

$C_{13}H_{30}$ .	Ber. C 88.56,	H 11.44.
$C_{13}H_{22}$ .	» » 87.55,	» 12.45.
	I. II. III. IV.	I. II. III. IV.
Gef. »	87.95, 86.69, 86.43, 86.25,	» 12.38, 12.67, 12.56, 12.56.

Diese Zahlen scheinen mir außer Zweifel zu stellen, daß tatsächlich Fluorenperhydrür,  $C_{13}H_{22}$ , und nicht Dekahydrofluoren,  $C_{13}H_{20}$ , vorliegt. Es sei noch hinzugefügt, daß die Lösung in Eisessig bei Zimmertemperatur Kaliumpermanganat nicht sofort, sondern nur allmählich, nur wenig schneller als der gleiche Eisessig allein, entfärbt.

Berlin, Chemische Abteilung des Pharmakologischen Instituts.

### 157. L. Spiegel: Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dinitrophenyl-piperidin.

(Eingegangen am 9. März 1908.)

Der bisher noch unerfüllte Wunsch nach einer sicheren und ergiebigen Methode zur Darstellung des 4-Nitro-2-aminophenyl-piperidins<sup>1)</sup> ließ mich mit besonderer Freude die kürzlich von Curtius<sup>2)</sup> bekannt gegebene Methode der partiellen Reduktion von Nitroverbindungen durch Hydrazinhydrat begrüßen. Ich habe genau nach der von ihm gegebenen Vorschrift 2.4-Dinitrophenylpiperidin mit Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung unter Rückfluß erhitzt. Es entstand ein orangerotes Produkt, das sich in siedendem Benzol nur äußerst schwer löste und beim Erkalten daraus in prachtvollen, roten Nadeln kristallisierte. Dieses erwies sich als ein Piperidinsalz, das Hydrazinhydrat hatte also in alkoholischer Lösung spaltend gewirkt. Der dabei neben Piperidin entstandene saure Bestandteil des Salzes konnte aus dessen wäßriger Lösung durch Salzsäure abgeschieden und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle in Form von schwach gelblichbraun gefärbten, lebhaft glänzenden Prismen gewonnen werden, die bei 206° schmolzen und sich gleich darauf unter Explosion zersetzten. Die Zusammensetzung ergab sich zu  $C_6H_4N_4O_3$ .

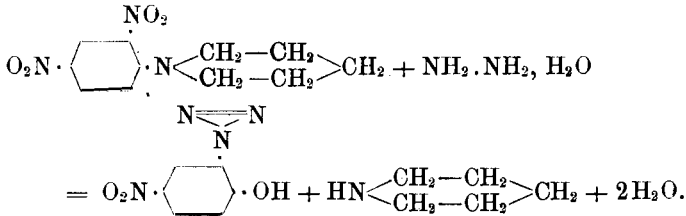
0.1899 g Sbst.: 0.2828 g  $CO_2$ , 0.0401 g  $H_2O$ . — 0.1555 g Sbst.: 41.6 ccm N (15°, 761 mm).

$C_6H_4N_4O_3$ . Ber. C 39.98, H 2.24, N 31.12.  
Gef. » 40.62, » 2.36, » 31.26.

<sup>1)</sup> Vergl. Spiegel und Utermann, diese Berichte **39**, 2631 [1906] und Spiegel und Kaufmann, diese Berichte **41**, 679 [1908].

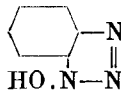
<sup>2)</sup> Th. Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] **76**, 233 [1907].

Zunächst nahm ich an, daß Oxynitrodiazobenzolimid vorliege, dessen Entstehung sich im Sinne der nachfolgenden Gleichung erklären ließe:



Es gelang allerdings nicht, nach der Methode von Noelting und Grandmougin<sup>1)</sup>, also durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, daraus Stickstoffwasserstoffsäure abzuspalten; indessen konnte dies nicht sonderlich überraschen, da auch Noelting, Grandmougin und Michel<sup>2)</sup> eine solche Abspaltung aus Nitroderivaten des Diazobenzolimids und Diazotoluolimids nur erzielen, wenn die Nitrogruppe zur Azimidgruppe in *o*- oder *p*-Stellung, nicht, wenn sie, wie hier, in *m*-Stellung sich befand.

Gelegentlich der Erwähnung dieser Verbindung in der Sitzung der Gesellschaft am 9. Dezember vorigen Jahres wurde ich aber von Hrn. Prof. W. Marckwald freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß nach der Entstehungsweise auch das Nitroderivat einer von Nietzki und Braunschweig<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Alkalien auf *o*-Nitrophenylhydrazin gewonnenen und als Benzolazimidol bezeichneten Verbindung von der Konstitution



vorliegen könne.

Zur Prüfung dieser Ansicht habe ich dann alsbald aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und Hydrazinhydrat das Dinitrophenylhydrazin hergestellt und dieses mit Natronlauge sowie mit Kalilauge erwärmt, ohne aus dem sehr unerquicklichen Reaktionsgemisch meine Substanz isolieren zu können. Die gleiche Erfahrung haben Curtius und Mayer<sup>4)</sup> gemacht, deren Abhandlung mir inzwischen zu Gesicht gekommen ist. Ihnen gelang aber die Umwandlung des Dinitrophenylhydrazins in das

<sup>1)</sup> Noelting und Grandmougin, diese Berichte **24**, 2546 [1891].

<sup>2)</sup> Dieselben und Michel, diese Berichte **25**, 3328 [1892].

<sup>3)</sup> Nietzki und Braunschweig, diese Berichte **27**, 3381 [1894].

<sup>4)</sup> Curtius und Mayer, Journ. für prakt. Chem. [2] **76**, 369 [1907].

als solches mit Sicherheit charakterisierte *m*-Nitro-benzolazimidol durch Einwirkung von Hydrazinhydrat. Gewann dadurch die Annahme, daß meine Substanz das Azimidol sei, an Wahrscheinlichkeit, so sprach andererseits der von Curtius und Mayer angegebene Schmp. 190—192° (unter Feuererscheinung heftig verpuffend) dagegen. Ich habe die Substanz nunmehr nach ihrer Vorschrift hergestellt und kann die völlige Identität mit der meinigen bestätigen. Beide schmolzen, für sich in Capillarröhrchen gleichzeitig erhitzt, oder auch im Gemisch gleicher Teile, bei 206° unter im ersten Augenblick mäßiger, dann explosionsartiger Zersetzung. Die Abweichung in der Angabe von Curtius und Mayer muß also auf einem Versehen von ihrer Seite oder auf einer anderen Art des Erhitzens beruhen, die ja bei einer so zersetzlichen Substanz von erheblichem Einflusse sein kann.

Auch bei der Beschreibung des Dinitro-phenylhydrazins durch Curtius und Mayer muß sich ein Versehen eingeschlichen haben. Während früher Curtius und Dedichen<sup>1)</sup> von dieser Verbindung angaben, daß sie sich zunächst in ziegelroten Krystallen abscheide und aus Alkohol langsam in schönen flachen Prismen von prachtvoll tiefvioletter Farbe krystallisiere, wird jetzt von gelben Prismen gesprochen. Ich möchte die Farbe als purpurrot mit violetter Fluorescenz bezeichnen, keinesfalls kann sie gelb genannt werden. Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit den genannten Forschern bei 197—198° unter Zersetzung.

Verschiedene Versuche, eine partielle Reduktion des Dinitrophenylpiperidins ohne Spaltung durch Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in der Kälte oder in wäßriger Lösung oder durch Hydrazinsalze, von denen u. a. das neutrale Chlorhydrat in Anwendung kam, zu erreichen, blieben bisher ohne brauchbares Ergebnis, sollen aber noch fortgesetzt werden.

Berlin, Chemische Abteilung des Pharmakologischen Instituts.

---

<sup>1)</sup> Curtius und Dedichen, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 258 [1894].