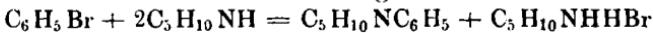


143. Eugen Leilmann: Vorläufiges über Phenylpiperidin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erhitzt man Brom- oder Jodbenzol mit drei Molekülen Piperidia im Rohr mehrere Stunden auf 250—270°, so setzt sich ein nicht unbedeutlicher Theil nach der Gleichung:



zu Phenylpiperidin und bromwasserstoffsaurem Piperidin um; letzteres (beziehungsweise das Jodhydrat) scheidet sich beim langsamem Erkalten in grossen Blättern ab, die nach dem Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure mit Silbernitrat Haloidsilber und mit Kali einen starken Piperidingeruch geben. Das Filtrat unterwirft man der Destillation, wobei zuerst Piperidin, dann unangegriffenes Brombenzol übergehen; der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst, und etwa noch vorhandenes Brombenzol mit Wasserdampf abdestillirt. Macht man nun den Rückstand alkalisch, so scheidet sich ein gelb bis braun gefärbtes Oel ab, welches bei der Destillation im Dampfstrome in der Vorlage sich völlig farblos ansammelt. Dass der neuen Verbindung die Zusammensetzung des Phenylpiperidins zukommt, habe ich vorläufig durch die Analyse des Platindoppelsalzes wahrscheinlich gemacht; letzteres scheidet sich bald in langen Nadeln ab, wenn das mit Salzsäure angesäuerte und etwas eingedampfte Destillat mit Platinchlorid versetzt wird. Die Base, welche bis jetzt noch nicht in grösserer Menge dargestellt wurde, ist nur wenig schwerer als Wasser, besitzt einen schwach fäcalen Geruch und reagirt stark alkalisch.

Viel leichter reagiren die aromatischen Nitrohalogenderivate mit Piperidin. *o-p*-Dinitrochlorbenzol setzt sich spontan unter energischer Reaction mit Piperidin zu Dinitrophenylpiperidin um, welches, durch Waschen mit Wasser von salzaurem Piperidin und überschüssiger Base befreit und aus Alkohol krystallisiert, in orangefarbenen Nadeln von schwach blauem Reflex und vom Schmelzpunkt 92° gewonnen wird. In ähnlicher Weise bildet sich aus Nitro-*p*-dichlorbenzol eine in kleinen rothen Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 51°, die wahrscheinlich Chlornitrophenylpiperidin sein wird.

Etwas genauer wurde schon das *p*-Nitrophenylpiperidin untersucht. Erhitzt man 1 Molekül *p*-Chlornitrobenzol mit 2 Molekülen Piperidin unter Rückfluss im Luftbade auf 120°, so scheidet sich bald eine reichliche Masse salzauren Piperidins ab; man behandelt das Product mit mässig starker Salzsäure, welche in der Regel eine kleine Menge nicht umgesetzten Chlornitrobenzols zurücklässt, und fällt aus dem Filtrat durch Ammoniak das Nitrophenylpiperidin

als gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Einmaliges Umkristallisiren aus heissem Alkohol liefert die neue Base in sehr grossen gelben Blättern vom Schmelzpunkt 105° im Zustande völliger Reinheit. Die salzaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches Platinat, welches die Zusammensetzung ($C_5H_{10}NC_6H_4 - NO_2HCl)_2 \cdot PtCl_4$ einer Platinbestimmung zufolge besitzt.

Bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet diese Verbindung nach kurzem Erhitzen ein gut krystallisirendes, schwer lösliches Doppelsalz des Amidophenylpiperidins, welches nach dem Entzinnen und nach starker Concentrirung des Filtrates salzaures Amidophenylpiperidin in sehr grossen, farblosen, anscheinend rhombischen Krystallen liefert; die Zusammensetzung dieses mit einer seltenen Krystallisierungsfähigkeit begabten Salzes ist einer Chlorbestimmung zufolge: $C_5H_{10}NC_6H_4NH_2(HCl)_2 + H_2O$. Die wässerige Lösung derselben scheidet auf Zusatz von Alkali ein Oel ab, welches nach dem Ausschütteln mit Aether und nach dem Verdunsten desselben als strahlig krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 40° gewonnen wird. Die Bebandlung dieser Base mit Aethylnitrit scheint das oben beschriebene Phenylpiperidin zu liefern.

Eine genauere Untersuchung dieser hier skizzirten Substanzen nehme ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Geller vor und möchte mir das Studium der Einwirkung von aromatischen Halogenderivaten auf Piperidine sowie Tetrahydrochinoline für einige Zeit vorbehalten; ebenso soll die Darstellung des Phenylpiperidins aus Phenol, Piperidin und Chlorzink versucht werden.

144. Lothar Meyer: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Oxyde.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)
[Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Oerstedt'sche Methode der Darstellung von Chloriden durch Kohle und Chlor in der Glühhitze lässt wenig zu wünschen übrig, sobald das darzustellende Chlorid eine hinreichend grosse Flüchtigkeit besitzt. Ermangelt es derselben, so ist es oft nicht leicht, das Chlorid von der überschüssig zugesetzten Kohle oder, falls man einen Ueberschuss derselben vermeidet, von dem unzersetzt gebliebenen Oxyde zu trennen. Dieser Uebelstand kann vermieden werden, wenn es