. P. Groth hatte die Güte, diese Feststellung zu bestätigen, welche mit den Angaben von Fenner und Tafel übereinstimmt. Das Platindoppelsalz löste sich bei 20° in 27.5 Theilen $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, bei Siedetemperatur in 6.5 Theilen. (Nach Fenner und Tafel: 1:30 bezw. 1:6.) Bei raschem Erhitzen schmolz es bei 254° unter lebhafter Zersetzung, deren Beginn aber schon früher durch Dunkelfärbung kenntlich wird. (Nach Fenner und Tafel gegen 240° Verfärbung, bei 255° Gasentwicklung.) Das Salz ist frei von Krystallwasser.

0.1293 g Sbst.: 0.0392 g Pt.

($C_7H_{16}N_2$)₂PtCl₆. Ber. Pt 30.63. Gef. Pt 30.32.

Dimethyl- α -methylpyrrolidinammonium-Goldchlorid fiel rasch als dichtflockiger, eigelber Niederschlag aus und wurde theils durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, wobei es in langen, dünnen, goldgelben Nadeln sich abschied, theils durch Auflösen in Aceton (darin schon kalt sehr leicht löslich) und Ausspritzen mit Wasser, wodurch es in Flocken, die aus mikroskopischen Nadelchen bestanden, erhalten wurde. Das Goldsalz löste sich in 72 Theilen siedender $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure (nach Fenner und Tafel etwa 60 Theile), die auf 20° abgekühlte Lösung enthielt noch 1 Theil Salz : 191 Theilen $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure. Das Golddoppelsalz zersetzte sich, rasch erhitzt, bei 288—289° unter Aufschäumen (Fenner und Tafel 290°).

0.2616 g Sbst. (lufttrocken): 0.1138 g Au.

$C_7H_{16}N_2AuCl_4$. Ber. Au 43.51. Gef. Au 43.50.

Das *N*-Methyl- α -methylpyrrolidin habe ich aus dem anhaltend bei 140° getrockneten, hygroscopischen Chlormethylat durch Destillation bereitet, um durch den Vergleich mit dem *N*-Methylpiperidin endgültig festzustellen, dass die Halogenadditionsproducte des Dimethylpiperidins Pyrrolidinderivate sind. Während Methylpiperidin bei 106–107° siedet, destillirte meine Base als ein piperidinartig riechendes, mit Wasser mischbares Oel vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 96 und 97°. (Sdp. des Methyl- α -methylpyrrolidins nach Merling 96–97°, Fenner und Tafel 96–96.5°, Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz¹⁾ 98–101°, R. Hielscher²⁾ 87–88.5°.)

Zur Analyse führte ich die Pyrrolidinbase in ihr platinchlorwasserstoffsaurer Salz über, das in orangerothern, breiten Spiessen und Prismen vom Schmp. 223–224° (unter Zersetzung) krystallisirte. (Nach Merling gegen 225°.)

0.1952 g Sbst.: 0.0623 g Pt.

(C₈H₁₃N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 32.05. Gef. Pt 31.92.

Bildung von Dimethylpiperidin aus den Halogenadditionsproducten.

20 g Ammoniumbromid wurden in 100 ccm Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln mehrere Stunden lang mit einem Ueberschuss von Zinkstaub digerirt; dann lässt sich beim Versetzen mit Alkali schon die Bildung einer sehr beträchtlichen Menge Base constatiren. Um die Reduction quantitativ verlaufen zu lassen, erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad; nach dem Abfiltriren vom Zinkschlamm schied sich beim Sättigen mit Aetznatron die entstandene Base als heftig riechendes, farbloses Oel ab; sie wurde abgehoben und mit Baryumoxyd getrocknet. Die Ausbeute betrug 8 g, d. i. fast die berechnete Menge. Die in Wasser schwer lösliche Base, von der eine Probe in kalter, schwefelsaurer Lösung Permanganat momentan entfärbte, zeigte den Sdp. 118° (corr.) sowie alle übrigen charakteristischen Merkmale und die Zusammensetzung des Dimethylpiperidins.

0.2487 g Sbst.: 0.6756 g CO₂, 0.2932 g H₂O.

C₇H₁₅N. Ber. C 74.21, H 13.38.

Gef. » 74.09, » 13.10.

Das Jodid des Dimethylpiperidins zeigt das nämliche Verhalten gegen Zinkstaub (oder Aluminiumpulver) und Wasser; auch beim Erwärmen mit Zinkgranalien und verdünnter Schwefelsäure oder auch mit Natriumamalgam liess sich die so gut wie quantitative Abspaltung der Base beobachten. Endlich überzeugte ich mich davon, dass noch

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 353.

²⁾ Diese Berichte 31, 280.

eine Reihe anderer Reductionsmittel, z. B. Zinn und Salzsäure, auf das Jodid und das Bromid im gleichen Sinne einwirken.

Um zu erkennen, ob das so entstandene Dimethylpiperidin völlig identisch ist mit dem Product der erschöpfenden Methylierung des Piperidins, insbesondere ob in dem Reductionsproduct nicht etwa die Doppelbindung einen anderen Ort einnimmt, bot sich das sicherste Mittel in der Rückumwandlung in die Ausgangssubstanzen, in der Addition von Brom und Jod. Sowohl die bei der Reduction des Jodids, wie die aus dem Bromid entstandene Base addirte Brom und Jod unter Bildung des alten α -Brommethyldimethylpyrrolidinammoniumbromids (Zers.-P. 232^o) und der entsprechenden Jodverbindung (Zers.-P. 211—212^o).

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf α -Methylendimethylpyrrolidinammoniumjodid.

Das im Vorausgehenden beschriebene, ungesättigte Jodid ($C_7H_{14}NJ$) vom Schmp. 196^o versuchte ich mit Zinn und Salzsäure zum Dimethyl- α -methylpyrrolidinjodmethylat zu reduciren; indessen entsteht daraus bei der Einwirkung dieses Reductionsmittels kein gesättigtes Ammoniumjodid, sondern ein neues ungesättigtes Jodid von gleicher Zusammensetzung, in vielen Eigenschaften der Ausgangssubstanz zwar ähnlich, aber doch von ihr bestimmt verschieden. Eine Wasserstoffanlagerung hat also nicht stattgefunden. Es blieb noch unaufgeklärt, worauf diese unerwartete Isomerie beruht; da das entstehende Ammoniumsalz sich ebenfalls als ein Pyrrolidinabkömmling charakterisirt, so liegt die Vermuthung nahe, dass bei dieser Operation eine Wanderung der Doppelbindung eingetreten ist.

10 g Jodid vom Schmp. 196^o wurden mit 20 g Zinn und 80 g concentrirter Salzsäure bis zur Lösung des Metalls (20 Stunden lang) unter Rückfluss gekocht, die Flüssigkeit dann zur Vertreibung der Salzsäure abgedunstet. Beim Auflösen des syrupösen Rückstandes in Wasser schied sich in reichlichem Betrag ein in prächtigen, hellgelben, langen Prismen und Nadeln krystallisirtes Zinndoppelsalz ab; da aber die getrennte Verarbeitung dieser Ausscheidung und der Lauge zu dem nämlichen, einheitlichen Körper führte, beseitigt man am besten das Zinn aus der Gesamtmenge in einer Portion. Aus dem stark eingeengten Filtrat fällt beim Sättigen mit Aetznatron, wobei etwas Jodkalium zuzufügen war, ein öliges, bald krystallinisch erstarrendes Jodmethylat aus, das in der Hauptmenge noch in flüssigem Zustand abgehoben und von dem der Rest mit Hilfe von viel Chloroform aufgenommen wird. —

Das so gewonnene Ammoniumjodid giebt beim Ueberhitzen intensive Pyrrolreaction, ist ungesättigt (constatirt mit Permanganat bei einer in Sulfat umgewandelten Portion), zeigt ähnliches Verhalten

gegen Chloroform wie die Ausgangssubstanz (ohne jedoch durch Chloroform verflüssigt zu werden), ist aber leichter in Alkohol löslich als die Letztere und besitzt einen viel höheren Schmelzpunkt, der sich bei dreimaligem Umkrystallisiren nicht änderte und allen Antheilen, von der ersten Ausscheidung bis zur Laugenportion, zukam. Das Jodid ist in Wasser und in Alkohol in der Hitze sehr leicht, in der Kälte in Letzterem beträchtlich schwerer, aber immerhin leicht löslich; es krystallisirt daraus in dünnen, weissen, glänzenden Blättern, die oft unscharf begrenzt, manchmal länglich rechteckig oder trapezförmig sind, bei ganz langsamer Krystallisation in derben, unregelmässigen, sechsseitigen Tafeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 232° .

0.1973 g Sbst.: 0.1980 g AgJ.

$C_7H_{14}NJ$. Ber. J 53.09. Gef. J 52.85.

Zur schärferen Charakterisirung habe ich aus dem Jodid das Chlorid gewonnen und dessen platin- und gold-chlorwasserstoffsäures Salz untersucht.

Das Platindoppelsalz bildet Aggregate parallelverwachsener, langer, orangerother Prismen (krystallwasserfrei); es ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich; über 210° erleidet es langsam Zersetzung.

0.2173 g Sbst.: 0.0670 g Pt.

$(C_7H_{14}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.84. Gef. Pt 30.83.

Das Golddoppelsalz löst sich schwer in kaltem, ziemlich schwer in siedendem Wasser, sehr leicht in Aceton und leicht in heissem Alkohol. Aus Letzterem krystallisirt es in dünnen, länglichen Blättchen und Spiessen, aus Wasser in flächenreichen, kleinen Krystallen. Es schmilzt (unter Zersetzung) bei ca. 256° (rasch erhitzt).

0.2672 g Sbst. (über Schwefelsäure getrocknet): 0.1167 g Au.

$C_7H_{14}NAuCl_4$. Ber. Au 43.72 Gef. Au 43.67.

Bei einem Theile dieser Arbeit hatte ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. R. Escales zu erfreuen, dem ich dafür auch hier bestens danke.