

Das Pikrat vom Schmp. 82—83° wurde ebenfalls zerlegt und eine Base vom Sdp. 163—164° und dem spez. Gew. bei 22.5° 0.788 erhalten.

0.096 g Sbst.: 0.26 g CO₂, 0.127 g H₂O.

C₈H₁₇.NH₂. Ber. C 74.42, H 14.72.

Gef. » 74.30, » 14.80.

Das Platinsalz bildet feine Blättchen und Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Alkohol-Äther, zersetzt sich oberhalb 200°.

0.0905 g Sbst.: 0.0265 g Pt.

(C₈H₁₇.NH₂)₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 29.16. Gef. Pt 29.28.

Das Golddoppelsalz fällt ölig aus, krystallisiert aber schnell in gelben Blättchen vom Schmp. 42—43°.

0.1052 g Sbst.: 0.0416 g Au.

(C₈H₁₇.NH₂).HAuCl₄ + 1½ H₂O. Ber. Au 39.61. Gef. Au 39.54.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die in Benzol, Alkohol, Wasser löslich sind, unter warmem Wasser ölig werden. Schmp. 82—83°.

0.1128 g Sbst.: 0.1948 g CO₂, 0.0642 g H₂O.

C₈H₁₇NH₂.C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 46.88, H 6.19.

Gef. » 47.10, » 6.37.

Auffallend war die vollständige Übereinstimmung in Schmelzpunkt und Zusammensetzung der Golddoppelsalze der beiden sekundären Basen; es wäre denkbar gewesen, daß der niedrigere Schmelzpunkt des zweiten Pikrats auf Verunreinigung zurückzuführen war. Es wurde deshalb das Goldsalz zersetzt, die Base abgeschieden und in Pikrat verwandelt. Dasselbe hatte aber wieder den alten glatten Schmp. 82—83°.

119. M. Scholtz und E. Wassermann: Über die sterische Hinderung der *o*-Substituenten bei der Ringschließung.

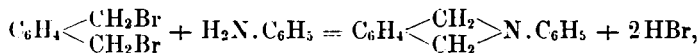
[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald, pharm. Abtlg.]

(Eingegangen am 19. Februar 1907.)

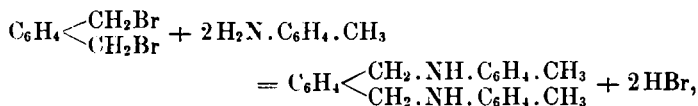
Bei der Einwirkung von 1.4-Dibromiden auf primäre, aromatische Amine fand M. Scholtz vor mehreren Jahren¹⁾, daß der Reaktionsverlauf davon abhängt, ob die Aminogruppe einen *o*-Substituenten besitzt. Es ließ sich sowohl beim *o*-Xylylenbromid, wie auch beim 1.4-Dibrompentan, CH₂.CHBr.CH₂.CH₂.CH₂Br, ohne Rücksicht

¹⁾ Diese Berichte **31**, 414, 627, 1154, 1707 [1898] und M. Scholtz und P. Friemehl, diese Berichte **32**, 848 [1899].

auf die chemische Natur des Substituenten feststellen. daß die Einwirkung dieser Bromide auf primäre aromatische Basen, die keinen zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten aufweisen, unter Bildung eines Fünfrings verläuft, z. B.:

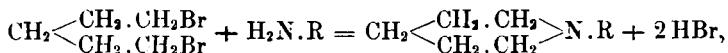


während bei solchen Aminen, die in der *o*-Stellung zur Aminogruppe einen Substituenten besitzen, keine Ringschließung stattfindet, sondern eine Verbindung mit offener Kette entsteht. So beim *o*-Toluidin:

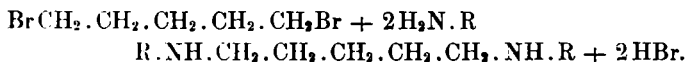


während *m*- und *p*-Toluidin zur Ringschließung führten. Weniger deutlich war der Einfluß des *o*-Substituenten bei der Bildung eines viergliedrigen Ringsystems ausgeprägt, wie es bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf primäre Basen entstehen kann, da die Neigung zur Bildung eines viergliedrigen Ringes an und für sich geringer ist, und daher auch bei aromatischen Basen ohne *o*-Substituenten die Bildung von Trimethylenaminderivaten, $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$, zu erwarten ist. Immerhin ließ sich bei solchen Aminen wenigstens die Bildung beider Verbindungen nebeneinander feststellen, während beim Vorhandensein eines *o*-Substituenten nur die Verbindung mit offener Kette gebildet wird¹⁾.

Wir haben diese Untersuchungen auf die Bildung des sechsgliedrigen Ringsystems ausgedehnt, wobei wir vom Pentamethylenbromid ausgingen, das durch die neue, von J. v. Braun angegebene Darstellungsmethode leicht zugänglich geworden ist²⁾. Daß dieses Bromid mit Anilin unter Bildung von *N*-Phenylpiperidin reagiert, hat J. v. Braun selbst schon gezeigt³⁾. Für uns kam es darauf an, das Verhalten isomerer, primärer, aromatischer Amine mit und ohne *o*-Substituenten zu untersuchen, wobei, wenn sich auch hier die sterische Hinderung bemerkbar macht, ein doppelter Reaktionsverlauf zu erwarten war, nämlich bei Aminen ohne *o*-Substituenten:



und bei Aminen mit *o*-Substituenten:



¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte **32**, 2251 [1899].

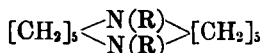
²⁾ Diese Berichte **37**, 3210 [1904].

³⁾ loc. cit.

Es würden also in dem einen Falle am Stickstoff substituierte Piperidine, in dem anderen Pentamethylendiaminderivate entstehen.

Zur Untersuchung gelangten *o*-, *m*- und *p*-Toluidin, *o*- und *p*-Nitranilin, Pseudo-Cumidin, *o*- und *p*-Chloranilin, *o*- und *p*-Anisidin, *o*-, *m*- und *p*-Aminobenzoesäure, *vic. m*-Xylidin, sowie α - und β -Naphthylamin. Es ist hierbei in allen Fällen dieselbe Gesetzmäßigkeit zu beobachten, wie bei den 1.4-Dibromiden. Das α -Naphthylamin schließt sich auch hier den *o*-substituierten Aminen, das β -Naphthylamin den anderen an. Bei den 1.4-Dibromiden war es früher nur in einem einzigen Falle, nämlich bei der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf Anilin, gelungen, nachzuweisen, daß beide Reaktionen nebeneinander verlaufen, indem sich neben dem normalen Reaktionsprodukt, dem *N*-Phenyldihydroisindol, auch etwas Diphenyl-*o*-xylylendiamin bildete¹⁾, doch trat dessen Menge gegenüber dem ersten Produkt außerordentlich zurück. Es ist wohl anzunehmen, daß sich ebenso wie beim Anilin auch bei den anderen Aminen ohne *o*-Substituenten das Produkt mit offener Kette in geringer Menge bildet, doch gelang es uns bei den Reaktionsprodukten des Pentamethylenbromids in keinem Falle, dieses zweite Produkt in zur Reindarstellung genügender Menge zu isolieren. Wie bei den früheren Versuchen zeigte es sich auch hier, daß die Reaktion bei den Aminen ohne *o*-Substituenten schneller verläuft, wie bei den anderen. Bei den 1.4-Dibromiden schien die Reaktion ganz ausbleiben, wenn die Aminogruppe von zwei *o*-Substituenten umgeben ist, wie das Beispiel des Mesidins zeigte²⁾. Das Pentamethylenbromid reagiert hingegen mit *vic. m*-Xylidin bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° unter Bildung eines Pentamethylendiaminderivats. Die Reaktion wurde stets in der Weise vorgenommen, daß das Pentamethylenbromid mit einem Überschuß der primären Base mit oder ohne Lösungsmittel mehrere Stunden erwärmt wurde. Die Reaktionsprodukte, mit Ausnahme derjenigen aus den Aminobenzoesäuren, besitzen basischen Charakter und bilden beständige Salze.

Es war noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Verbindungen mit ringförmiger Atomverkettung nicht als Piperidinderivate aufzufassen sind, sondern daß ihnen die doppelte Molekulargröße zukommt, so daß ihre Konstitution durch die Formel



auszudrücken wäre. Die Bestimmung des Molekulargewichts der Verbindung aus β -Naphthylamin und Pentamethylenbromid entschied indessen für die einfache Formel.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1708, Anm. [1898].

²⁾ Diese Berichte **31**, 1156 [1898].

12 g *o*-Toluidin und 5 g Pentamethylenbromid sind in der Kälte ohne Einwirkung auf einander. Auf dem Wasserbade findet bald Reaktion statt unter reichlicher Ausscheidung von bromwasserstoffsäurem Toluidin. Das hiervon abgeseugte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen. Die neue Verbindung, das Pentamethylen-di-*o*-toluidin,



geht bei Destillation unter 20 mm Druck bei 290—291° als helles, dickes Öl über, das allmählich erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform wird die Verbindung in farblosen Prismen vom Schmp. 76—77° erhalten.

0.1837 g Sbst.: 0.5442 g CO₂, 0.1544 g H₂O. — 0.1794 g Sbst.: 14.5 ccm N (13°, 764 mm).

C₁₉H₂₆N₂. Ber. C 80.8, H 9.2, N 9.9.

Gef. » 80.8, » 9.3, » 9.6.

Das Ditolylpentamethylendiamin liefert ein in Wasser schwer lösliches Sulfat.

0.2101 g Sbst.: 0.1318 g BaSO₄.

C₁₉H₂₆N₂·H₂SO₄. Ber. SO₄ 25.5. Gef. SO₄ 25.8.

m- und *p*-Toluidin, mit Pentamethylenbromid in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, liefern *m*- bzw. *p*-Tolylpiperidin, CH₃ < CH₂ · CH₂ > N · C₇H₇. Das Produkt aus *m*-Toluidin wurde von überschüssiger Ausgangsbasis durch Destillation mit Wasserdampf befreit. Es bildet farblose, bei 126° schmelzende Prismen, die durch Krystallisation aus Methylalkohol gewonnen wurden.

0.1992 g Sbst.: 0.5660 g CO₂, 0.1624 g H₂O.

C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.3, H 9.7.

Gef. » 82.4, » 9.6.

Das *p*-Tolylpiperidin wurde auf dieselbe Weise gereinigt und bildet Nadeln vom Schmp. 122°.

0.1978 g Sbst.: 0.5973 g CO₂, 0.1714 g H₂O. — 0.2102 g Sbst.: 14.5 ccm N (16°, 762 mm).

C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.3, H 9.7, N 8.0.

Gef. » 82.4, » 9.6, » 8.1.

12 g *o*-Nitranilin, mit 5 g Dibromid in methylalkoholischer Lösung erwärmt, lieferten Pentamethylen-di-*o*-nitranilin, O₂N · C₆H₄ · NH · CH₂ · CH₂ · CH₂ · CH₂ · C₆H₄ · NH · C₆H₄ · NO₂. Die Reinigung der Verbindung bereitete einige Schwierigkeiten. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein dunkel gefärbtes Öl, das erst nach mehreren Tagen erhärtete. Aus Benzollösung durch Ligroin gefällt, bildet die Verbindung rote Nadeln vom Schmp. 55—57°.

0.1209 g Sbst.: 0.2621 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1189 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 763 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_4$. Ber. C 59.3, H 5.8, N 16.3.

Gef. » 59.1, » 6.0, » 16.5.

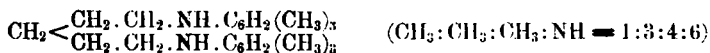
Aus *p*-Nitranilin und Pentamethylenbromid entsteht beim Kochen in alkoholischer Lösung *N-p*-Nitrophenyl-piperidin, $C_5H_{10}:N.C_6H_4.NO_2$. Das Reaktionsprodukt wurde von überschüssigem Nitranilin durch fortgesetzte Extraktion mit verdünnter Salzsäure getrennt. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man es in gelben Nadeln, die bei 114° schmelzen.

0.1927 g Sbst.: 0.4522 g CO_2 , 0.1198 g H_2O . — 0.1692 g Sbst.: 19.82 cem N (15° , 760 mm).

$C_{11}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 64.1, H 6.8, N 13.5.

Gef. » 64.0, » 6.9, » 13.7.

Pseudo-Cumidin und Pentamethylenbromid liefern Pentamethylen-di-pseudocumidin,



Es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. $115-116^\circ$.

0.1881 g Sbst.: 0.5619 g CO_2 , 0.1728 g H_2O . — 0.1771 g Sbst.: 10.6 cem N (16° , 764 mm).

$C_{23}H_{24}N_2$. Ber. C 81.7, H 10.6, N 8.2.

Gef. » 81.5, » 10.2, » 8.4.

α -Naphthylamin und Pentamethylenbromid wurden in Chloroformlösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt stellt Pentamethylen-di-naphthylamin dar:



Man erhält die Verbindung in gelblichen, glänzenden Nadeln, die bei 61° schmelzen, wenn man die methyalkoholische Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt.

0.1371 g Sbst.: 0.7266 g CO_2 , 0.0926 g H_2O .

$C_{25}H_{26}N_2$. Ber. C 84.7, H 7.3.

Gef. » 84.9, » 7.5.

β -Naphthylamin liefert *N-β*-Naphthyl-piperidin, $[CH_2]_5:N.C_{10}H_7$. Aus Alkohol bei 54° schmelzende Blättchen.

0.2111 g Sbst.: 0.6592 g CO_2 , 0.1569 g H_2O . — 0.1768 g Sbst.: 9.6 cem N (15° , 766 mm).

$C_{15}H_{17}N$. Ber. C 85.3, H 8.0, N 6.6.

Gef. » 85.1, » 8.3, » 6.5.

Diese Verbindung aus β -Naphthylamin benutzen wir zur Bestimmung des Molekulargewichts, die nach der Gefrierpunkterniedrigungsmethode mit Benzol als Lösungsmittel vorgenommen wurde. Vier Bestimmungen gaben die Werte 221, 224, 218, 217, während das Molekulargewicht des Naphthylpiperidins 211 beträgt.

o-Chlor-anilin war die einzige Base, die in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit Pentamethylenbromid nicht in Reaktion

gebracht werden konnte. Erst im Bombenrohr bei 135° trat die Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt bildet zunächst ein dunkles Öl und wird durch wiederholte Behandlung mit Tierkohle und Umlösen aus Alkohol schließlich in farblosen, derben Krystallen erhalten, die erst oberhalb 300° schmelzen. Es stellt das Pentamethylen-diaminderivat dar.

0.2002 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.1155 g H₂O. — 0.1078 g Sbst. (nach Carius) 0.0949 g AgCl.

C₁₇H₃₀N₂Cl₂. Ber. C 63.1, H 6.2, Cl 22.0.

Gef. » 63.4, » 6.4, » 21.9.

p-Chlor-anilin liefert hingegen das Piperidinderivat [CH₂]₅:N.C₆H₄.Cl das sich aus Alkohol in schuppenartigen Krystallen vom Schmp. 208° abscheidet.

0.1700 g Sbst.: 0.4223 g CO₂, 0.1103 g H₂O.

C₁₁H₁₄NCl. Ber. C 67.5, H 7.1.

Gef. » 67.7, » 7.2.

o-Anisidin reagiert mit Dibrompentan in alkoholischer Lösung bei mehrstündigem Kochen unter Bildung von Bis-*o*-methoxyphenyl-pentamethylen-diamin, CH₃.O.C₆H₄.NH.[CH₂]₅.NH.C₆H₄.O.CH₃. Farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 131°.

0.1314 g Sbst.: 0.2494 g CO₂, 0.1002 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 10 ccm N (16°, 760 mm).

C₁₉H₂₆N₂O₂. Ber. C 72.6, H 8.3, N 8.9.

Gef. » 72.5, » 8.5, » 9.2.

p-Anisidin liefert *p*-Methoxyphenyl-piperidin, [CH₂]₅:N.C₆H₄.OCH₃, glänzende, bei 37° schmelzende Krystalle.

0.2012 g Sbst.: 0.5580 g CO₂, 0.1643 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 8.3 ccm N (15° 758 mm).

C₁₃H₁₇NO. Ber. C 75.4, H 8.9, N 7.3.

Gef. » 75.6, » 9.1, » 7.4.

Die drei Amino-benzoesäuren wurden durch mehrstündiges Kochen in methylalkoholischer Lösung mit Pentamethylenbromid in Reaktion gebracht. In allen drei Fällen fällt das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten aus, während die unveränderte Aminobenzoesäure bzw. ihr bromwasserstoffsäures Salz in Lösung bleibt. Aus *o*-Amino-benzoesäure entsteht Pentamethylen-bis-aminobenzoesäure,

HOOC.C₆H₄.NH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH.C₆H₄.COOH.

0.1918 g Sbst.: 0.4670 g CO₂, 0.1136 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₉H₂₂N₂O₄. Ber. C 66.7, H 6.4, N 8.2.

Gef. » 66.4, » 6.6, » 8.4.

Die Verbindung bildet glänzende, feine Nadeln vom Schmp. 171°. Sie löst sich in heißem Wasser, leicht in Aceton und, ihrem Säurecharakter entsprechend, in verdünnter Natronlauge.

m- und *p*-Aminobenzoesäure liefern hingegen Piperidylbenzoesäuren, $[\text{CH}_2]_5\text{:N.C}_6\text{H}_4\text{.COOH}$. Die Verbindung aus *m*-Amino-benzoesäure läßt sich aus Wasser gut umkrystallisieren und bildet dann fein gefiederte Nadeln vom Schmp. 227°.

0.1891 g Sbst.: 0.4825 g CO_2 , 0.1282 g H_2O . — 0.1274 g Sbst.: 7.5 ccm N (15°, 764 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 70.2, H 7.3, N 6.8.

Gef. » 70.0, » 7.5, » 7.0.

Während die Säure selbst farblos ist, ist ihr Ion intensiv gelb gefärbt. In Natronlauge, Ammoniak und Kalkwasser löst sie sich mit gelber Farbe, um auf Zusatz einer Säure wieder im farblosen Zustande auszufallen. Barytwasser fällt aus der farblosen, wäßrigen Lösung der Säure einen gelben, in Essigsäure farblos löslichen Niederschlag; ebenso verhält sich Bleiessig, während Bleiacetat keine Fällung hervorruft.

Die Verbindung aus *p*-Amino-benzoesäure bildet farblose, glänzende Nadeln, die sich in Alkalien farblos lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 188°.

0.2025 g Sbst.: 0.5227 g CO_2 , 0.1330 g H_2O . — 0.1710 g Sbst.: 9.8 ccm N (15°, 758 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Ber. C 70.2, H 7.3, N 6.8.

Gef. » 70.4, » 7.3, » 6.7.

Als einzige Verbindung mit zwei *o*-Substituenten untersuchten wir das *vic. m*-Xylidin, das mit Dibrompentan bei 10-stündigem Erhitzen auf 100° in geringer Ausbeute ein Pentamethylenderivat $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.NH.}[\text{CH}_2]_5\text{.NH.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ liefert.

Aus Alkohol erhält man die Verbindung in farblosen Blättchen vom Schmp. 228°.

0.2136 g Sbst.: 0.6376 g CO_2 , 0.1857 g H_2O . — 0.1900 g Sbst.: 15.1 ccm N (17°, 758 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2$. Ber. C 81.3, H 9.7, N 9.0.

Gef. » 81.4, » 9.6, » 9.3.

120. Eug. Grandmougin: Nachtrag zur Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 18. Februar 1907.)

In einer kürzlich veröffentlichten Notiz¹⁾ hatte ich gezeigt, daß durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf saure Diazoniumsalze vorwiegend Reduktion zu Hydrazinverbindungen stattfindet, aus denen dann sekundär Diazobenzolimid und Phenylbenzolsulfazid entstehen dürften. Das Auftreten der roten Färbung ist wahrscheinlich auf die

¹⁾ Diese Berichte 40, 422 [1907].