

0.1225 g Sbst.: 0.2885 g CO₂, 0.1530 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 24 ccm N (7°, 758 mm).

C₇H₁₈N₂. Ber. C 64.52, H 13.83, N 21.50.

Gef. » 64.19, » 13.97, » 21.88.

Zur weiteren Identificirung wurde schliesslich auch das *Pikrat* dieser Base dargestellt. Kleine, rhombische, in Wasser schwer lösliche Säulen vom Schmp. 205°.

0.1435 g Sbst.: 22.5 ccm N (7°, 756 mm).

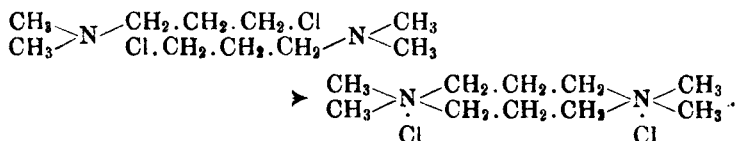
C₇H₁₈N₂.2 C₆H₃N₃O₇. Ber. N 19.04. Gef. N 19.01.

217. Heinrich Hörlein und Rudolf Kneisel: Polymerisation des γ -Chlorpropyl-piperidins zu einem Achtring.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena].

(Eingegangen am 26. März 1906)

In der vorhergehenden Mittheilung berichten L. Knorr und P. Roth über das Polymerisationsproduct des γ -Chlorpropyldimethylamins. Nach ihren Versuchen ist dasselbe als Derivat eines Achtringes aufzufassen:



Ausser dem γ -Chlorpropyldimethylamin sind noch 4 andere γ -halogenisirte Amine in der Literatur beschrieben, nämlich das γ -Brompropylamin¹⁾, das γ -Chlorbutylamin²⁾, ein γ -Chlor- und γ -Brom-Hexylamin³⁾, sowie endlich das γ -Brompropylpiperidin⁴⁾. Bei der ersten und der letzten dieser 4 Basen sind auch die intramolekularen Umwandlungsproducte studirt worden.

Aus dem γ -Brompropylamin erhielt Gabriel⁵⁾ beim Destilliren mit Alkali das Trimethylenimin neben einer polymeren Base C₆H₁₄N₂, deren Constitution bis jetzt noch nicht aufgeklärt ist. Nach Gabriel⁶⁾ ist diese Base primär, nach Howard und Marckwald⁷⁾ ist sie nicht

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 21, 2676 [1888].

²⁾ Bookman, diese Berichte 28, 3119 [1895]; Luchmann, diese Berichte 29, 1427 [1896].

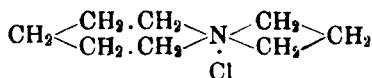
³⁾ Kahan, diese Berichte 30, 1318 [1897].

⁴⁾ Gabriel und Stelzner, diese Berichte 29, 2384 [1896].

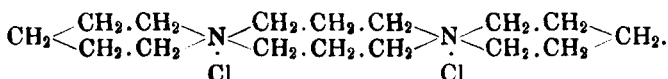
⁵⁾ und ⁶⁾ Gabriel, diese Berichte 21, 2676, 2679 [1888].

⁷⁾ Howard und Marckwald, diese Berichte 32, 2034 [1899].

Aus dem γ -Brompropylpiperidin erhielten Gabriel und Stelzner¹⁾ ein quartäres Salz, dem sie folgende Constitution



Nach den beim γ -Chlorpropyldimethylamin gemachten Erfahrungen war es jedoch wahrscheinlich, dass dem quartären Salz die folgende Constitution zuzuerkennen war:



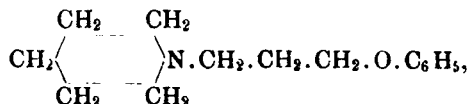
In der That zerfiel das quartäre Salz beim Destilliren mit Alkali in einer Weise, wie es die obige Formulirung erwarten liess, nämlich in Allylpiperidin, Trimethyldipiperidin und Isoallyläther als Umwandlungsproduct von wohl primär entstandenem *symm.* Allylen.

Der Zerfall des quartären Salzes ist in demselben Sinne zu interpretiren, wie es von Knorr und Roth in der vorhergehenden Abhandlung für das quartäre Salz aus Chlorpropyldimethylamin geschehen ist. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auf jene Formelbilder (S. 1420 ff.) verwiesen.

Gabriel und Stelzner begründeten ihre Auffassung mit dem Verhalten der quartären Base gegen Halogenwasserstoffsäuren. Beim Eindampfen derselben mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure tritt nach ihren Beobachtungen nämlich Ringsprengung unter Rückbildung der entsprechenden halogenirten Amine ein. Diese Thatsache ist aber für Gabriel's Auffassung nicht beweisend. Auch wir erhielten beim Eindampfen des quartären Bromids mit Bromwasserstoffsäure bromwasserstoffsaures Brompropylpiperidin zurück. Dagegen blieb das quartäre Chlorid beim Eindampfen mit Salzsäure bei unseren Versuchen unverändert. Wir möchten die verschiedene Wirkung der beiden Halogenwasserstoffsäuren der grösseren Concentration und geringeren Flüchtigkeit der Bromwasserstoffsäure zuschreiben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2384 [1896].

Zur Darstellung des bromwasserstoffsäuren Brompropylpiperidins spalteten wir nach den Angaben von Gabriel und Stelzner (loc. cit.) den γ -Piperidopropyl-phenyl-äther,



durch Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im Rohr.

Gabriel und Stelzner nehmen an, dass das so gewonnene Präparat identisch sei mit einem vor längerer Zeit von Laun¹⁾ beschriebenen Salz, das dieser durch Erhitzen von »Piperpropylalkinhydrobromid« mit Brom oder Bromwasserstoffsäure erhielt. Laun verwandte zu seinen Versuchen das von Ladenburg²⁾ durch Einwirkung von Propylenglykolchlorhydrin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, auf Piperidin zuerst dargestellte β -Oxypropylpiperidin. Demnach dürfte das von Laun erhaltene Präparat mit dem von Gabriel und Stelzner nicht identisch, sondern isomer sein. Der gleiche Irrthum findet sich auch im Beilstein, Bd. 4, S. 7. Das entsprechende

Hydrochlorat des γ -Chlorpropyl-piperidins,

welches wir durch Spaltung des Piperidopropylphenyläthers mit concentrirter Salzsäure bei 150° leicht gewinnen konnten, haben Gabriel und Stelzner nicht erhalten, da sie nur auf 100°³⁾ erhitzten. Wir verfahren wie folgt:

10 g des Piperidopropylphenyläthers wurden mit 50 ccm concentrirter Salzsäure 5 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Eindampfen des Rohrinhalts auf dem Wasserbade entwich das abgespaltene Phenol, und es hinterblieb ein nur wenig gefärbter, beim Erkalten vollkommen erstarrender Rückstand. Aus Aceton unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol umkrystallisirt, wurde das γ -Chlorpropylpiperidinchlorhydrat in farblosen, rechteckigen Blättchen erhalten, die bei 215—216° schmelzen und gegen 230° aufschäumen.

0.1779 g Sbst.: 0.2600 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NCl}_2$. Ber. Cl 35.82. Gef. Cl 36.15.

Bei längerem Verweilen auf dem Wasserbade sublimirt das Salz in verfilzten, stark doppeltbrechenden Nadelchen, die gleichfalls den oben angegebenen Schmelzpunkt zeigen.

Das Aurat des Chlorpropylpiperidins scheidet sich leicht ölig ab, erstarrt jedoch bald zu Krystallen, die uncharf gegen 100° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 17, 680 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 14, 1880 [1881].

³⁾ Diese Berichte 29, 2388 [1896].

0.2253 g Sbst.: 0.0888 g Au.

$C_8H_{16}NCl \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 39.32. Gef. Au 39.40.

Auf Zusatz von Natronlauge zur concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats schied sich die freie Base, das

γ -Chlorpropyl-piperidin

als Oel ab. Die Base wurde mit Aether gesammelt und mit Aetzkali getrocknet. Sie siedete als wasserhelle Flüssigkeit constant bei 210° (F. g. i. D.) und 742 mm Druck.

0.1140 g Sbst.: 0.2502 g CO_2 , 0.1039 g H_2O . — 0.1919 g Sbst.: 14.2 ccm N (14° , 755 mm) — 0.1151 g Sbst.: 0.1014 g AgCl.

$C_8H_{16}NCl$. Ber. C 59.44, H 9.91, N 8.67, Cl 21.98.

Gef. » 59.85, » 10.13, » 8.64, » 21.78.

Gleich allen anderen halogensubstituirten Aminen erleidet das γ -Chlorpropylpiperidin beim Aufbewahren oder in Lösung eine Veränderung und zwar, seinem tertiären, basischen Charakter entsprechend, eine

Umwandlung in ein quartäres Salz.

Zur Darstellung desselben erhitzen wir eine wässrig-alkoholische Lösung der Chlorbase so lange unter Rückfluss, bis die Alkalinität (nahezu) verschwunden war. Beim Eindampfen dieser Lösungen auf dem Wasserbade hinterblieb dann das Umwandlungsproduct als äusserst hygroskopisches Salz, das gewöhnlich nur in Syrupform erhalten wurde. Zur Analyse kam es in Form seiner schwer löslichen Doppelsalze. Durch ihre Darstellung wurde auch gleichzeitig ermittelt, dass der Ringschluss beim γ -Chlorpropylpiperidin in demselben Sinne erfolgt, wie beim γ -Brompropylpiperidin von Gabriel und Stelzner.

Das *Pikrat* wurde in wohl ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 241° erhalten. (Gabriel und Stelzner 239–240°.)

Das in Wasser nahezu unlösliche *Aurat* zeigte den Schmp. 222 – 223° . (Gabriel und Stelzner 220°.)

0.2104 g Sbst.: 0.0891 g Au.

$C_8H_{16}NCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 42.41. Gef. Au 42.35.

Den Schmelzpunkt des *Platinats* gaben Gabriel und Stelzner zu 185 – 187° an. Wir fanden ihn etwas höher, zu 206° .

0.1654 g Sbst.: 0.0483 g Pt.

$(C_8H_{16}NCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 29.40. Gef. Pt 29.20.

Verhalten der quartären Salze gegen Säuren.

0.2 g des quartären Chlorids wurden mit 20 ccm concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in das Aurat verwandelt. Erhalten wurden 0.5 g des schwer löslichen

Aurates des unveränderten Ausgangsmaterials vom richtigen Schmp. 222—223°. Theorie ist 0.62 g.

0.2177 g Sbst.: 0.0917 g Au.

$C_8H_{16}NCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 42.41. Gef. Au 42.12.

Hieraus ist zu entnehmen, dass das quartäre Salz, im wesentlichen wenigstens, unverändert blieb. Diese Thatsache fand sich bei einem zweiten Versuch bestätigt, bei dem der Eindampfdruckstand das charakteristische Platinat des quartären Salzes vom Schmp. 206° liefert.

Anders verhält sich das quartäre Salz gegen Bromwasserstoff. Als wir 1 g des quartären Bromids mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (1.49) auf dem Wasserbade eindampften, erhielten wir einen vollkommen erstarrenden Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton den von Gabriel und Stelzner für das *γ*-Brompropylpiperidinbromhydrat angegebenen Schmp. 212° zeigte.

0.2285 g Sbst.: 0.2966 g AgBr.

$C_8H_{17}NBr_2$. Ber. Br 55.75. Gef. Br 55.23.

Aufspaltung des quartären Salzes durch kochende Kalilauge.

$\frac{1}{20}$ Mol. = 16 g des quartären Chlorids wurden mit 100 ccm 50-proc. Kalilauge destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein Oel über, das sich zum grössten Theile in verdünnter Salzsäure löste. Durch zeitweiligen Zusatz von Wasser wurde die Concentration der Kalilauge annähernd 60—70-proc. gehalten und so lange destillirt, bis nahezu die theoretisch mögliche Menge von Basen übergetrieben war. Auf der salzsauren Lösung schwamm das

stickstofffreie Spaltungsproduct

in Form kleiner Oeltröpfchen. Der erhaltenen geringen Menge wegen konnten wir es zwar nicht in ganz analysenreinem Zustande isoliren; doch lässt der ungesättigte Charakter des Oeles und der charakteristische, an Pinen erinnernde Geruch keinen Zweifel, dass es sich auch hier um den von Knorr und Roth in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Isoallyläther handelt.

Die basischen Spaltungsproducte

wurden mit Natronlauge in bekannter Weise aus der sauren Lösung abgeschieden. Das erhaltene Basengemenge zeigte nach dem Trocknen mit Aetzkali das Siedeintervall ca. 110—290°. Ohne Mühe konnte daraus durch fractionirte Destillation die hochsiedende Base isolirt werden. Sie siedete nach wiederholter Destillation bei 285—286°

(F. g. i. D.) und 755 mm Druck und stellte das von Töhl¹⁾ auf anderem Wege bereits erhaltene

Trimethylendi-piperidin

dar. Ein nach seinen Angaben dargestelltes Vergleichspräparat erwies sich mit dem hochsiedenden Spaltproduct in jeder Beziehung identisch. Insbesondere zeigte es den verlangten Sdp. 285—286°, während Töhl 274—275° (uncorr.) angiebt.

Analyse des Trimethylendipiperidins aus γ -Chlorpropylpiperidin.

0.1907 g Sbst.: 0.5189 g CO₂, 0.2071 g H₂O. — 0.1706 g Sbst.: 16.3 ccm ¹/₁₀-HCl (Methylorange).

C₁₃H₂₆N₂. Ber. C 74.29, H 12.38, N 13.33.

Gef. » 74.24, » 12.07, » 13.38.

Zur weiteren sicheren Identificirung wurden noch einige Salze verglichen. Das *Platinat* zeigte den von Töhl angegebenen Schmp. 238—240°. Der Schmelzpunkt des sehr schwer löslichen *Aurats* wurde zu 202—203° gefunden. (Töhl 188—190°.)

0.2287 g Sbst.: 0.1026 g Au.

C₁₃H₂₆N₂.2H AuCl₄. Ber. Au 44.32. Gef. Au 44.86.

Das Salz krystallisirt in flächenreichen, stark doppeltbrechenden Säulen und scheidet leicht etwas Gold ab.

Das bisher noch nicht beschriebene *Pikrat* schmilzt unter Zersetzung bei 215—220°. Es löst sich bei Zimmertemperatur erst in ungefähr 1500 Theilen Wasser oder in 3000 Theilen absolutem Alkohol und kann daher mit Vortheil zur vollständigen Entfernung des Trimethylendipiperidins aus den niedriger siedenden Basenantheilen benutzt werden.

0.1623 g Sbst.: 23.0 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₃H₂₆N₂.2C₆H₃N₃O₇. Ber. N 16.76. Gef. N 16.47.

Die niedriger siedenden Anteile des bei der Aufspaltung des quartären Salzes erhaltenen Basengemenges gingen nach der Entfernung des Trimethylendipiperidins von 110—160° über.

Der niedrige Siedepunkt liess die Anwesenheit von

Piperidin

vermuthen, das nach der eleganten Methode von Hinsberg mit Benzolsulfochlorid isolirt wurde. Es zeigte sich, dass etwa 10—15 pCt. der vorhandenen Basen Piperidin sind, das seine Entstehung einem theilweisen weitgehenden Zerfall des Moleküls verdanken dürfte.

Das Auftreten des Piperidins in unserem Falle entspricht dem des Dimethylamins bei der Aufspaltung des von Knorr und Roth²⁾ untersuchten Achtringes.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2219 [1895].

²⁾ Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung.

Die von 110—160° siedenden Basenantheile wurden mit Benzolsulfochlorid und entsprechenden Mengen Natronlauge in wässriger Emulsion kräftig geschüttelt und gelinde am Rückfluss erwärmt. Nach dem Verschwinden des Geruchs nach Benzolsulfochlorid wurden durch zweimaliges Ausäthern das gebildete Sulfamid und die vorhandene tertiäre Base der alkalischen Lösung entzogen. Der Aether hinterliess nach dem Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Trocknen über Chlorcalcium das *Benzolsulfo-piperidin*, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den von Hinsberg¹⁾ angegebenen Schmp. 93—94° besass.

0.2333 g Sbst.: 12.2 ccm N (14°, 743 mm).

$C_{11}H_{15}NO_2S$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.02.

Die abgehobene, schwach saure Lösung enthielt die tertiäre Base, die durch Pikrinsäure von den letzten Resten Trimethyldipiperidin befreit wurde. Die Base wurde dann durch Destillation mit Alkali nochmals übergetrieben, aus dem Destillat durch Auflösen von festem Aetzkali vollständig abgeschieden, mit Kali getrocknet und durch Destillation gereinigt. Sdp. 155—156° (F. g. i. D.) bei 749 mm Druck.

Sie erwies sich durch die Elementaranalyse als

Allyl-piperidin,

für welches sich in der Literatur²⁾ der Sdp. 151—152° angegeben findet.

0.2224 g Sbst.: 0.6268 g CO_2 , 0.2339 g H_2O . — 0.1712 g Sbst.: 16.8 ccm N (13°, 748 mm).

$C_6H_{15}N$. Ber. C 76.80, H 12.00, N 11.20.

Gef. » 76.86, » 11.70, » 11.41.

Allylpiperidin und Trimethyldipiperidin entstehen bei der Aufspaltung des quartären Salzes etwa zu gleichen Theilen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3689 [1891]; Ann. d. Chem. 265, 182.

²⁾ Mentschutkin, Chem. Centralbl. 1899, 1066.