

metallischen Kupfers, das im auffallenden Lichte die charakteristische Farbe des reinen Metalls zeigt, im durchgehenden Lichte dagegen blau erscheint. Der Niederschlag ist so fein verteilt, daß nur ein geringer Teil von Filtrierpapier zurückgehalten wird. Die Reaktion ist noch sichtbar bei Gegenwart von 1 Teil Kupfer in 1000000 Teilen der Lösung. Je verdünnter die Lösung, desto langsamer vollzieht sich die Fällung. Bei konzentrierteren Lösungen (z. B. 1 g Kupfersulfat auf 1 l) tritt die Fällung fast sofort ein, die Flüssigkeit wird undurchsichtig und sieht fast aus wie festes Kupfer.

Municipal School of Technology, Manchester.

### 87. Wilhelm Königs und Karl Bernhart: Notiz über *N-p*-Oxybenzyl-piperidin.

(Eingegangen am 7. Februar 1908.)

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche bildete *N*-Anisylpiperidin, das wir durch Mischen von Piperidin (2 Mol.) und Anisylchlorid<sup>1)</sup> (1 Mol.) unter Eiskühlung herstellten. Die Masse erstarrte nach kurzer Zeit krystallinisch, worauf noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Bei der Fraktionierung der abgetrennten und von überschüssigem Piperidin befreiten Base ging fast die ganze Menge bei ca. 283° (712 mm) als farbloses Öl über, das in einer Kältemischung nicht erstarrte. Das schön krystallinische Pikrat schmolz bei ca. 163°. Bei etwa dreistündigem Kochen mit (ca. 7 Vol.) konzentrierter Bromwasserstoffsäure wurde das Anisylpiperidin entmethyliert. Das bromwasserstoffsäure Salz der Oxybase fiel dann beim Erkalten zum großen Teil aus und konnte durch Umkrystallisieren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure als farbloses Krystallpulver vom Schmelzpunkt ca. 216° erhalten werden. Bei der Brombestimmung gaben 0.1976 g Sbst., bei 100° getrocknet: 0.1368 g AgBr.

$C_{12}H_{17}NO.HBr$ . Ber. Br 29.41. Gef. Br. 29.45.

Die freie Base erhielten wir, aus verdünnter Natronlauge durch Kohlensäure gefällt, als farblose, krystallinische Flocken, aus Weingeist oder Essigäther in Prismen vom Schmelzpunkt ca. 140°. Als das bromwasserstoffsäure *N-p*-Oxybenzylpiperidin nun in wäßriger Lösung kalt mit überschüssigem Bromwasser versetzt wurde, schied

<sup>1)</sup> Anisylchlorid,  $CH_3O.C_6H_4.CH_2.Cl$ , erhielten wir aus reinem Anisalkohol durch Schütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung als leicht bewegliche Flüssigkeit.

sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag von Tribromphenol aus. Nach längerem Stehen wurde davon abfiltriert; es ließ sich dann durch Abdestillieren und Eindampfen des Destillates mit Ammoniak Formaldehyd als Hexamethylenetetramin gewinnen, während der Destillationsrückstand beim Verdampfen bromwasserstoffsäures Piperidin hinterließ. Tribromphenol und Piperidin konnten so fast in theoretischer Ausbeute isoliert und leicht identifiziert werden. Die Bildung von Formaldehyd ließ sich zwar ebenfalls sicher konstatieren; doch blieb dessen Menge, nach der Gleichung:  $C_{12}H_{17}NO + H_2O + 6Br = C_6H_2Br_3.OH + C_5H_{11}N + CH_2O + 3HBr$  berechnet, sehr erheblich hinter der voraussichtlichen zurück. Die Vermutung, es könnte durch die Einwirkung des Bromwassers ein großer Teil des Formaldehyds zerstört worden sein, veranlaßte uns, den Versuch unter möglichster Vermeidung eines Überschusses an Bromwasser zu wiederholen. Obwohl die Spaltung in Piperidin und Tribromphenol wieder sehr glatt verlaufen war, hatte sich doch Formaldehyd in diesem Falle nur spurenweise gebildet. Daraus läßt sich schließen, daß die eliminierte  $CH_2$ -Gruppe primär nicht als Formaldehyd austritt. In welcher Form aber dies geschieht, haben wir, durch andere Arbeiten verhindert, nicht zu entscheiden vermocht.

Anders wie mit Bromwasser wird das bromwasserstoffsäure *N-p*-Oxybenzylpiperidin, bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Brom behandelt, bromiert ohne Zerfall des Moleküls. Das bromwasserstoffsäure Salz der so bromierten Base krystallisierte aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in farblosen Prismen vom Schmp. ca. 223° (Zersetzung). Daraus wurde durch Natriumbicarbonat die freie Base abgeschieden und aus Sprit oder Essigäther umkrystallisiert in gelblich gefärbten, in Äther sehr schwer löslichen Säulchen vom Schmp. ca. 182° (Zersetzung) erhalten. Bei der Brombestimmung nach Carius gaben 0.2094 g Sbst., bei 100° getrocknet, 0.2245 g AgBr.

$C_{12}H_{15}Br_2NO$ . Ber. Br 45.84. Gef. Br 45.62.

Bekanntlich bilden auch verschiedene andere Phenolabkömmlinge, wie *o*- und *p*-Kresole<sup>1)</sup>, Saligenin<sup>2)</sup>, *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd<sup>3)</sup>, *o*- und *p*-Oxybenzoesäure<sup>4)</sup>, bei Behandlung mit Brom und Wasser Tribromphenol. Doch scheint in dem vorliegenden Falle die Spaltung besonders leicht und glatt zu erfolgen.

<sup>1)</sup> Werner, Bl. **46**, 278 [1886].

<sup>2)</sup> Auwers und Büttner, Ann. d. Chem. **302**, 131 [1898].

<sup>3)</sup> Werner, loc. cit., Bl. **46**, 275 [1886].

<sup>4)</sup> Benedikt, Ann. d. Chem. **199**, 127 [1879].