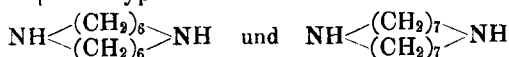


691. J. v. Braun: Zur Kenntniss der cyclischen Imine. III.  
(Mitbearbeitet von C. Müller und E. Beschke.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. December 1906.)

Die Veranlassung zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen gaben die bei der Synthese des Hexamethylen- und Heptamethylen-Imins gewonnenen Resultate<sup>1)</sup> Es hatte sich gezeigt, dass die Bromwasserstoffabspaltung bei dem 6-Bromhexylamin,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$  zum grössten Theil und bei dem 7-Bromheptylamin,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{NH}_2$  in fast ausschliesslicher Weise extramolekular verläuft und zu secundären Iminen  $[(\text{CH}_2)_6 \text{NH}]_x$  und  $[(\text{CH}_2)_7 \text{NH}]_x$  führt; die Molekulargrösse dieser Verbindungen festzustellen gelang nicht, insbesondere gelang es nicht, nachzuweisen, dass sie — was von vornherein anzunehmen am nächsten lag — dem Piperazintypus

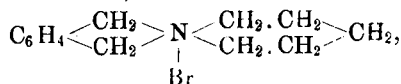


entsprechen.

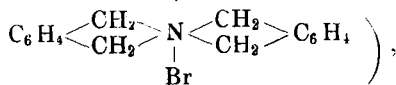
Von dem Wunsche geleitet, diese letztere Annahme auf indirectem Wege wahrscheinlich zu machen, oder sie zu widerlegen, unternahmen wir es, Verbindungen von diesem letzteren Typus darzustellen, um sie mit unseren Körpern zu vergleichen. Wir legten hierbei unseren Versuchen die interessante Beobachtung von Scholtz zu Grunde, welcher bekanntlich gefunden hat<sup>2)</sup>, dass Ammoniumbromide von der Formel  $\text{R} \begin{array}{c} \langle \text{N} \rangle \\ \langle \text{R} \rangle \end{array} \text{R}$ , die einen aromatischen Rest enthalten

Br

(Xylylenpiperidoniumbromid,



und Dixylylenammoniumbromid,



bei der Einwirkung von Ammoniak in cyclische Bisimine,  $\text{R} \begin{array}{c} \langle \text{NH} \rangle \\ \langle \text{NH} \rangle \end{array} \text{R}$

(Xylylenpentamethylendiimin,  $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \langle \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \rangle \\ \langle \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \rangle \end{array} \text{CH}_2$ , und

Dixylylendiimin,  $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \langle \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \rangle \\ \langle \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \rangle \end{array} \text{C}_6 \text{H}_4$ ), übergehen, und wir

<sup>1)</sup> Braun und Steindorff, diese Berichte 38, 3083 [1905]. — Braun und Müller, diese Berichte 39, 4110 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2402 [1891]; 31, 1700 [1898].

versuchten, dasselbe bei Gegenwart von nur aliphatischen Resten R zu verwirklichen. Da uns in erster Linie daran gelegen war, überhaupt Piperazinverbindungen mit längeren Ketten R näher in ihren Eigenschaften kennen zu lernen, und uns weder das Hexamethylenimin noch das Heptamethylenimin in genügender Quantität zur Verfügung standen, so beschränkten wir uns auf die Versuche mit Piperidin, und zwar verfahren wir in folgender Weise.

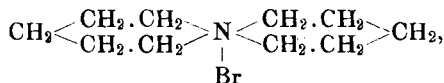
Während sich Dibrompentan mit primären Basen anschliesslich zu tertiären Piperidinen umsetzt:



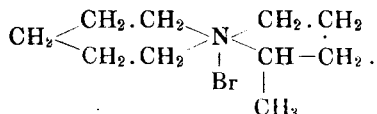
liefert es mit sekundären Basen, soweit bis jetzt untersucht, keine di-tertären Basen der Pentamethylenreihe  $\text{R}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NR}_2$ , sondern quartäre Ammoniumbromide:



Insbesondere entsteht mit Piperidin quantitativ das Bispiperidiniumbromid.



welches so leicht in grossen Mengen dargestellt werden kann. Von dieser Ammoniumverbindung kann man nun ohne Schwierigkeit zu einer isomeren gelangen, die eine Verknüpfung eines Piperidin- und eines (methylirten) Pyrrolidinringes darstellt. Das Bispiperidiniumbromid liefert nämlich bei der Aufspaltung nach Hofmann in nahezu theoretischer Ausbeute das tertiäre Amylenpiperidin,  $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , welches durch Aufnahme von Bromwasserstoff in  $\delta$ -Bromamylpiperidin,  $(\text{CH}_2)_5\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH}_3$ , übergeht, und dieses endlich alkylirt sich intramolekular zum Piperidin-methylpyrrolidiniumbromid:



Diese letztere Verbindung haben bereits Scholtz und Friemehl aus Piperidin und 1,4-Dibrompentan,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH}_3$ , dargestellt und kurz beschrieben<sup>1)</sup>. Da das 1,4-Dibrompentan sehr schwer zugänglich ist, so dürfte für die Darstellung grösserer Mengen der von uns betretene Weg, der das leicht zugängliche 1,5-Dibrompentan zum Ausgangspunkt hat, wohl der leichter gangbare sein.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf diese beiden Ammoniumbromide konnten wir vor allem feststellen, dass ein unerwartet grosser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 848 [1899].



Wenn aber der Bispiperidinring sich so leicht (aus Piperidin und Dibrompentan) bildet, so ist dasselbe in noch höherem Grade für die Bildung des Piperidin-Pyrrolidin-Ringes aus  $C_5H_{10}N.(CH_2)_3.CHBr.CH_3$  zu erwarten.

Es folgt zweitens aus den angeführten Thatsachen, dass es offenbar nicht möglich ist, bei Abwesenheit von aromatischen Resten auf dem von Scholtz vorgezeichneten Wege zu einem zwölf- oder einem elfgliedrigen Bisimin zu gelangen, und diese Thatsache, wenn sie auch negativer Natur ist, ist deshalb interessant, weil die Spannungsverhältnisse in carbocyclischen gesättigten Ringsystemen, soweit bis jetzt bekannt, nach Ersatz von  $CH_2$  durch  $NH$  nur wenig modificirt werden, und unsere Beobachtung über die Nichtexistenz des Ringes  $N.C.C.C.C.C.N$   $\searrow$   $C.C.C.C$   $\swarrow$  in Einklang steht mit dem kürzlichen Befund von Blaise<sup>1)</sup>, wonach das Dekamethylendiamin,  $NH_2.(CH_2)_{10}.NH_2$ , bei intramolekularer Ammoniakabspaltung nicht das elfgliedrige Dekamethylenimin,  $(CH_2)_{10}NH$ , wie man bisher geglaubt hatte<sup>2)</sup>, sondern das damit isomere  $\alpha$ -Hexylpyrrolidin liefert.

Angesichts der unzweifelhaften Existenz des achtgliedrigen Bistrimethylenimins,  $NH \left\langle \begin{array}{l} (CH_2)_3 \\ (CH_2)_3 \end{array} \right\rangle NH$ <sup>3)</sup>, gewinnt die Frage nach der Bildung des zehngliedrigen Bispyrrolidins,  $(CH_2)_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ NH \end{array} \right\rangle (CH_2)_4$ , ein besonderes Interesse; ihre experimentelle Beantwortung haben wir aber vorläufig bis zu einem Zeitpunkt verschieben müssen, wo wir über etwas grössere Mengen des bis jetzt so schwer zugänglichen Dibrombutans,  $Br.(CH_2)_4.Br$ , verfügen werden. Man ersieht jedenfalls aus der Nebeneinanderstellung der von Scholtz und von uns gefundenen Thatsachen, wie complicirt das Problem der Ringbildung bei cyclischen Iminen ist, und wie diese selbst von scheinbar nebensächlichen Constitutionsvorschiedenheiten beeinflusst wird.

#### Dibrompentan und primäre Amine.

Dass sich Dibrompentan und primäre Amine zu tertiären Piperidinen umsetzen, wurde bereits in der ersten Mittheilung über Dibrompentan<sup>4)</sup> am Beispiel des Phenyl-piperidins gezeigt. Das Phenylpiperidin wurde seither verschiedentlich in grösseren Mengen dargestellt — hauptsächlich um seine Verwendbarkeit zur Bildung von

<sup>1)</sup> Compt. rend. 143, 361 [1906].

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Krafft, diese Berichte 39, 2193 [1906].

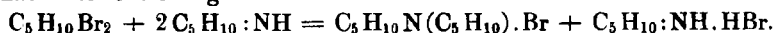
<sup>3)</sup> Howard und Marekwald, diese Berichte 32, 2038 [1899].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 3210 [1904].

Farbstoffen zu studieren, die den vom Dimethylanilin sich ableitenden entsprechen —, und es möge ergänzend zu dem damals Mitgetheilten erwähnt werden, dass die Reaction bei Verarbeitung grösserer Mengen Dibrompentan und Anilin einige Vorsicht erfordert: erwähnt man, um die Reaction einzuleiten, das Gemenge der beiden Körper zu hoch, so kann sie mit explosionsartiger Heftigkeit einsetzen und ist dann nicht mehr zu mässigen. Es empfiehlt sich daher bei grösseren Mengen das Gemisch von Anilin und Dibrompentan auf etwa 50° so lange zu erwärmen, bis sich der Anfang der Reaction bemerkbar macht, die Reaktionsmasse dann sich selbst zu überlassen — event. zu kühlen — und erst zum Schluss, wenn sich die Hauptmenge umgesetzt hat, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Zur Herausarbeitung des Phenylpiperidins leitet man durch das mit Alkali versetzte Reactionsproduct nicht zu lange Wasserdampf, um die Hauptmenge des Anilins zu entfernen, und behandelt den Rückstand, um das Phenylpiperidin ganz frei von Anilin zu bekommen, in der beschriebenen Weise mit Benzolsulfochlorid. Durch fractionierte Destillation allein lässt sich die Base nicht vollkommen vom Anilin trennen. Noch leichter als aromatische primäre Amine wirken naturgemäss die aliphatischen auf das Dibrompentan ein, und in Anbetracht der bekannten Schwierigkeit, reine tertiäre Piperidine durch Alkylierung des Piperidins zu bekommen, dürfte dieser Weg wohl in manchen Fällen zu empfehlen sein. So entsteht z. B. das *N*-Methylpiperidin, welches aus Piperidin und Jodmethyl in reiner Form erst kürzlich von Haase und Wolfenstein<sup>1)</sup> und zwar in der schlechten Ausbeute von 20 pCt. erhalten worden ist, sehr glatt, wenn man 1 Mol. Dibrompentan und 3 Mol. Methylamin (in 33-procentiger wässriger Lösung) unter Zusatz von etwas Alkohol einige Zeit unter zeitweisem Umschütteln stehen lässt; das Dibrompentan verschwindet vollkommen, und wenn man durch die alkalisch gemachte Flüssigkeit Wasserdampf durchleitet, so geht (neben Methylamin) reines Methylpiperidin über, welches, nachdem man es aus dem Destillat mit Alkali in Freiheit gesetzt und getrocknet hat, vom ersten bis zum letzten Tropfen (in einer Ausbeute von über 90 pCt.) bei 107° destillirt. Aehnlich lassen sich auch Aethyl-, Propyl-Piperidin u. s. w. bereiten.

Bispiperidiniumbromid,  $(C_5H_{10})N(C_5H_{10}).Br.$

Bringt man Piperidin mit Dibrompentan zusammen, so erfolgt, wie man auch die Mengenverhältnisse wählen mag, die Reaction stets nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3228 [1904].

Lässt man 2 Mol.-Gew. Piperidin und 1 Mol. Dibrompentan auf einander (am besten in Chloroformlösung) wirken, so erfolgt lebhaftere Erwärmung und die Abscheidung eines Krystallbreis. Wenn man dessen Abscheidung durch Zusatz von Aether vervollständigt und dann filtrirt, so erweist sich das Filtrat frei von Piperidin und von Dibrompentan, und der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung des oben angegebenen Gemenges von quartärem Bromid und bromwasserstoffsäurem Salz.

0.1527 g Sbst.: 0.1432 g AgBr.

Ber. Br 40.00. Gef. Br 40.27.

Bei Anwendung von mehr Piperidin oder mehr Dibrompentan, als der oben angeführten Gleichung entspricht, lässt sich der Ueberschuss der betreffenden Componente im Filtrat nachweisen.

Um aus dem Gemenge das reine quartäre Bromid zu isoliren, löst man in Wasser, macht alkalisch und treibt das Piperidin mit Wasserdampf ab. Sättigt man den klaren Rückstand mit Alkali, so scheidet sich allmählich die quartäre Verbindung als Oel ab, welches bald fest wird. Man filtrirt nach dem Erkalten durch Glaswolle, presst auf Thon und lässt einige Zeit im Exsiccator liegen, durch den man — aus Rücksicht auf das Alkali — einen Strom getrockneter Kohlen-säure streichen lässt. Dann löst man in Alkohol, filtrirt und fällt durch Aether das quartäre Bromid als schneeweisse, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht lösliche Krystallmasse. Die Verbindung ist bei 250° noch nicht geschmolzen und ist wenig hygroskopisch. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

0.2030 g Sbst.: 0.3777 g CO<sub>2</sub>, 0.1589 g H<sub>2</sub>O. — 0.1928 g Sbst.: 0.1562 g AgBr. — 0.1334 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 741 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)Br. Ber. C 51.25, H 8.55, N 5.98, Br 34.2.

Gef. » 50.74, » 8.75, » 6.30, » 34.4.

Das Platindoppelsalz, [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)Cl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, welches aus dem zugehörigen, durch Einwirkung von Chlorsilber entstehenden quartären Chlorid erhalten wurde, ist in Wasser verhältnissmässig leicht löslich, beginnt sich bei 225° zu schwärzen und schmilzt bei 245° unter Aufschäumen.

0.1698 g Sbst.: 0.0466 g Pt.

Ber. Pt 27.23. Gef. Pt 27.44.

Amylenpiperidin (5-Piperidino-penten-1),

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CH:CH<sub>2</sub>.

Eine Lösung des Bis-piperidiniumbromids in Wasser setzt sich mit Silberoxyd sehr schnell und unter schwacher Erwärmung um. Man schüttelt etwa 1/2 Stunde lang unter Anwendung der 1 1/2-fachen theoretisch erforderlichen Menge frisch gefällten Silberoxyds, filtrirt, wäscht das Gemenge von Bromsilber und überschüssigem Silberoxyd gut mit Wasser aus und concentrirt das klare, stark alkalisch reagierende

Filtrat auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, welche beim längeren Verweilen auf dem Wasserbade einen schwachen basischen Geruch zu zeigen beginnt — ein Zeichen der bereits bei dieser Temperatur beginnenden Zersetzung des Ammoniumhydroxyds,  $C_5H_{10}N.(C_5H_{10}).OH$ . Man unterbricht daher, sobald sich der Geruch bemerkbar macht, das Eindunsten und unterwirft die klare Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Zuerst destillirt etwas reines Wasser über, dann folgt ein Gemenge von Wasser und tertiärer Base. Das Destillat ist bis fast auf den letzten Tropfen farblos, und es bleibt im Rückstand in der Regel nur eine kleine Menge Silberoxyd zurück. Zur Reinigung wird die im Destillat enthaltene Base mit Wasserdampf abgeblasen, wobei sie sich sehr leicht verflüchtigt; dann wird nach Zusatz von etwas Alkali ausgeäthert, über Stangenkali getrocknet und fractionirt. Sie destillirt fast ohne Vorlauf bis auf den letzten Tropfen bei  $201-202^\circ$  über und stellt eine wasserklare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar von nicht unangenehmem basischem Geruch.

0.1552 g Sbst.: 0.4450 g  $CO_2$ , 0.1779 g  $H_2O$ . — 0.2550 g Sbst.: 22.0 ccm N ( $25^\circ$ , 753 mm).

$C_{10}H_{19}N$ . Ber. C 78.43, H 12.41, N 9.15.

Gef. » 78.20, » 12.73, » 9.59.

Das Platinsalz des Amylenpiperidins ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt gut. Es schmilzt bei  $99-101^\circ$ .

0.2122 g Sbst.: 0.0580 g Pt.

$(C_{10}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 27.23. Gef. Pt 27.33.

Das Pikrat scheidet sich beim Zusatz von ätherischer Pikrinsäure zur ätherischen Lösung der Base langsam in goldgelben Nadeln ab, die schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $93-94^\circ$  schmelzen.

0.1752 g Sbst.: 23 ccm N ( $25^\circ$ , 758 mm).

$C_{10}H_{19}N.C_6H_3N_3O_7$ . Ber. N 14.65. Gef. N 14.58.

Das Jodmethylat scheidet sich in ätherischer Lösung als schneeweisses, in Alkohol leicht lösliches Krystallpulver vom Schmp.  $159^\circ$  ab.

0.1646 g Sbst.: 0.1319 g AgJ.

$C_{10}H_{19}N.CH_3J$ . Ber. J 43.05. Gef. J 43.25.

Als ungesättigte Base ist das Amylenpiperidin auch gegen eiskalte verdünnte Permanganatlösung in schwefelsaurer Lösung unbeständig. Es wurde versucht, die Base durch Oxydation zu der bereits bekannten  $\gamma$ -Piperidinobuttersäure,  $C_5H_{10}N.(CH_2)_3.CO_2H^1)$ , abzubauen; indessen konnte — wenigstens bei Anwendung kleiner Mengen — die Säure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Eine grössere Menge der Base für Oxydationszwecke zu opfern, schien uns zwecklos, da sich aus Analogie mit den bekannten Producten der Hofmann'schen Aufspaltung des

<sup>1)</sup> Blank, diese Berichte 25, 3042 [1892].

Piperidins [z. B. dem sog. Dimethylpiperidin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ ] und aus der Ueberführung in das Piperidin-Methyl-pyrrolidiniumbromid die Lage der Doppelbindung in der Base ziemlich eindeutig ergibt. Ebenso wenig gelang es uns, den ungesättigten Amylenrest unter Zuhilfenahme der von dem Einen von uns ausgearbeiteten Bromcyanreaction<sup>1)</sup> als Bromamylen,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , abzuspalten; es scheint vielmehr, als fände bei der Einwirkung von  $\text{BrCN}$  auf Amylenpiperidin eine Aufspaltung des Piperidins [zu  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ ] statt, eine Aufspaltung, die inzwischen auch bei einer Reihe anderer cyclischer tertiärer Basen beobachtet worden ist und deren Schilderung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben mag.

$\delta$ -Bromamylpiperidin,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH}_3$ .

Die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Amylenpiperidin erfolgt mit derselben Leichtigkeit wie z. B. an das sogen. Dimethylpiperidin. Die Addition von Bromwasserstoff führt man am bequemsten in wässriger Lösung aus, indem man die Base mit einem Ueberschuss bei 0° gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure mehrere Tage im Eisschrank stehen lässt. Das beim Eindampfen resultirende Bromhydrat ist hygroskopisch; dagegen lässt sich das Pikrat leicht in reiner Form erhalten, wenn man die bromwasserstoffsäure Lösung nahezu neutralisirt, dann sehr stark abkühlt, mit gut gekühltem Alkali versetzt, das als hellbraunes Oel ausfallende gebromte Amin mit Aether ausschüttelt und sofort ätherische Pikrinsäure im Ueberschuss zusetzt. Das Pikrat scheidet sich sehr bald in Form goldgelber Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 122° schmelzen.

0.1304 g Sbst.: 0.0532 g AgBr. — 0.1101 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BrN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ . Ber. Br 17.14, N 12.09.

Gef. » 17.33, » 12.14.

Das freie Bromamylpiperidin ist sehr unbeständig; wenn man es in der beschriebenen Weise aus wässriger saurer Lösung mit Alkali ausfällt, so geht es sehr bald in Lösung; lässt man die ätherische Lösung stehen, so trübt sie sich rasch unter Abscheidung eines Krystallpulvers. In beiden Fällen findet dieselbe Reaction statt — die intramolekulare Alkylierung der gebromten Base zum

Piperidin-Methylpyrrolidiniumbromid,  $(\text{CH}_2)_5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{Br} \\ (\text{CH}_2)_3 \end{matrix}$ .

Zur Darstellung dieses Bromids versuchten wir ursprünglich den beim Bispiperidiniumbromid eingeschlagenen Weg zu benutzen: Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1438, 2728, 2734 [1900].



wässrige Lösung des bromwasserstoffsäuren Bromamylpiperidins wurde alkalisch gemacht, das ausfallende Oel durch schwaches Erwärmen in Lösung gebracht und die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt; es zeigte sich indessen, dass die Hauptmenge des Bromids auch bei Gegenwart von viel Alkali in Lösung bleibt, und selbst durch Abkühlen konnten nur geringe Mengen zur Abscheidung gebracht werden. Infolgedessen zogen wir es vor, die Umwandlung der gebromten Base in das quartäre Bromid in Aether vor sich gehen zu lassen; die wie vorhin in der Kälte ausgefällte Base wurde schnell in Aether aufgenommen, die ätherische Schicht möglichst vollständig von der wässrigen getrennt und der Aether direct abdestillirt. Während des Abdestillirens scheidet sich in immer grösserer Menge das quartäre Bromid ab; nachdem der Aether ganz verdampft ist, erhält man einen mit Oel durchtränkten Rückstand, der sich beim weiteren Erwärmen auf dem Wasserbade sehr bald (bei grösseren Mengen unter starker Wärmeentwicklung) in einen festen Kuchen verwandelt. Man löst in möglichst wenig wasserfreien Alkohol, filtrirt wenn nöthig und fällt mit Aether. Man erhält so das quartäre Bromid als schneeweisses Krystallpulver, welches entsprechend den Angaben von Scholtz und Friemehl und im Gegensatz zum Bispiperidiniumbromid sehr hygroskopisch ist und auch von Alkohol leicht aufgenommen wird. Zur Controlle wurde das Platindoppelsalz dargestellt, welches als rothgelbes, schwer in Wasser lösliches Krystallpulver vom Schmp.  $247^{\circ}$  (nach Scholtz und Friemehl  $250^{\circ}$ ) erhalten wurde.

0.1781 g Sbst.: 0.2179 g  $\text{CO}_2$ , 0.0945 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1202 g Sbst.: 4.2 ccm N ( $25^{\circ}$ , 760 mm). — 0.1977 g Sbst.: 0.0534 g Pt.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N.HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Ber. C 33.51, H 5.58, N 3.91, Pt 27.25.

Gef. » 33.36, » 5.89, » 3.88, » 27.01.

Die Ausbeute an Piperidin-Methylpyrrolidiniumbromid beträgt beim richtigen Arbeiten 94 pCt. der Theorie (bezogen auf Amylenpiperidin).

#### Bispiperidiniumbromid und Ammoniak.

Wird das Bromid mit concentrirtem wässrigen Ammoniak (dreifache Menge) auf  $200^{\circ}$  erhitzt, so ist die Einwirkung eine so langsame, dass selbst nach mehrtägigem Erhitzen keine Veränderung des Rohrinhalts wahrgenommen werden kann. Geht man mit der Temperatur über  $230^{\circ}$  hinaus, so pflegen die Bombenröhren in den meisten Fällen zu platzen. Wir waren daher genöthigt, mit der Temperatur bei etwa  $225^{\circ}$  zu bleiben, und konnten feststellen, dass unter diesen Bedingungen eine sehr langsame Reaction eintritt. Es scheiden sich aus der klaren Flüssigkeit Oeltröpfchen ab, die obenauf schwimmen, deren Menge sich aber mit der Zeit leider nur so wenig vermehrt,

dass z. B. nach zweiwöchentlichem Erhitzen kaum der zehnte Theil des Bromids vom Ammoniak angegriffen und in die wasserunlösliche Verbindung verwandelt wird. Der neue Körper, welcher basische Eigenschaften besitzt, wird durch Ausäthern isolirt, über Stangenkali getrocknet und fractionirt; unter 22 mm Druck geht er constant bei 185—187° als farblose, schwach basisch riechende, mit Wasserdampf nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über, die bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

0.1520 g Subst.: 0.4160 g CO<sub>2</sub>, 0.1755 g H<sub>2</sub>O. — 0.1374 g Subst.: 0.3749 g CO<sub>2</sub>, 0.1535 g H<sub>2</sub>O. — 0.0948 g Subst.: 0.2574 g CO<sub>2</sub>, 0.1050 g H<sub>2</sub>O. — 0.1261 g Subst.: 14.3 ccm N (22°, 748 mm).

Gef. C 74.64, 74.42, 74.15, H 12.92, 12.5, 12.4, N 12.6,

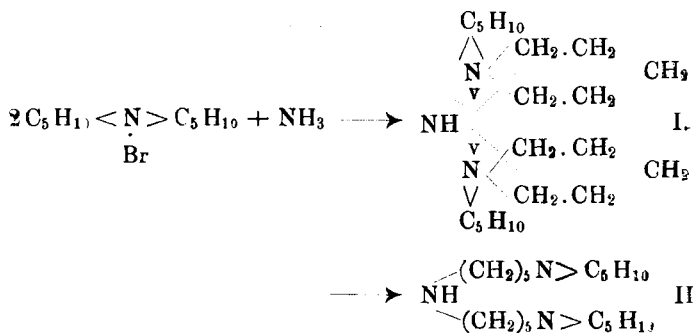
entsprechend der Formel C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>, welche

C 74.3, H 12.69, N 13.0

verlangt, während sich für das Bispiperidin, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N, bei dem übrigen ein niedrigerer Siedepunkt zu erwarten gewesen wäre,

C 70.59, H 12.9, N 16.5

berechnen. Die neue Base ist dreisäurig, wie sich aus der Analyse des salzsauren, platinchlorwasserstoffsäuren und goldchlorwasserstoffsäuren Salzes ergibt, und enthält, da sie mit Benzoylchlorid und mit Benzolsulfochlorid reagirt (mit letzterem unter Bildung einer in Alkali unlöslichen Verbindung), mindestens ein secundäres N-Atom. (In fester, reiner Form konnten leider diese Derivate nicht gewonnen werden.) Wir halten es für wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bispiperidiniumbromid nicht ein, sondern gleichzeitig zwei Moleküle des Bromids angegriffen werden, und dass die zuerst entstehende Imidverbindung I nicht als solche bestehen bleibt, sondern, da der elektrochemische Gegensatz der an die fünfwerthigen N-Atome gebundenen Reste zu gering ist, um die Ammoniumform existenzfähig zu machen, sie sich unter Aufspaltung zweier Piperidinkerne in den isomeren Körper II umlagert:



Das Chlorhydrat der Base  $C_{20}H_{41}N_3$  wird erhalten, wenn man die Base mit Salzsäure zur Trockne eindampft, den festen Rückstand auf Thon trocknet, in Alkohol löst und mit Aether versetzt. Es fällt in feinen, weissen Kryställchen aus, die keinen Schmelzpunkt haben, sondern sich beim Erhitzen allmählich zersetzen.

0.1345 g Subst.: 0.1299 g AgCl.

$C_{10}H_{41}N_3 \cdot 3HCl$ . Ber. Cl 24.6. Gef. Cl 23.9.

Das Platindoppelsalz fällt sofort auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base als rother krystallinischer, auch in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Es beginnt sich bei  $215^{\circ}$  zu schwärzen und schmilzt bei  $229^{\circ}$  unter Aufschäumen.

0.1224 g Subst.: 0.1161 g  $CO_2$ , 0.0520 g  $H_2O$ . — 0.1068 g Subst.: 4.5 ccm N ( $22^{\circ}$ , 742 mm). — 0.1293 g Subst.: 0.406 g Pt.

$(C_{20}H_{41}N_3 \cdot 3HCl)_2(PtCl_4)_3$ . Ber. C 25.53, H 4.69, N 4.5, Pt 31.2.

Gef. » 25.86, » 4.75, » 4.6, » 31.4.

Das Goldsalz erhält man in concentrirter Lösung als gelben Niederschlag, der sich in heissem Wasser ziemlich leicht löst und sich beim Br-kalten in gelben Kryställchen vom Schmp.  $170-171^{\circ}$  abscheidet.

0.1310 g Subst.: 0.0575 g Au.

$(C_{20}H_{41}N_3 \cdot 3HCl) \cdot 3AuCl_3$ . Ber. Au 44.0. Gef. Au 43.9.

Piperidin-Methylpyrrolidiniumbromid und Ammoniak

setzen sich mit einander ebenso träge, vielleicht noch etwas träger als das Bispiridiniumbromid, um. Als Product einer längeren Einwirkung erhielten wir eine kleine Menge eines basischen, mit Wasserdampf ebenfalls nicht flüchtigen Oels, aus dem wir aber bei der geringen Quantität keinen einheitlichen Körper isoliren konnten. Auch als wir einen sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak anwandten, konnten wir keine leichtere Umsetzung erzielen.

## 692. J. v. Braun und E. Beschke: Synthese von 1.4-Halogenäthern und 1-4-Dihalogenverbindungen des Butans.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. December 1906.)

Wie ganz kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, lassen sich aus dem Pyrrolidin durch Chlorphosphor und Bromphosphor mit Leichtigkeit Dichlorbutan und Dibrombutan erhalten, und wir halten es für wahrscheinlich, dass vom Augenblick an, wo man in genügend einfacher Weise zum Pyrrolidin wird gelangen können, diese Darstellung der

<sup>1)</sup> Braun und Beschke, diese Berichte 39, 4119 [1906].