

laufen lassen. Als Reactionsproducte liefert es Allylbromid und das schon früher erhaltene Dipropylecyanamid.

Allylisopropylanilin wurde aus Isopropylanilin und Allyljodid als anfangs farbloses, sich mit der Zeit dunkler färbendes Oel von nicht unangenehmem Geruch erhalten. Es siedet bei 223—227°.

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.28, H 9.71

Gef. » 81.72, » 9.46.

Mit Platinchlorid wird ein gelbes Doppelsalz erhalten, welches sich bald in ein braunes Harz verwandelt.

Wie bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Allyl und Isopropyl zu erwarten war, ist die Bromcyanreaction auch hier eine verhältnissmässig energische: neben Isopropylphenylcyanamid wird ein bromhaltiger Körper erhalten, der nach nochmaligem Ausfällen mit Aether aus der alkoholischen Lösung in fester Form erhalten wird, hygroskopisch ist und der Analyse zu Folge bromwasserstoffsäures Allylisopropylanilin darstellt.

$C_6H_5.N(C_3H_7).C_3H_7, HBr$. Ber. Br 31.25. Gef. Br 31.14.

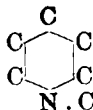
445. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

(III. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das Verhalten eines am Stickstoff alkylirten Piperidins gegen Bromcyan bot von vornherein ein besonderes Interesse aus dem Grunde, weil ja der Complex



an dem molekularen Aufbau einer ganzen Reihe von Alkaloïden theilnimmt und somit die hier gewonnenen Resultate Anhaltspunkte für die Uebertragung der Reaction auf Amine mit complicirterem Bau (Cocain, Tropicin, Nicotin u. s. w.) geben konnten. Zur Untersuchung wählte ich das durch Methylierung des Piperidins leicht in reinem Zustande zugängliche Methylpiperidin. Bezüglich des Verlaufes der Bromcyanreaction liess sich voraussehen, dass sich das Methylpiperidin den aliphatischen Aminen zur Seite stellen würde, d. h. dass seine Reactionsfähigkeit eine recht grosse sei. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Trägt man Bromcyan bei ge-

wöhnlicher Temperatur in Methylpiperidin ein, so erfolgt eine sehr energische Reaction und die ganze Masse verharzt alsbald. Selbst bei guter Kühlung lässt sich nicht immer das Eintreten einer tiefgreifenden Zersetzung vermeiden.

Dagegen verläuft die Reaction glatt bei Anwendung eines Verdünnungsmittels: Man löst das Amin und das Bromcyan in Aether und giesst die abgekühlten Lösungen zusammen; es scheidet sich sofort ein flockiger, weisser Körper ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllt; derselbe stellt ein den früher beobachteten analoges Additionsproduct von Bromcyan an das tertiäre Amin dar, und ist, wie es scheint, beständiger als die additionellen Verbindungen bei Tripropyl-, Aethyldipropyl- und Methylpropyl-Amin; wenigstens bedarf es einer längeren Zeit, bis der Körper unter Auflösung verschwindet. Versuche, denselben direct zu isoliren, blieben leider auch hier erfolglos: Saugt man die weisse Masse schnell ab wäscht mit trockenem Aether und bringt sie in einen Exsiccator, so tritt alsbald eine Gelbfärbung ein, und schliesslich zerfliesst die Masse.

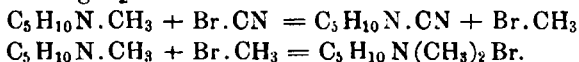
Nach einigem Stehen schrumpft die in Aether suspendirte, weisse Masse zusammen, und die ätherische Lösung färbt sich gelblich. Wird jetzt filtrirt, so hinterbleibt ein fester weisser Körper, der durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether leicht in reinem Zustande gewonnen werden kann; derselbe schmilzt bei 175—180° (nachdem er etwas früher angefangen hat, zu erweichen), ist an der Luft zerfliesslich und färbt sich selbst bei längerem Liegen im Exsiccator gelblich. Bei einer Brombestimmung wurden 41.95 pCt. Brom gefunden, während Methylpiperidin 44.45 pCt. Brom verlangt: Die Verbindung ist demnach als Dimethylpiperidiniumbromid, $C_5H_{10}N(CH_3)_2.Br$ (Ber. Br 41.23), aufzufassen, und der Mehrgehalt an Brom dürfte dadurch zu erklären sein, dass dem Methylpiperidin stets kleine Mengen Piperidin anhaften.

Wird die wässrige Lösung des Bromids mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, die vom Halogensilber abfiltrirte Lösung eingengt und mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung ein in langen Nadeln krystallisirendes Platinsalz ab, welches bei 209—210° schmilzt und dem Platingehalt zu Folge das Platinchloriddoppelsalz des Dimethylpiperidiniumchlorids ist:



Die vom Dimethylpiperidiniumbromid abfiltrirte ätherische Lösung liefert nach dem Abdestilliren des Aethers ein wasserklares, schwach basisch riechendes Oel, welches im Vacuum (10 mm) bei 102—104° siedet und identisch ist mit dem aus Piperidin erhaltenen Cyanpipe-

ridin¹⁾. Kocht man es mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so geht es alsbald in Lösung, und auf Zusatz von Alkali erhält man Piperidin. Der Reactionsverlauf beim Methylpiperidin lässt sich somit durch die beiden Gleichungen darstellen:



Vorläufige, in Anschluss an das Methylpiperidin mit Tropidin angestellte Versuche ergaben, dass die Reaction mit Bromcyan hier wesentlich in derselben Weise verläuft; neben einem festen, in Aether unlöslichen Product, welches augenscheinlich das Tropidinbrommethylat darstellt, erhält man ein gelbes Oel, welches im Gegensatz zum Tropidin fast geruchlos ist und vielleicht das Cyannortropidin darstellt: leider konnte der sichere Beweis bis jetzt noch nicht erbracht werden, da der Körper ausserordentlich unbeständig ist und sich noch nicht im analysenreinen Zustande gewinnen liess; er lässt sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum destilliren, da hierbei vollständige Zersetzung eintritt; auch beim Stehen treten nach kurzer Zeit unter Grünfärbung Zersetzungserscheinungen ein.

446. A. Wohl und C. Oesterlin: Ueber das Benzylhydrazin.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind ausgeführt worden im Zusammenhang mit der weiter unten mitgetheilten Untersuchung über die Structur der Diazohydrazide. Es hatte sich gezeigt, dass die Beständigkeit dieser Verbindungen mit der basischen Natur des darin enthaltenen Hydrazins zunimmt. Die Diazoverbindung eines nicht aromatischen Hydrazins, des Methylhydrazins, z. B. liess sich in ein Aldehyd-Derivat überführen und eröffnete so einen Weg, auf dem die Structur der Diazohydrazide eindeutig festgestellt werden konnte; dazu war es aber nöthig, von einem entsprechenden Aldehydhydrazon von sicher bekannter Constitution auszugehen.

Methylhydrazin reagirt aber, wie Harries und Haga²⁾ gezeigt haben, mit Benzaldehyd so, dass alle drei Wasserstoffatome des Hydrazins durch Benzylidenreste ersetzt werden, also 2 Mol. Hydrazin und 3 Mol. Aldehyd zusammentreten. Nur als Nebenproduct und in geringer Menge entsteht dabei auch eine Verbindung aus je einem Mol. der Componenten, die dem Verbindungstypus der aromatischen Hydrazone

¹⁾ Diese Berichte 32, 1873.

²⁾ Diese Berichte 31, 62