

wendung frischdestillierten Alkohols) nicht befreit werden. Ich bin sicher, daß Arbusow, wenn er sich den Alkohol in der obigen Weise entsäuert, keine Acetalisierungen mehr bei Abwesenheit eines Kontaktmittels beobachten wird.

### 561. J. v. Braun: Die Aufspaltung cyclischer Basen durch Bromcyan.

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Wenn ein mit seinen drei Valenzen an Kohlenstoff gebundenes Stickstoffatom mit Bromcyan zusammentrifft, so findet nach meinen bisherigen Untersuchungen die Reaktion, wenn überhaupt, immer so statt, daß von den drei vorhandenen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen eine aufgelöst und durch die Stickstoff-Cyan-Bindung ersetzt wird. Dies gilt sowohl für tertiäre offene, wie für tertiäre ringförmige Basen. Für letztere folgt natürlich, daß unter allen Umständen eine Ringbindung aufgelöst werden muß, wenn der Stickstoff mit allen seinen Valenzen im Ring verankert ist. Daß dies beim Chinolin der Fall ist, fand ich ganz am Anfang meiner Untersuchungen über das Verhalten tertiärer Basen gegen Bromcyan<sup>1)</sup>, und daß auch das Pyridin primär wahrscheinlich zu dem gebromten Cyankörper  $\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CN}$  (welcher allerdings als solcher nicht isoliert werden konnte) aufgespalten wird, geht aus den einige Jahre später von König<sup>2)</sup> ausgeführten Versuchen hervor.

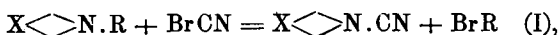
Abgesehen von diesen Fällen einer Ringsprengung durch Bromcyan lassen sich von vornherein noch andere, zahlreichere Fälle voraussehen, und zwar gründet sich diese Voraussicht auf die Gesetzmäßigkeit, die bezüglich der Leichtigkeit des Austausches von *N*-Alkylen gegen Cyan ermittelt worden ist. Der Ablösung der verschiedenen Alkylreste vom Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion wird nämlich, wie die zahlreichen Versuche<sup>3)</sup> gezeigt haben, ein in weiten Grenzen variierender Widerstand entgegengebracht, welcher erstens von der Größe und Verzweigung dieser Reste abhängt, und zwar im

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1438 [1900]. Die ausführliche Beschreibung des Verhaltens von Chinolin zu Bromcyan, über das ich damals nur kurze Andeutungen gemacht habe, soll demnächst veröffentlicht werden.

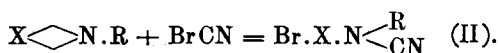
<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **69**, 105; **70**, 19 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 1439, 2728 [1900]; **35**, 1279 [1902].

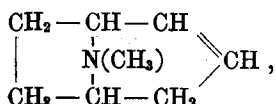
allgemeinen mit beiden steigt, und welcher sich zweitens vom spezifischen Charakter dieser Reste abhängig erweist, derart, daß z. B. Alkyle mit einer Doppelbindung in  $\beta, \gamma$ -Stellung zum Stickstoff, wie Allyl, ferner Benzyl, welches im Grunde derselben strukturellen Eigentümlichkeit entspricht, besonders leicht abgelöst werden, aromatische Reste, wie Phenyl hingegen, ganz außerordentlich fest mit dem Stickstoff verbunden sind. Es ist also zu erwarten, daß die Bromcyan-Reaktion bei ihrer Anwendung auf tertiäre cyclische Basen vom Typus  $X \triangleleft N.R$ , in denen bloß zwei Valenzen des Stickstoffs im Ring verankert sind, einen verschiedenartigen Verlauf nehmen kann. Dort, wo R besonders leicht abgelöst wird, wird der Ring intakt bleiben und R als BrR austreten:



so verhält sich z. B., einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> zufolge, das *N*-Methyl-piperidin, dort aber, wo R besonders schwer vom Stickstoff getrennt werden kann, oder wo in der Kette X strukturelle Eigentümlichkeiten vorhanden sind, die eine Lockerung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung bedingen, ist mit der Möglichkeit einer Loslösung der Kette X vom Stickstoff und der Erhaltung der N.R-Bindung zu rechnen:



Andeutungen für das Stattfinden einer solchen neuartigen Aufspaltung stickstoffhaltiger Ringe gaben mir bereits vor längerer Zeit Beobachtungen über das Verhalten von Tropidin<sup>2)</sup>,



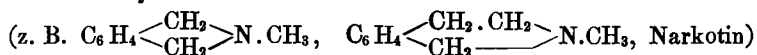
welches im Ring in  $\beta, \gamma$ -Stellung zum Stickstoff eine Doppelbindung enthält, von Narkotin und von *N*-Phenyl-piperidin, dessen Bau ein besonders einfacher ist. Leider mußten damals diese letzteren Versuche, die wegen der Einfachheit der Verhältnisse in erster Linie zu einer näheren Untersuchung einluden, wegen der Schwierigkeit, etwas größere Mengen des phenylierten Piperidins und analoger Basen zu beschaffen, vorzeitig abgebrochen werden, und erst neuerdings wurde es mir möglich, sie wieder aufzunehmen, nachdem mir inzwischen durch die Entdeckung einer bequemen Bereitungsmethode für das 1.5-Dibrompentan und 1.4-Dibrombutan<sup>3)</sup> die Möglichkeit ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2734 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 2734 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 3210 [1904]; **39**, 4357 [1906].

geben worden war, die verschiedensten, am Stickstoff substituierten Piperidin- und Pyrrolidinderivate auf bequemem Wege aufzubauen.

Wie nun diese neuerdings aufgenommenen Versuche zeigten, unterliegt es keinem Zweifel, daß eine cyclische tertiäre Base  $X \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N.R$  durch Bromcyan — falls nicht ein Austritt des Alkyls R aus dem Molekül stattfindet — der Erwartung gemäß nach Gleichung II zu einem gebromten Cyanamid  $Br.X.N(CN).R$  aufgespalten wird. Da ein solches Cyanamid weiterhin durch Verseifung in ein gebromtes sekundäres Amin  $Br.X.NH.R$  übergehen kann, so stellt sich die neue Reaktion in ihrem Endeffekt der Halogenphosphor-Aufspaltung cyclischer Basen  $X \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} NH^1)$  zur Seite, die bekanntlich, wenn sie auf ihre erste Phase beschränkt bleibt, zu Acylverbindungen primärer gechlorter oder gebromter Basen  $Br.X.NH.CO.R$  und weiterhin zu den halogenierten Basen  $Br.X.NH_2$  selbst führt. Sie erscheint als eine sehr glückliche Ergänzung dieser Reaktion, da nunmehr die Aufspaltung einer jeden tertiären Base  $X \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N.R$  mit Hilfe von Bromcyan und Halogenphosphor als möglich erscheint: entweder es wird der Base mit  $BrCN$  R entzogen und das nach der Verseifung des Cyanamids  $X \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N.CN$  resultierende sekundäre Amin  $X \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} NH$  mit Halogenphosphor in eine offene Verbindung verwandelt, oder es findet mit Bromcyan sofort eine Aufspaltung des Ringes statt. Da diese letztere Aufspaltung bloß in einer Phase verläuft, so ist sie als die einfachere zu betrachten, ja sie erscheint — zumal sie überraschend glatt verläuft — als die einfachste aller bisher bekannten Aufspaltungen stickstoffhaltiger Ringe und läßt sich auch dort anwenden, wo (wie z. B. bei aromatischen Piperidinderivaten) der Hofmannsche Abbau zu Verbindungen mit offenem Bau sich nicht durchführen läßt<sup>2)</sup>. Was die Grenzen betrifft, innerhalb derer bei tertiären Basen eine Aufspaltung durch Bromcyan mit Sicherheit vorausgesehen werden kann, so wird deren genaue Festlegung erst auf Grund umfangreicher Versuche geschehen können. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß nicht nur Basen wie Tropicin, mit einer Doppelbindung in  $\beta,\gamma$ -Stellung, nicht nur tertiäre Isodihydroindol- und Isotetrahydrochinolinderivate:



mit einem ringförmig gebundenen Benzylrest, nicht nur ganz allgemein tertiäre Amine mit den verschiedensten aromatischen Resten am Stickstoff durch Bromcyan in gebromte Cyanamide verwandelt werden, sondern daß eine solche Umwandlung auch statthat, wenn die  $\beta,\gamma$ -

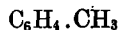
<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Braun, diese Berichte **37**, 2915 [1904].

<sup>2)</sup> Vergl. beim Phenylpiperidin im experimentellen Teil.

Doppelbindung im Ring oder der ringförmig gebundene Benzylrest fehlen, der Stickstoff aber mit einem etwas größeren Fett-Alkylrest beladen ist: Isoamylpiperidin,  $C_5H_{10} \langle \rangle N.C_5H_{11}$ , wird so gut wie quantitativ in *s*-Bromamyl-isoamylcyanamid,  $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_5H_{11}$ , verwandelt und auch beim Butylpiperidin,  $C_5H_{10} \langle \rangle N.C_4H_9$ , wird der Butylrest nur in ganz untergeordnetem Betrage als Brombutyl,  $Br.C_4H_9$  (unter gleichartiger Bildung von Cyanpiperidin), abgespalten, während die Hauptmenge in Bromamyl-butylcyanamid,  $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_4H_9$ , übergeführt wird. Die Richtung, die die Reaktion mit Bromcyan einschlagen wird, wird vielleicht bei einem gegebenem Alkylrest R auch von den Ringverhältnissen (Größe der Ringkette, vielleicht Substitution) abhängen und z. B. bei einem Pyrrolidinderivat eine andere als beim Piperidinderivat, bei diesem eine andere als beim Pipecolinderivat sein. Aufschluß hierüber werden erst eingehende Versuche geben können.

Was sich heute schon sagen läßt, das ist, daß die neue Aufspaltungsmethode, genau wie ihre Vorgängerin, die Halogenphosphor-Methode, auch eine Bereicherung nach der synthetischen Richtung bedeutet; denn die gebromten Cyanamide, die sie liefert, stellen Bromalkyle von einem zwar etwas komplizierten Bau dar, welche aber, wie die einfacheren Bromalkyle für eine Reihe von Umsetzungen Verwendung finden können; sie tauschen ihr Brom glatt gegen den Cyanrest, gegen Alkoxyreste, gegen Reste  $-NH.R$  primärer und  $-NR_2$  sekundärer Basen usw. aus.

Die in der vorliegenden ersten Mitteilung beschriebenen Versuche beziehen sich alle auf den Piperidinring, und zwar umfassen sie das Phenyl-, *p*-Tolyl-, *p*-Bromphenyl-, Isoamyl-, Butyl-piperidin und endlich einige kompliziertere Derivate des Amylpiperidins. Alle diese Basen liefern mit Bromcyan — wie auch die offenen tertiären Basen —, neben den ätherlöslichen, gebromten Cyanamiden, ätherunlösliche Verbindungen, die sich zum Teil als quartäre Ammoniumverbindungen erweisen, welche durch Addition der gebromten Cyanamide an die



Ausgangsbasen entstehen (z. B.  $CH_3.C_6H_4.N(CN).(CH_2)_5.N:C_5H_{10}$  aus  
Br

*p*-Tolylpiperidin) und wohl zu den kompliziertesten, bisher bekannten, aromatischen, quartären Ammoniumverbindungen gehören, zum Teil die bromwasserstoffsauen Salze der Ausgangsbasen darstellen, die sich wahrscheinlich sekundär durch Zersetzung der quartären Verbindungen bilden. Die gebromten Cyanamide sind alle nicht destillierbar und bis auf das Produkt aus *p*-Bromphenylpiperidin nicht im festen Zustande zu erhalten. Während das an dem einen Ende ihres Moleküls befindliche Brom sehr leicht austauschbar ist, läßt sich eine Ver-

änderung ihres anderen stickstoffhaltigen Endes nur schwer erzielen; denn überraschenderweise ist die in diesen komplizierten Cyanamiden befindliche Cyangruppe viel schwerer angreifbar, wie in den bisher bekannten Cyanamiden, und ihre Verseifung geht nur schwer vor sich.

### 1. N-Phenyl-piperidin, $C_5H_{10}N.C_6H_5$ .

Bringt man Phenylpiperidin (1 Mol.) mit Bromcyan (etwas weniger wie 1 Mol.) zusammen, so löst sich letzteres schnell auf, wobei sich die Flüssigkeit erst grünlich, dann dunkelbraun färbt; nach einigem Stehen macht sich eine Erwärmung bemerkbar, die aber nur bei Verarbeitung größerer Mengen erheblich ist. Nach mehreren Stunden setzt man Äther zu, wobei das überschüssige Bromcyan, etwa unverändertes Phenylpiperidin und das durch dessen Aufspaltung entstandene  $\epsilon$ -Bromamyl-phenyl-cyanamid,  $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5$ , in Lösung gehen, und die durch Vereinigung der beiden letzteren Körper entstandene quartäre Verbindung  $C_5H_{10}N \begin{array}{l} \swarrow C_6H_5 \\ (CH_2)_5.N(CN).C_6H_5 \\ \searrow Br \end{array}$  als braunes Öl zurückbleibt.

Quartäre Verbindung. Auch durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Fällen mit Äther und Abkühlen läßt sich das quartäre Ammoniumprodukt nicht fest erhalten. Es wurde daher in Wasser gelöst (die Verbindung wird namentlich in der Kälte von Wasser nicht ganz leicht aufgenommen), von Spuren von Verunreinigungen filtriert und mit Chlorsilber zum Chlorid umgesetzt. Auch dieses blieb beim Eindunsten seiner wäßrigen Lösung bloß als gelb gefärbtes Öl zurück, das durch Behandeln mit Alkohol und Äther gleichfalls nicht in den festen Zustand übergeführt werden konnte, mit Platinchlorid aber ein wohlcharakterisiertes Platinsalz lieferte; dasselbe war sehr hellgelb gefärbt, schmolz bei  $121-122^\circ$  und lieferte bei der Analyse Werte, die über die Natur der quartären Verbindung keinen Zweifel ließen.

0.2320 g Subst.: 0.4237 g  $CO_2$ , 0.1197 g  $H_2O$ . — 0.1870 g Subst.: 11.8 ccm N ( $14^\circ$ , 749 mm). — 0.1318 g Subst.: 0.0232 g Pt.

$[C_5H_{10}N(C_6H_5).(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5]_2PtCl_4$ .

Ber. C 50.0, H 5.43, N 7.67, Pt 17.6.

Gef. » 49.8, » 5.73, » 7.30, » 17.6.

$\epsilon$ -Bromamyl-cyan-anilin,  $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_6H_5$  und  $\epsilon$ -Bromamyl-anilin,  $Br.(CH_2)_5.NH.C_6H_5$ . Die ätherische Lösung des gebromten Cyanamids wird zur Entfernung der unverbrauchten Ausgangsbasis, die jedoch nur in Spuren noch zugegen zu sein pflegt, und des überschüssigen Bromcyans mit verdünnter Säure gut ausgeschüttelt,

über geschmolzener Pottasche getrocknet, dann der Äther verjagt und der ölige Rückstand zur Vertreibung der letzten Reste von Bromcyan auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten erhält man den neuen Körper als braun gefärbtes Öl, welches auch nach wochenlangem Stehen nicht fest wird, bei Temperaturen bis 100° ganz beständig ist, darüber hinaus auch im Vakuum sich in eine feste, glasartige, schwarze, Brom und Stickstoff enthaltende Masse verwandelt. In sämtlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper löslich und wird auch von konzentrierten Säuren aufgenommen, während ihn verdünnte kaum lösen. Kocht man ihn längere Zeit hindurch mit überschüssiger 48-prozentiger Bromwasserstoffsäure bis auf Zusatz von Wasser nur noch wenig Ungelöstes abgeschieden wird — hierzu ist ein 30—40-stündiges Kochen erforderlich —, so wird er glatt in bromwasserstoffsäures  $\epsilon$ -Bromamyl-anilin verwandelt. Man äthert die mit Wasser stark verdünnte, in der Regel etwas trübe, saure Flüssigkeit aus, dampft sie ein und erhält im Rückstand einen von weißen Bromammoniumpartikeln durchsetzten braunen Sirup, der zur Befreiung vom Ammoniumbromid mit Alkohol behandelt wird. Beim Verdunsten des Alkohols oder auf Zusatz von Äther scheidet sich das bromwasserstoffsäure Salz der gebromten Base als braunes Öl ab, das auch durch Abkühlung bisher nicht zum Erstarren zu bringen war.

Leichter ist in reinem Zustande das Pikrat des Bromamylanilins zu isolieren; es scheidet sich auf Zusatz von  $\frac{1}{10}$ -Natriumpikratlösung zur wäßrigen Lösung des Bromhydrats als anfänglich auch ölige, braungelbe Masse ab, die allmählich aber fest wird, schwer von Wasser, spielend leicht dagegen von Alkohol, auch von stark ätherhaltigem, aufgenommen wird, so daß, wenn man sie in Alkohol löst und Äther zersetzt, bloß geringe, dunkel gefärbte Verunreinigungen abgeschieden werden, das Pikrat selbst aber sich erst beim Eindunsten und zwar in Form von braungelben, etwas klebrigen Krystallen absetzt. Man preßt gut auf Ton und zerreibt mehrere Male mit wasser- und alkoholfreiem Äther, wobei man schließlich das Salz in Form eines gelbgrünen Krystallpulvers erhält. Es beginnt bei 137° zu erweichen und schmilzt bei 141°.

0.1750 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 748 mm).

Br. $(\text{CH}_2)_5$ .NH. $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ . Ber. N 11.9. Gef. N 12.5.

Aus dem bromwasserstoffsäuren Bromamylanilin wird durch Alkali die gebromte Base selbst als ein wenig gefärbtes, schwach (methylanilinähnlich) riechendes Öl in Freiheit gesetzt, welches sich im Gegensatz zum  $\epsilon$ -Chlor- resp.  $\epsilon$ -Bromamylamin [Br. $(\text{CH}_2)_5$ .NH $_2$ ] in der Kälte längere Zeit unverändert hält und auch nach mehrstündigem Stehen von Äther fast ohne Rückstand aufgenommen wird. Mit Pikrinsäure liefert sie in absolut-ätherischer Lösung das soeben beschriebene Pikrat, mit Salzsäure und Platinchlorid ein erst öliges, all-

mählich zu rotgelben Krystallen erstarrendes Platinsalz, welches in Wasser fast unlöslich ist und bei 117—118° schmilzt.

0.1209 g Sbst.: 0.0263 g Pt.

$[\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 21.80. Gef. Pt 21.75.

Erwärmt man das Bromamylanilin, so wird es allmählich fest und verwandelt sich schließlich quantitativ in bromwasserstoffsäures Phenyl-piperidin, welches mit dem aus reinem Phenylpiperidin und BrH direkt dargestellten Salz identisch gefunden wurde. Es schmilzt bei 235°, löst sich nicht ganz leicht in kaltem Alkohol und wird aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther beim Erkalten in Form glänzender, weißer Blättchen erhalten.

0.1144 g Sbst.: 0.0886 g AgBr.

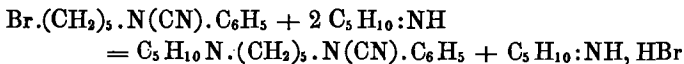
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{BrH}$ . Ber. Pt 33.05. Gef. Br 32.96.

Die aus dem durch intramolekulare Umwandlung hervorgegangenen Bromhydrat freigemachte Base erwies sich als reines Phenylpiperidin und wurde zur Kontrolle in das kürzlich von mir dargestellte (bisher noch nicht beschriebene) Pikrat verwandelt, welches im Gegensatz zum Pikrat des Bromamylanilins in Alkohol schwer löslich ist und daraus in gelben, glänzenden Krystallen vom Schmp. 148° krystallisiert.

0.1755 g Sbst.: 22.3 ccm N (18°, 730 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ . Ber. N 14.3. Gef. N 14.1.

Piperylen-cyan-phenyl-pentamethyldiamin,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Setzt man zu dem durch Ausschütteln mit Säure gereinigten Einwirkungsprodukt von Bromcyan auf Phenylpiperidin etwas überschüssiges Piperidin, so findet Erwärmung und Abscheidung eines weißen Krystallbreies statt, der sich als bromwasserstoffsäures Piperidin erweist. Nachdem man durch etwa einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion zu Ende geführt hat, fügt man zur Reaktionsmasse Wasser und verdünnte Säure, wobei überschüssiges Piperidin und das nach der Gleichung:



gebildete Pentamethyldiaminderivat in Lösung gehen, äthert zur Entfernung geringer Verunreinigungen die in der Regel nur wenig trübe Lösung aus, macht stark alkalisch und treibt das Piperidin mit Wasserdampf ab. Die neue Base bleibt, ohne bei dieser Operation eine Verseifung der sehr widerstandsfähigen Cyangruppe zu erleiden, als schwach rötliches Öl zurück, welches auch bei starker Abkühlung nicht erstarrt, sich aber nach dem Trocknen unzersetzt destillieren läßt. Es geht unter 9 mm Druck bei 230—232° fast bis auf den

letzten Tropfen als beinahe farblose, schwach basische Flüssigkeit von glycerinähnlicher Konsistenz über.

0.1711 g Sbst.: 0.4745 g  $\text{CO}_2$ , 0.1462 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Ber. C 75.27, H 9.27.

Gef. » 75.62, » 9.49.

Das Platin- und das Golddoppelsalz der Base sind braun und ölig; das Pikrat fällt in ätherischer Lösung erst ölig aus, wird aber bald fest und ist in Alkohol nicht sehr leicht löslich; es krystallisiert daraus in weichen, gelben Krystallblättchen vom Schmp. 112° und enthält der Erwartung gemäß 1 Mol. Pikrinsäure.

0.1280 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 755 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ . Ber. N 16.80. Gef. N 16.42.

Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base, wenn man ohne Verdünnung arbeitet, unter ziemlicher Wärmeentwicklung zu einem in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslichen Jodmethyolat, das aus Alkohol leicht rein in weißen Blättchen vom Schmp. 101° erhalten werden kann:

0.1924 g Sbst.: 0.1093 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CN})\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ , JCH<sub>3</sub>. Ber. J 30.75. Gef. J 30.70.

Methyl-phenyl-piperidiniumjodid,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3) \cdot \text{J}$ , bildet sich leicht durch Vereinigung von Phenylpiperidin und Jodmethyl, löst sich leicht in Alkohol und Wasser und wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in farblosen, beim Liegen an der Luft sich gelb färbenden Krystallen erhalten, die bei 146° schmelzen.

0.1573 g Sbst.: 0.1217 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3) \cdot \text{J}$ . Ber. J 41.91. Gef. J 41.81.

Versucht man, dieses quartäre Derivat des Phenylpiperidins nach Hofmann aufzuspalten, so gelingt es auch nicht einmal spurenweise, die offene Verbindung  $[\text{CH}_2:\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]$  zu fassen: die nach dem Umsetzen mit Silberoxyd resultierende braune Lösung der Ammoniumbase

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , liefert beim Abdestillieren neben Wasser ein gelblich gefärbtes,

mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl, welches sich fast ohne Rückstand in verdünnten Säuren löst und nach dem Trocknen den genauen Siedepunkt des Phenyl-piperidins (257—258°) zeigt. Mit Platinchlorwasserstoffsäure wurde das charakteristische wasserhaltige Platinsalz erhalten, welches sich bei 190° zersetzt:

0.1893 g Sbst.: 0.0482 g Pt.

$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pt 25.39. Gef. Pt 25.45.

Die Ausbeute an Phenylpiperidin kommt der Theorie sehr nahe. Es dürfte somit die Bromcyan-Methode einstweilen die einzige sein, die bei tertiären Basen vom Typus des Phenylpiperidins eine Aufspaltung des Ringes gestattet.

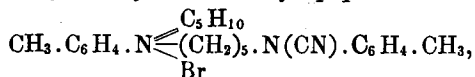


2. *N-p*-Tolyl-piperidin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N C}_5\text{H}_{10}$ .

Das *p*-Tolylpiperidin ist bisher in der Literatur zweimal beschrieben worden: vor längerer Zeit erhielten es Lellmann und Just<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von *p*-Bromtoluol auf Piperidin als ein bei 260—270° (der Hauptmenge nach bei 262°) siedendes Öl; vor ganz kurzer Zeit stellte es Scholtz<sup>2)</sup> (in Gemeinschaft mit Wassermann) bei der Fortführung seiner früheren Arbeiten über sterische Hinderung nach der von mir angegebenen Methode aus Dibrompentan und *p*-Toluidin als festen, bei 126° schmelzenden Körper dar. Die Scholtz-Wassermannsche Angabe über den Aggregatzustand der Base beruht vielleicht auf einem Versehen: ich fand nämlich, daß wenn man *p*-Toluidin mit Dibrompentan in der früher beim Phenylpiperidin genau angegebenen Weise umsetzt, die Reaktionsmasse alkalisch macht, die Hauptmenge des Toluidins mit Wasserdampf und den Rest durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid entfernt, man das analysenreine *p*-Tolylpiperidin in naher Übereinstimmung mit den Angaben von Lellmann und Just als ein Öl erhält, das innerhalb eines Grades bei 268—269° siedet, in Eis erstarrt, bei Zimmertemperatur aber schmilzt.

Die Reaktion mit Bromcyan findet beim Tolylpiperidin unter denselben Begleiterscheinungen wie bei dem Phenylpiperidin statt, nur ist auffallender Weise ihre Intensität eine viel größere: auf Zusatz von Bromcyan erwärmt sich die Masse recht erheblich, so daß bei Verarbeitung etwas größerer Mengen äußere Kühlung ratsam erscheint, und nach kurzer Zeit ist die Reaktion als beendet anzusehen. — Wie ein Parallelversuch mit Dimethyl-*p*-toluidin zeigte, welches mit Bromcyan viel lebhafter als Dimethylanilin reagiert, scheint es sich hier nicht um einen vereinzelt Fall, sondern um eine allgemeine Erscheinung zu handeln. — Durch Zusatz von Äther geht wie beim Phenylpiperidin das  $\epsilon$ -Bromamyl-cyan-toluidin,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , in Lösung, während die gleichzeitig gebildete quartäre Verbindung abgeschieden wird.

*p*-Tolyl- $\epsilon$ -cyantolylaminoamyl-piperidiniumbromid,



scheidet sich auch hier zunächst als braunes Öl ab und bleibt beim Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther flüssig. Wiederholt man aber das Lösen und Fällen sehr oft, so lassen sich nach und nach die geringen Verunreinigungen, die das Festwerden verhindern, entfernen, und man kommt schließlich zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 2099 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 852 [1907].

einem Punkt, wo das Öl ein etwas helleres Aussehen annimmt und Neigung zum Krystallisieren zu zeigen beginnt. Man läßt dann längere Zeit unter guter Kühlung stehen und kann so schließlich — nötigenfalls unter nochmals wiederholter Reinigung mit Alkohol und Äther — eine Verwandlung des Öls in eine hellgelbe, blättrige Krystallmasse erzielen. Man preßt gut auf Ton und erhält schließlich das Produkt in Form weißer, sehr hygroskopischer Krystallblätter, die bei 123° erweichen und bei 124–125° schmelzen.

0.3036 g Sbst.: 0.1189 g AgBr. — 0.1406 g Sbst.: 11.3 ccm N (15.5°, 749 mm).

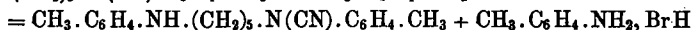
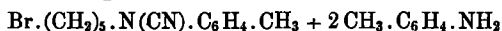
$C_{25}H_{34}N_3Br$ . Ber. Br 17.5, N 9.21.

Gef. » 16.7, » 9.20.

$CH_3.C_6H_4.NC_5H_{10}, BrH$ . Ber. Br 31.25, N 5.46.

**Di-*p*-tolyl-cyan-pentamethyldiamin,**  
 $CH_3.C_6H_4.N(CN).(CH_2)_5.NH.C_6H_4.CH_3$ .

Das  $\alpha$ -Bromamylcyanoluidin ähnelt, wenn es durch Ausschütteln mit verdünnter Säure gereinigt und mit Kaliumcarbonat getrocknet worden ist, in seinem Aussehen und Verhalten ganz der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Phenylverbindung. Wie jene ist es nicht zum Erstarren zu bringen und läßt sich nicht destillieren; wie jene reagiert es lebhaft mit Aminen. Vermischt man es beispielsweise mit *p*-Toluidin (etwas mehr wie 2 Mol.), so verflüssigt sich die Masse zunächst unter starker Abkühlung, dann tritt schwache Erwärmung ein, und durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade läßt sich der Austausch des Broms gegen den Toluidinrest zu Ende führen. Das nach der Gleichung:



sich bildende Pentamethylderivat kann entweder dadurch herausgearbeitet werden, daß man die halbfeste, von Krystallen des bromwasserstoffsäuren Toluidins durchsetzte Masse alkalisch macht und das *p*-Toluidin mit Wasserdampf abtreibt, oder einfacher, indem man von der Schwerlöslichkeit der halogenwasserstoffsäuren Salze des neuen Cadaverinderivats Gebrauch macht. Schüttelt man z. B. die Masse mit etwas überschüssiger Salzsäure durch, so erhält man neben einer sauren, fast nur Toluidin enthaltenden Lösung einen darin suspendierten, nur schwach gefärbten, festen Körper, der sich gar nicht in Äther, sehr schwer in Wasser, verdünnten Säuren, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol löst, auch ziemlich leicht von konzentrierten Säuren aufgenommen wird, und sich durch Krystallisation aus Alkohol in schöne, silberglänzende, bei 153–154° schmelzende Blättchen verwandelt. Dieselben erweisen sich als reines Chlorhydrat des cyanierten Ditolylpentamethyldiamins.

0.1231 g Sbst.: 0.3142 g  $CO_2$ , 0.0880 g  $H_2O$ . — 0.1208 g Sbst.: 12.7 ccm N (11.5°, 743 mm). — 0.1334 g Sbst.: 0.0580 g AgCl.



Ber. C 69.86, H 7.57, N 12.22, Cl 10.35.

Gef. » 69.60, » 7.94, » 12.36, » 10.75.

Die cyanhaltige Base erhält man, wenn man die warme, alkoholische Lösung mit wäßrigem Alkali versetzt, den ausfallenden, festen, weißen Körper, der von Alkohol in der Wärme leicht aufgenommen wird, in heißem Alkohol löst und mit Wasser langsam ausspritzt. Er scheidet sich in zarten, weißen Nadeln ab, die sich in Äther schwer lösen und bei 87° schmelzen.

0.1843 g Sbst.: 0.3850 g CO<sub>2</sub>, 0.0932 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.N(CN).C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>. Ber. C 78.17, H 8.14.

Gef. » 78.18, » 7.71.

Beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure verwandelt sich die fein zerriebene Base sehr schnell in das oben beschriebene salzsaure Salz. Mit Bromwasserstoffsäure entsteht in ganz analoger Weise das Bromhydrat, welches ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorhydrat aufweist und aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 149° krystallisiert.

0.1089 g Sbst.: 0.0544 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.N(CN).C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, HBr. Ber. Br 20.6. Gef. Br 21.2.

Di-*p*-tolyl-pentamethyldiamin,

CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Kocht man das Cyanderivat mit mäßig verdünnten Säuren, so findet eine Verseifung leichter als beim Bromamylcyananilin (und -toluidin) statt: bei Anwendung 30-proz. Schwefelsäure ist sie beispielsweise nach 4—5-stündigem Kochen beendet, und wenn man zur abgekühlten Lösung Alkali zusetzt, so fällt die reine, diskundäre Base als ein bald erstarrendes Öl aus, welches aus verdünntem Alkohol in weißen, bei 60° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann.

0.1227 g Sbst.: 0.3646 g CO<sub>2</sub>, 0.1049 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.NH.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>. Ber. C 80.85, H 9.2.

Gef. » 81.04, » 9.5.

Das Chlorhydrat der Base erhält man beim Eindampfen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther als weißes, nicht hygroskopisches Krystallpulver,

0.1746 g Sbst.: 0.1394 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.NH.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 2HCl. Ber. Cl 20.0. Gef. Cl 19.8.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure resultiert ein rotbraunes, öliges, ziemlich leicht in Wasser lösliches Platinsalz, welches sich leicht in der Wärme zersetzt.

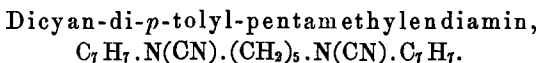
Das bromwasserstoffsäure Salz des Ditolylpentamethyldiamins ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich daraus in schönen Krystallen ab, die bei 185° schmelzen, nachdem sie einige Grade vorher anfangen zu erweichen.

0.1480 g Sbst.: 0.1222 g AgBr.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.NH.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.NH.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 2HBr. Ber. Br 36.03. Gef. Br 35.71.

Mit Schwefelsäure liefert die *p*-Tolylverbindung im Gegensatz zum Di-*o*-tolylpentamethylendiamin<sup>1)</sup> kein schwer lösliches Sulfat.

Symmetrische Dialkyllderivate des Cadaverins sind bis jetzt nur in wenigen, ganz bestimmten Fällen erhalten worden: Scholtz und Wassermann (l. c.) haben gezeigt, daß der Ringschluß zum Piperidin-derivat, der im allgemeinen bei der Einwirkung von Dibrompenta- auf ein primäres Amin stattfindet, dann ausbleibt und durch die Bildung der Pentamethylendiaminkette ersetzt wird, wo es sich um aromatische Basen mit Substitution in *o*-Stellung (z. B. beim *o*-Toluidin) handelt; die im vorhergehenden geschilderten Versuche verdienen daher einiges Interesse, weil sie einen Weg angeben, der offenbar in allen anderen Fällen: bei aliphatischen, primären Aminen und bei solchen aromatischen, die nicht der Bedingung der *o*-Substitution genügen, zu einer Synthese von symmetrisch gebauten dialkylierten Pentamethylendiaminbasen führt.



Läßt man Bromcyan auf das Ditolylpentamethylendiamin oder dessen Monocyanverbindung einwirken, so gelangt man zum symmetrischen Dicyankörper. Ohne Verdünnungsmittel verläuft die Reaktion zu heftig, und da die Monocyanverbindung sich in Äther schwer löst und die Reaktion daher bei dessen Gegenwart leicht unvollständig bleibt, so geht man zweckmäßig von der nicht cyanierten Base aus. Man setzt eine ätherische Lösung von Bromcyan (1 Mol.) zu einer konzentrierten ätherischen Lösung der Ditolylbase (2 Mol.), filtriert von dem sofort ausfallenden Niederschlag (der aus dem Bromhydrat der Base und kleinen Mengen der Monocyanverbindung besteht) ab, verdunstet den Äther und krystallisiert den weißen, festen Rückstand, der im wesentlichen die Dicyanverbindung und nur kleine Mengen der Monocyanverbindung enthält, wiederholt aus Alkohol und Äther um. In reinem Zustand schmilzt der Körper bei 92°; kleine Mengen der Monocyanverbindung können den Schmelzpunkt, wie ich dies schon mehrmals bei Gemengen von Cyanamiden mit den entsprechenden Basen beobachtet habe<sup>2)</sup>, außerordentlich stark herabdrücken. Die neue Verbindung löst sich in Äther etwas leichter wie das Ditolylcyanpentamethylendiamin; von kaltem Alkohol wird sie wie dieses nicht ganz leicht aufgenommen.

0.1674 g Sbst.: 24.6 ccm N (18.5°, 749 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{N}(\text{CN})\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ . Ber. N 16.8. Gef. N 16.97.

<sup>1)</sup> Scholtz und Wassermann loc. cit.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. diese Berichte 33, 1451 [1900]; 37, 2810 [1904].

Dinitroso-ditolyl-pentamethylendiamin scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung der Ditolylbase als ein bald fest werdendes Öl ab und löst sich spielend leicht in Äther und in verdünntem Alkohol. Zur Reinigung wurde es in Äther gelöst, durch Zusatz von etwas Ligroin geringe, dunkel gefärbte Verunreinigungen ausgefällt und die hellgelbe Lösung langsam verdunsten gelassen. Man erhält so ein gelbes, bei 70–71° schmelzendes Krystallpulver.

0.1133 g Subst.: 17.4 ccm N (22°, 744 mm).

$C_7H_7 \cdot N(NO) \cdot (CH_2)_5 \cdot N(NO) \cdot C_7H_7$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.89.

Während die Nitrosoverbindungen des Diphenyl-äthylens und des Diphenyl-trimethylendiamins [ $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot (CH_2)_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ ,  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot (CH_2)_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ ] bei Versuchen, die Nitrosogruppe zu reduzieren, in die sekundären Basen zurückverwandelt werden<sup>1)</sup>, scheint bei einer größeren Entfernung der Nitrosogruppen von einander, wie dies im Ditolylpentamethylendiamin der Fall ist, eine Reduktion zum Bis-Hydrazinderivat sich verhältnismäßig glatt durchführen zu lassen. Die Versuche, die ich im Begriff bin, vor allem auf das Diphenylpentamethylendiamin auszudehnen, sollen bei späterer Gelegenheit mitgeteilt werden.

### 3. *N-p*-Bromphenyl-piperidin, Br. $C_6H_4 \cdot NC_5H_{10}$ .

Das *p*-Bromphenyl-piperidin, welches bereits Lellmann und Just<sup>2)</sup> in den Händen gehabt haben (dargestellt aus *p*-Dibrombenzol und Piperidin) bildet sich in fast quantitativer Ausbeute aus *p*-Bromanilin und Dibrompentan und wird zur Reinigung zweckmäßig nicht aus Äther (nach Lellmann und Just), worin es sich sehr leicht löst, sondern aus Holzgeist, von dem es in der Kälte schwer aufgenommen wird, umkrystallisiert. Es scheidet sich beim Erkalten der heiß gesättigten, methylalkoholischen Lösung in prachtvollen, schneeweißen, glänzenden Krystallblättchen ab, die bei 77° schmelzen, während das noch etwas gefärbte Lellmannsche Präparat den Schmp. 75° zeigte. Das bei der Entfernung des überschüssigen Bromanilins erhaltene, bis jetzt in der Literatur noch nicht beschriebene Benzolsulfo-*p*-bromanilin ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in langen, spießigen, bei 134° schmelzenden Krystallen.

0.2673 g Subst.: 10.7 ccm N (15.5°, 738 mm).

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_5H_4Br$ . Ber. N 4.48. Gef. N 4.50.

<sup>1)</sup> Morley, diese Berichte 12, 1793 [1879]; Hanssen, diese Berichte 20, 781 [1887].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2100 [1891].

Mit Bromcyan reagiert das *p*-Bromphenylpiperidin merklich träger wie die zwei beschriebenen halogenfreien Basen; erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad verwandelt sich das anfangs feste Gemenge in ein beim Erkalten nicht mehr erstarrendes braunes Öl, aus dem sich bei länger fortgesetztem Erwärmen in geringer Menge ein fester Körper absetzt. Durch Zusatz von Äther wird ein schnell fest werdendes Öl gefällt, welches beim Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in braunen Blättchen vom Schmp.  $210^{\circ}$  erhalten wird und sich mit dem — schon von Lellmann und Just erhaltenen — Bromhydrat des *p*-Bromphenylpiperidins identisch erweist.

0.1028 g Sbst.: 3.9 ccm N ( $18^{\circ}$ , 745.5 mm).

Br.  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ , BrH. Ber. N 4.36. Gef. N 4.35.

Berechnet für die quartäre Verbindung N 7.16.

Die Menge des Salzes beträgt etwa 9 g aus 10 g Base. Das ätherische Filtrat vom bromwasserstoffsäuren Salz hinterläßt beim Verdunsten des Äthers eine von etwas Öl durchtränkte Krystallmasse, welche zur Reinigung in Methylalkohol (von dem sie im Gegensatz zur Ausgangsbasis auch in der Kälte leicht aufgenommen wird) gelöst und zur Entfernung geringer Mengen unveränderter Basis mit verdünnter Salzsäure gefällt wird. Die feste Fällung löst man in wenig Äther, versetzt zur Entfernung der anhaftenden, gefärbten Verunreinigungen mit nicht zu viel Ligroin, filtriert, verdunstet die hellbraun gefärbte Lösung und extrahiert den zurückbleibenden, hell gefärbten, aber noch etwas klebrigen Rückstand mit Ligroin, dem man zur Erhöhung der Löslichkeit ganz wenig Äther zusetzt.

Beim langsamen Verdunsten des Ligroinauszuges scheidet sich das  $\epsilon$ -Bromamyl-cyan-bromanilin,  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , in prachtvollen, quadratischen, farblosen Tafeln ab.

0.2084 g Sbst.: 0.3187 g  $\text{CO}_2$ , 0.0819 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1560 g Sbst.: 10.95 ccm N8 ( $19^{\circ}$ , 745 mm). — 0.1124 g Sbst.: 0.1212 g AgBr.

$\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ . Ber. C 41.61, H 4.04, N 7.65, Br 46.24.

Gef. » 41.70, » 4.34, » 7.86, » 45.90.

Das gebromte Cyanamid schmilzt bei  $53^{\circ}$  und löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Ligroin. Beim Erhitzen — auch im Vakuum — findet vollständige Zersetzung statt.

Kocht man die Verbindung in alkoholischer Lösung mit Phenolnatrium, so findet bald Abscheidung von Bromnatrium statt, und man erhält auf Zusatz von Wasser ein langsam erstarrendes Öl, welches zur Reinigung in Äther aufgenommen, mit Chlorecalcium getrocknet und im Vakuum fraktioniert wird. Der neue Phenoläther, welcher durch Austausch des aliphatisch gebundenen Broms gegen Phenoxyl entsteht, destilliert unter nur geringer Zersetzung bei  $270$ – $280^{\circ}$  (10 mm) über und erstarrt in der Vorlage beim Abkühlen schnell zu einer bei  $60^{\circ}$  schmelzenden, farblosen Krystallmasse.

0.1394 g Sbst.: 0.3054 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.N(CN).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br. Ber. C 60.17, H 5.3.

Gef. » 59.75, » 5.7.

Auch mit primären und sekundären Basen kondensiert sich das Bromamylcyanbromanilin sehr leicht. Die entstehenden Verbindungen, die in ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten den aus Phenyl- und Tolylpiperidin erhaltenen Basen ganz analog sind, sollen hier nicht näher beschrieben werden.

#### 4. *N*-Isoamyl-piperidin, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

Wie die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen aromatischen Derivate des Piperidins läßt sich auch das Isoamylpiperidin, welches zuerst von Cahours<sup>1)</sup>, später von Schotten<sup>2)</sup> aus Piperidin und Isoamyljodid resp. -bromid dargestellt worden ist, sehr einfach gewinnen, wenn man Isoamylamin (3 Mol.) und Dibrompentan (1 Mol.) unter Zusatz etwa des doppelten Volums Äther mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt (ohne Zusatz von Äther ist die Reaktion eine noch zu heftige), zu der von einem Krystallbrei erfüllten Masse Wasser und verdünnte Säure setzt, die ätherische Schicht, in der das etwa unverbrauchte Dibrompentan enthalten ist, abhebt, aus der sauren Flüssigkeit das Gemenge von Amylamin und Amylpiperidin mit Alkali in Freiheit setzt, in Äther aufnimmt, über Stangenkali trocknet, den Äther und einen großen Teil des Amylamins auf dem Wasserbad abdestilliert (dem Destillat kann das Amylamin leicht wieder mit Säure entzogen werden) und aus dem Rückstand die tertiäre Base direkt durch fraktionierte Destillation gewinnt.

Bis ca. 110° geht noch das Isoamylamin über, und zwischen 188—189° destilliert reines Amylpiperidin in einer Ausbeute von rund 90 %. Mit Bromcyan reagiert die Base ziemlich heftig; bei Zusatz von Bromcyan löst sich dieses auf, die Flüssigkeit erfüllt sich für einige Augenblicke mit einem voluminösen weißen Körper — offenbar dem primären Additionsprodukt von Bromcyan —, bald darauf tritt eine sehr starke Erwärmung ein, und das Ganze schmilzt bis auf einen kleinen Rest zu einer braunen Flüssigkeit. Äther fällt hierauf nach dem Erkalten in geringer Menge (7—8 % der Ausgangsbasis) das weiße, nicht hygroskopische Bromhydrat des Isoamylpiperidins, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther (in Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich) bei 255° schmilzt.

0.1743 g Sbst.: 0.1377 g AgBr.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, HBr. Ber. Br 33.9. Gef. Br 33.6.

Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Ausschütteln mit verdünnter Säure ein bromhaltiges, hell gefärbtes Öl, welches beim Erhitzen im Vakuum bis 130° nur eine minimale Menge eines Destillats (vielleicht Spuren von

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 38, 76 [1853].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 421 [1882].

$C_5H_{10}N.CN$  und  $Br.C_5H_{11}$ ) liefert und sich bei weiterer Temperatursteigerung unter Schwarzfärbung zersetzt.

Piperylen-isoamyl-cyan-pentamethylendiamin,  
 $C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_5H_{11}$ .

In der beim Bromamylcyananilin beschriebenen Weise läßt sich das *s*-Bromamylcyanisoamylamin,  $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_5H_{11}$ , mit Leichtigkeit in das Piperidinkondensationsprodukt überführen. Dasselbe destilliert unter 12 mm Druck bei 213—215° als farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit über.

0.1458 g Sbst.: 0.3880 g  $CO_2$ , 0.1430 g  $H_2O$ . — 0.1121 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 739 mm).

$C_5H_{10}N(CH_2)_5N(CN)C_5H_5$ . Ber. C 72.45, H 11.7, N 15.84.

Gef. » 72.58, » 11.0, » 15.84.

Die Salze und Derivate des neuen Pentamethylendiaminderivats besitzen unerfreuliche Eigenschaften: das Pikrat, welches in Alkohol spielend leicht löslich ist, das Platin- und das Golddoppelsalz wurden nur in öligor Form erhalten; mit Jodmethyl findet unter Wärmeentwicklung eine Vereinigung zum gleichfalls nicht erstarrenden Jodmethylat statt. Das diesem entsprechende Chlormethylat stellt zwar ebenfalls einen farblosen zähen Sirup dar, doch liefert es wenigstens ein festes Platindoppelsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und sich beim langsamen Erkalten seiner heißen, wäßrigen Lösung in roten Kryställchen abscheidet, die bei 137° erweichen und bei 145° ganz geschmolzen sind.

0.1252 g Sbst.: 0.0246 g Pt.

$[C_5H_{10}N.(CH_2)_5.N(CN).C_5H_{11}, CH_3Cl]_2PtCl_4$ . Ber. Pt 20.1. Gef. Pt 19.7.

Piperylen-isoamyl-pentamethylendiamin,  $C_5H_{10}N.(CH_2)_5.NH.C_5H_{11}$ . Überraschender Weise läßt sich das cyanierte Amylpiperidincadaverinderivat unvergleichlich viel schwieriger wie z. B. das oben beschriebene Ditolylderivat, ja wie es scheint, noch schwieriger wie das Bromamylcyananilin verseifen. Kocht man die Base mehrere Stunden mit 30-prozentiger Schwefelsäure, macht alkalisch und fraktioniert, so geht nur ein kleiner Bruchteil bei 180—200° (10 mm) über, der Rest destilliert als unveränderter Cyankörper bei 210°. Auch bei weiterem sechsständigem Erhitzen mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° bleibt noch über die Hälfte unverseift, und erst durch 15- bis 20-stündiges Erhitzen auf 130° wird die Cyangruppe vollständig eliminiert. Das durch Alkali in Freiheit gesetzte und über Kali gut getrocknete, sekundär-tertiäre Amin siedet bei 170—172° (9 mm) und stellt eine leichtbewegliche, farblose, basisch riechende Flüssigkeit dar.

0.1203 g Sbst.: 0.3294 g  $CO_2$ , 0.1465 g  $H_2O$ . — 0.1088 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 740 mm).

$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.NH.C_5H_{11}$ . Ber. C 75.0, H 13.3, N 11.7.

Gef. » 74.7, » 13.5, » 12.3.



Auch die Derivate dieser Base besitzen wenig erfreuliche Eigenschaften: beim Eindampfen mit Salzsäure erhält man ein festes, aber ungemein hygroskopisches Chlorhydrat; das Platinsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Benzoylverbindung, die natürlich noch basische Eigenschaften besitzt, ölig. Fest und gut krystallisiert konnte nur das Pikrat erhalten werden, welches sich in ätherischer Lösung zunächst als Öl abscheidet, bald fest wird, in kaltem Alkohol (im Gegensatz zum Pikrat der cyanierten Base) ziemlich schwer löslich ist und in reinem Zustand bei 152° schmilzt.

0.1253 g Sbst.: 18.1 ccm N (19.5°, 746 mm).

$C_5H_{10}N.(CH_2)_5.NH.C_5H_{11}, 2 C_6H_5(NO_2)_3(OH)$ . Ber. N 16.04. Gef. N 16.25.

### 5. N-Butyl-piperidin, $C_5H_{10}N.C_4H_9$ .

Das bis jetzt noch unbekannte normale Butylderivat des Piperidins wird genau nach der beim Isoamylpiperidin geschilderten Methode aus Butylamin und Dibrompentan gewonnen. Es siedet bei 175—176° und stellt eine leicht bewegliche, intensiv basisch riechende Flüssigkeit dar. Die Ausbeute betrug auch hier 85—90 % der Theorie.

0.1213 g Sbst.: 0.3398 g  $CO_2$ , 0.1480 g  $H_2O$ . — 0.1534 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 742 mm).

$C_5H_{10}N.C_4H_9$ . Ber. C 76.59, H 13.48, N 9.93.

Gef. » 76.40, » 13.55, » 10.14.

Das Pikrat ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in glänzenden, gelben Krystallen vom Schmp. 132°.

0.1322 g Sbst.: 17.6 ccm N (16°, 742 mm).

$C_5H_{10}N.C_4H_9, C_6H_5(NO_2)_3(OH)$ . Ber. N 15.14. Gef. N 15.18.

Das Platinsalz löst sich leicht in Wasser.

Die Einwirkung von Bromcyan auf das Butylpiperidin findet genau so intensiv wie auf das Isoamylpiperidin statt. Der in Äther unlösliche Teil der Reaktionsmasse, dessen Menge auch etwa 7 % der Ausgangsbasis beträgt, erweist sich als wesentlich aus dem bromwasserstoffsäuren Salz bestehend, dem vielleicht kleine Mengen einer quartären Verbindung beigemengt sind. Es schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther unscharf bei 205—215° und ergab bei der Analyse.

0.2600 g Sbst.: 0.2150 g AgBr.

$C_5H_{10}N.C_4H_9, HBr$ . Ber. Br 36.03.

$C_5H_{10}N \begin{array}{l} \nearrow C_4H_9 \\ \text{---} (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_4H_9 \\ \searrow Br \end{array}$  Ber. Br 18.18.

Gef. Br 35.2.

Das im Äther gelöste ε-Bromamyl-cyan-butylamin,  $Br.(CH_2)_5.N(CN).C_4H_9$ , ist durch nachweisbare, wenn auch geringe Mengen Cyanpiperidin,  $C_5H_{10}N.CN$ , verunreinigt, denn beim Erhitzen im Vakuum, erhält man bei 100—120° ein geringes Destillat, welches den

charakteristischen Geruch des Cyanpiperidins besitzt und durch Verseifen Piperidin liefert. Der bei weitem größte Teil der Reaktionsmasse ist auch im Vakuum — wie alle bisher untersuchten gebromten Cyanamide — nicht destillierbar.

Piperylen-butyl-cyan-pentamethyldiamin,  $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_4H_9$ , entsteht wie das analoge Phenyl- und Isoamyl-derivat, ist aber etwas schwieriger in analysenreinem Zustande zu erhalten.

Die Rohbase ist, weil in dem gebromten Cyanamid kleine Mengen Cyanpiperidin und natürlich Butylbromid enthalten sind, offenbar durch etwas Butylpiperidin (das sich aus Butylbromid bei der Kondensation mit Piperidin bilden kann), verunreinigt und siedet nicht ganz scharf: unter 12 mm Druck beginnt die Destillation unterhalb von  $200^\circ$ , und die Temperatur steigt allmählich auf  $212^\circ$ . Durch mehrmaliges Fraktionieren läßt sich indessen die Hauptmenge als einheitlich bei  $206\text{--}207^\circ$  siedende, farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit herausarbeiten.

0.1344 g Subst.: 0.3532 g  $CO_2$ , 0.1445 g  $H_2O$ . — 0.1620 g Subst.: 24.1 ccm N ( $15.5^\circ$ , 744 mm).

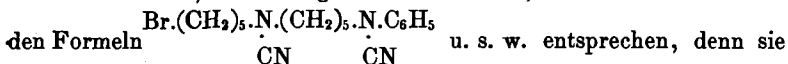
$C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CN) \cdot C_4H_9$ . Ber. C 71.71, H 11.55, N 16.73.  
Gef. » 71.67, » 11.94, » 16.98.

Die Salze der Base (Pikrat, Platin- und Golddoppelsalz), und ihr Jodmethylat sind wie bei der Amylverbindung ölig; ihre Verseifung zum cyanfreien Amin läßt sich ebenso schwer wie bei jener durchführen.

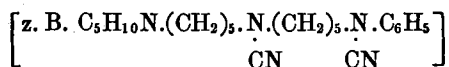
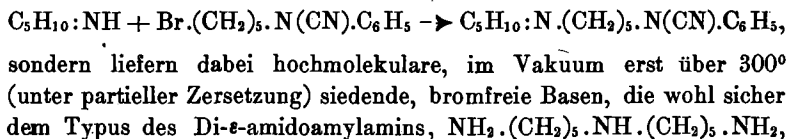
## 6. Derivate des *N*-Amyl-piperidins.

In Anbetracht des Umstandes, daß das Amylpiperidin durch Bromcyan glatt aufgespalten wird, war mit Sicherheit zu erwarten, daß auch tertiäre Piperidine, die am Stickstoff einen substituierten Amylrest tragen, bei der Einwirkung von Bromcyan gleichfalls eine glatte Öffnung des Piperidinringes erleiden würden. Eine bestimmte Klasse solcher Derivate des Amylpiperidins, nämlich Abkömmlinge des  $\epsilon$ -Amidoamyl-piperidins,  $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot N C_5H_{10}$ , ist nun teils durch die im vorhergehenden beschriebenen Versuche, teils durch die Chlorphosphor-Aufspaltung des Piperidins leicht zugänglich geworden: denn die oben beschriebenen Verbindungen der Pentamethyldiaminreihe,  $C_5H_{10}N \cdot (CH_2)_5 \cdot N \begin{smallmatrix} CN \\ \diagup \\ R \end{smallmatrix}$  ( $R = C_6H_5, C_5H_{11}, C_4H_9$ ), sind ja auch als Cyanphenyl- resp. Cyanisoamyl- und Cyanbutyl- $\epsilon$ -amidoamyl-piperidin aufzufassen, und das bei der Aufspaltung des Benzoylpiperidins mit Chlorphosphor und Kondensation der Chlorverbindung  $Cl \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  mit Piperidin entstehende, unter dem Namen Benzoylpiperidylcadaverin von Steindorff und mir kürzlich beschriebene Produkt

den Formeln 
$$\begin{array}{ccc} \text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$$
 u. s. w. entsprechen, denn sie geben beim Destillieren im Vakuum kein Cyanpiperidin ab, wie dies bei einer Ablösung von  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  u. s. w. vom Piperidinkern der Fall sein sollte, und sie kondensieren sich mit Piperidin nicht zu den Ausgangsbasen, was in diesem Fall auch erwartet werden müßte:



geben beim Destillieren im Vakuum kein Cyanpiperidin ab, wie dies bei einer Ablösung von  $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  u. s. w. vom Piperidinkern der Fall sein sollte, und sie kondensieren sich mit Piperidin nicht zu den Ausgangsbasen, was in diesem Fall auch erwartet werden müßte:



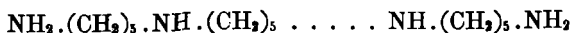
angehören. Die genauere Beschreibung dieser Verbindungen, die der experimentellen Untersuchung sehr große Schwierigkeiten entgegenbringen, soll einer besonderen späteren Mitteilung vorbehalten bleiben; der Verlauf der Reaktion erscheint vor allem deshalb von Wichtigkeit, weil sich die Aufspaltung mit Bromcyan und die Kondensation mit Piperidin ohne Zweifel beliebig oft werden wiederholen lassen<sup>3)</sup>, so

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 175 [1905]. Den damals gemachten Angaben sei noch nachgetragen, daß die Verbindung, wenn man sie in größerer Menge herstellt, oft nur schwierig krystallisiert, und daher zur Reinigung am besten einer Destillation im Vakuum unterworfen wird. Sie destilliert unzersetzt bei 252—254° (10 mm) und erstarrt beim Abkühlen sofort zu einer schneeweißen Masse, die den früher angegebenen Schmp. 74° zeigt. Ferner sei noch erwähnt, daß das Goldsalz, das wir nur als Öl erhalten haben, bei längerem Stehen zu gelben, bei 126° schmelzenden Krystallen erstarrt (0.1678 g Sbst.: 0.0529 g Au. Ber. Au 31.4, gef. Au 31.52).

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 2286 [1903].

3) Je größer der am Piperidinstickstoff befindliche Rest ist, um so größer muß die Tendenz zur Aufspaltung des Piperidinringes werden.

daß der synthetische Aufbau von Hetero-Ketten die auf den den Peptiden etwas verwandten Typus



zu beziehen sind, und deren erste Glieder die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen darstellen, als durchaus möglich erscheint.

## 562. J. v. Braun: Zur Kenntniss der Haftfestigkeit organischer Radikale am Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion.

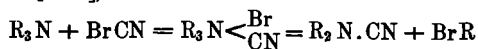
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. August 1907.)

Die bisherigen Untersuchungen über die zwischen tertiären Basen und Bromcyan sich abspielende Reaktion<sup>1)</sup> haben zu einem außerordentlich einfachen Resultat geführt: die Reaktion verläuft immer vollkommen eindeutig, die aus den Basen  $\text{R}_3\text{N}$  und Bromcyan primär höchstwahrscheinlich entstehenden Additionsprodukte  $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{BrCN}$  spalten sich — im Gegensatz zu den meisten Ammoniumverbindungen  $\text{R}_4\text{N} \cdot \text{Ac}$  ( $\text{Ac}$  = Säurerest) — auch wenn die Reste  $\text{R}$  von einander verschieden sind, absolut einheitlich nach einer Richtung so, daß nur ein einziges dialkyliertes Cyanamid  $\text{R}'\text{R}''\text{N} \cdot \text{CN}$  und ein einiges Bromalkyl  $\text{R}''\text{Br}$  und nicht Gemenge verschiedener Cyanamide und verschiedener Bromalkyle entstehen<sup>2)</sup>. Die Richtung dieser Spaltung wird durch die relative Festigkeit vorgezeichnet, mit welcher die einzelnen Alkylreste am Stickstoff haften, und in bezug auf welche sie sich — soweit bis jetzt untersucht — in folgende Reihe ordnen lassen, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1438, 2728, 2734 [1900]; **35**, 1279 [1902], **36**, 1196 [1903].

<sup>2)</sup> Die Reaktion mit Bromcyan wurde von mir früher mit der Hypothese der Fünfwertigkeit des Stickstoffs in Einklang zu bringen versucht (diese Berichte **33**, 1439 [1900]) und durch die Formeln:



interpretiert. Will man hier die inzwischen von Werner entwickelte (vergl. z. B. Ann. d. Chem. **322**, 261 [1902]) geistvolle Hypothese über die Wertigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen anwenden, so hat man an Stelle der alten Formulierung die folgende zu setzen

$\text{R}_3\text{N} + \text{BrCN} = (\text{R}_3\text{N} \dots \text{CN})\text{Br} = (\text{R}_2\text{N} \cdot \text{CN} \dots \text{R})\text{Br} = \text{R}_2\text{N} \cdot \text{CN} + \text{BrR}$ , die zwar bei der Reaktion eine Phase mehr, nämlich die Isomerisierung der additionellen Verbindung, annimmt, gerade deshalb aber den Gesamtverlauf der Reaktion plausibler erscheinen läßt, und daher wohl den Vorzug verdient.