

389. Felix B. Ahrens: Ueber die Einwirkung von Piperidin auf Acetessigester.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Beim Vermischen von Piperidin mit Acetessigester tritt lebhaftere Erwärmung, Gelbfärbung und Contraction des Volums ein. Durch mehrstündiges Kochen, besser durch Erhitzen auf 200° wird die Reaction zu Ende geführt. Das Reactionsproduct ist eine braune, dickliche Flüssigkeit, aus welcher leicht durch Destillation ein unter 38—40 mm Druck bei 135 — 137° , unter gewöhnlichem Luftdruck bei 224° siedender Antheil in reichlicher Ausbeute gewonnen werden kann. Derselbe wird zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen, welche dem Reactionsproduct einen an Pfefferminzöl erinnernden Geruch ertheilen, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und durch Kali die Base in Freiheit gesetzt, die dann über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wird.

So erhält man sie als farb- und geruchlose, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_{13}NO$

Procente: C 66.14, H 10.2, N 11.00,

Gef. » » 66.33, 65.9, » 10.6, 10.23, » 11.5, 10.7.

Die Base vereinigte sich beim Neutralisiren mit verdünnten Säuren zu krystallisirenden Salzen, aus denen sie durch Kali unverändert abgeschieden werden konnte, sofern dabei Erwärmung möglichst vermieden wurde.

Heisse, concentrirte Säuren und Alkalien zerlegten den Körper in Piperidin und Essigsäure; beim Abdampfen mit starker Salzsäure entstand z. B. Piperidinchlorhydrat (Schmp. 238°).

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N \cdot HCl$.

Procente: Cl 29.3.

Gef. » » 29.2.

Die Verbindung wurde so als Acetpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_3O$, charakterisirt. Da dessen Eigenschaften nur wenig gekannt sind, wurden dieselben festgestellt.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N(C_2H_3O) \cdot HCl$, wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung der Base als weisses Pulver erhalten. Durch Eindunsten ihrer wässrigen Lösung im Vacuum erhält man lange Nadeln. Es ist sehr hygroskopisch und schmilzt nach vorhergegangenem Sintern bei 95° .

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N(C_2H_3O) \cdot HCl$.

Procente: Cl 21.84.

Gef. » » 21.95, 21.7.

Das Bromhydrat, $C_5H_{10}N(C_2H_5O) \cdot HBr$, wird wie das Chlorhydrat dargestellt. Es bildet zerfliessliche, baumartig verzweigte Nadeln, welche bei $131 - 133^\circ$ schmelzen, nachdem sie einige Grade vorher gesintert sind.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}NOBr$.

Procente: Br 38.27.

Gef. » » 38.19.

Das Jodhydrat, $C_5H_{10}N(C_2H_5O) \cdot HJ$, bildet lange, zerfliessliche Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}NOJ$.

Procente: J 49.84.

Gef. » » 49.95.

Wird das Chlorhydrat bis über 200° erhitzt, so entweichen essigsäure Dämpfe. Der krystallinisch erstarrte Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und die Lösung eingedampft. Das so erhaltene Salz erwies sich als Piperidinchlorhydrat.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}NHCl$.

Procente: Cl 29.3.

Gef. » » 28.8.

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_{10}N \cdot C_2H_5O \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in schönen, rothen, durchsichtigen Krystallen, die bei $107 - 109^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Erhitzt man das Salz längere Zeit bei dieser Temperatur, so tritt allmählich Schwärzung und vollkommene Zersetzung ein.

Analyse Ber. für $(C_7H_{14}NO)_2PtCl_6$.

Procente: Pt 29.3.

Gef. » » 29.1.

Das Golddoppelsalz fällt als Oel, das nach längerer Zeit zu sehr schönen, matten Krystallen erstarrt, die bei $67 - 68^\circ$ schmelzen. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol fällt es stets ölig aus. Die Goldbestimmungen lieferten zu hohen Goldgehalt, da eine Reduction der Lösung sich nicht ganz vermeiden liess.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_5OHCl + 3HgCl_2$, bildet ziemlich lösliche Krystalle.

Analyse: Ber. für $C_7H_{14}NOCl, 3HgCl_2$.

Procente: Hg 62.25.

Gef. » » 62.3.

.Breslau, im Juli 1894.