

390. Felix B. Ahrens: Ueber die Einwirkung von Chloroform und Aetzkali auf Piperidin.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

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

Gelegentlich einiger Versuche mit Piperidin wurden die alkalischen Reactionsproducte mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform aus dem Wasserbade, soweit als möglich abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Dabei wurde ein unter 100° siedender Vorlauf erhalten. In der Meinung, derselbe sei Piperidin, dessen Siedepunkt durch einen Wassergehalt herabgedrückt, wurde in die Flüssigkeit eine kleine Stange Aetzkali gebracht. Nach etwa einer Stunde trat in dem Kölbchen plötzlich eine höchst energische Reaction ein, die mit solcher Wärmeentwicklung verbunden war, dass sämmtliche Flüssigkeit verdampfte. Das Kali war in ein lockeres Krystallpulver verwandelt, welches sich als Chlorkalium erwies.

Das Piperidin hatte demnach noch Chloroform enthalten, welches im Verein mit dem Kali die Reaction veranlasst hatte.

Bei einer absichtlichen Wiederholung des Versuchs wurden 25 g Piperidin und 36 g Chloroform gemischt und allmählich mit 48 g gepulvertem Aetzkali versetzt.

Nachdem Alles eingetragen, wurde das Gemenge noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Flüssigkeit abgesaugt und destillirt. Nachdem der Chloroform und Piperidin enthaltende Vorlauf übergegangen war, stieg das Thermometer schnell auf 218° und es wurde bis 225° ein Destillat erhalten, welches nach der Rectification bei 220 — 222° siedete. Dasselbe war farb- und geruchlos und in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO$.

Procente: C 63.7, H 9.73, N 12.4.

Gef. » » 63.5, » 9.95, » 12.76.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung der Base wurde das Chlorhydrat, $C_6H_{11}NO \cdot HCl$, in weissen, zerfliesslichen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO \cdot HCl$.

Procente: Cl 23.7,

Gef. » » 23.4, 23.3.

Bromwasserstoff lieferte in derselben Weise das Bromhydrat, $C_6H_{11}NO \cdot HBr$ in zerfliesslichen Nadeln, die unscharf bei 103 — 105° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO \cdot HBr$.

Procente: Br 41.23.

Gef. » » 40.65.

Wurde die concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt, so fiel ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt werden konnte und bei 169—170° schmolz.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}NO)_2 + (C_6H_{11}NO \cdot HCl)_2 + PtCl_4$.

Procente: Pt 22.5.

Gef. » » 22.5.

Wurden verdünnte Lösungen von Chlorhydrat und Platinchlorid vermischt und auf dem Wasserbade verdunstet, so wurde eine feste Masse erhalten, die nach dem Zerreiben durch Waschen mit Aether und Alkohol gereinigt wurde; sie stellt das normale Chloroplatinat, $(C_6H_{11}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$ dar:

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 H_2O$.

Procente: Pt 29.7.

Gef. » » 29.5, 29.5.

Das Golddoppelsalz, $C_6H_{11}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als Oel, das allmählich krystallisirt. Es wird aus Salzsäure umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 43.3,

Gef. » » 43.6.

Versetzt man die Lösung der Base mit Sublimatlösung, so fallen weisse Nadeln vom Schmp. 147—149°.

Durch concentrirte Salzsäure wurde die Base zersetzt; es restirte Piperidinchlorhydrat (Schmp. 237°).

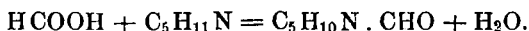
Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N \cdot HCl$.

Procente: Cl 29.3.

Gef. » » 28.8.

Alle Eigenschaften der Verbindung weisen auf das Formylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot CHO$ ¹⁾ hin.

Der Reactionsverlauf wird durch folgende Gleichungen erklärt:



Breslau, im Juli 1894.

¹⁾ Wallach und Lehmann, Ann. d. Chem. 237, 252; Lachowicz, Monatsh. 9, 700.