

250. R. Stoermer und O. Burkert: Ueber das Piperidoacetal.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ hatten wir kurz über diesen Aldehydabkömmling des am Stickstoff substituirten Piperidins berichtet, sowie die Analysen der Base und ihrer Gold- und Platindoppelsalze angegeben. Bezüglich der Reindarstellung sei noch nachgetragen, dass sie nur vermittelt des Ferrocyanats gelingt, nicht aber nach der sonst üblichen Methode der Entfernung des secundären Amins durch die Nitroverbindung. Die Base, die in allen üblichen Lösungsmitteln löslich ist, zeigt in Wasser gelöst, (die Löslichkeit ist hier verhältnismässig gering) ein dem Coniin ähnliches Verhalten. Schon bei der Wärme der Hand scheidet sie sich milchig wieder aus, bei gelindem Erwärmen über der Flamme in Oeltröpfchen.

Das bromwasserstoffsaurer Salz wird ebenso wie das schon beschriebene salzsaure Salz dargestellt und bildet ein weisses, ausserordentlich hygroskopisches Pulver

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO_2 \cdot HBr$.

Procente: Br 28.37.

Gef. » » 28.11.

Das Pikrat wurde erhalten, indem die mit verdünnter Salzsäure neutralisirte Lösung mit Pikrinsäurelösung versetzt wurde. Es fällt ölig aus, wird aber durch Reiben mit dem Glasstabe sofort fest und bildet dann kleine gelbe Nadeln, die bei 67° schmelzen. Der Körper ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{23}NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$.

Procente: N 13.02.

Gef. » » 13.31.

Das Jodmethylat, dessen Analyse schon angegeben wurde, bildet sich leicht beim Zusammenbringen der Componenten unter starker Erwärmung, sodass zur Darstellung grösserer Mengen gute Kühlung nothwendig war. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Aether, bildet rein weisse Krystalle und schmilzt bei 121°, nicht, wie zuerst angegeben, bei 119°.

Das Jodäthylat $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O C_2 H_5)_2 \cdot J C_2 H_5$ bildet sich beim Mischen der Base mit Jodäthyl nur äussert langsam, dann allerdings in schönen grossen farblosen Tafeln. Man erhält es leicht, wenn man äquivalente Mengen im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 70° erhitzt, wobei die ganze Masse zu tafelförmigen Krystallen er-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2016.

starrt, die aus Benzol umkrystallisirt, bei $105^{\circ 1)}$ schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Jodmethylat.

Die Additionsproducte von Propylbromid und Allylbromid, die man auch nur gut im zugeschmolzenen Rohr erhält, sind an der Luft äusserst leicht zerfliessende Krystallmassen.

Die Darstellung des Piperidoaldehyds gelang weder nach der Methode von Natterer ²⁾, noch nach den genau eingehaltenen Vorschriften von E. Fischer ³⁾, wie er sie für die Bildung des Aminoaldehyds angiebt. Eine grosse Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche blieb ohne Erfolg; anscheinend tritt tiefer greifende Zersetzung ein, denn der Platingehalt eines dabei erhaltenen Platindoppelsalzes sank noch unter den des Piperidoacetalplatin. Es wurden erhalten 20.99 pCt. und 21.05 pCt. Durch Einwirkung von Monochloracetaldehyd auf Piperidin zu der gewünschten Verbindung zu gelangen wurde nicht erst versucht, da schon der Acetaldehyd mit Piperidin unter Bildung dick-öligter Producte reagirt, aus denen sich ein reiner einheitlicher Körper bisher nicht abscheiden liess.

Wie nun von A. W. v. Hofmann früher aus Methylpiperidin durch successive Behandlung mit Jodmethyl und Abspaltung von Wasser aus der freien quaternären Base schliesslich Trimethylamin und Piperiden erhalten wurde ⁴⁾, so beabsichtigten wir schliesslich zu dem noch unbekanntem Dimethylamidoacetal zu gelangen. Indessen wurde dies Ziel nicht völlig erreicht und es scheint, als ob die Aufspaltung des Piperidinringes zu beiden Seiten des Stickstoffatoms schwieriger würde mit der Grösse oder dem complicirteren Bau des Substituenten. Die Aufspaltung des Ringes gelang bei dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Piperidoaceton überhaupt nicht, bei der vorliegenden Base nur an einer Seite. Ein Molekül fein zerriebenen Piperidoacetaljodmethylats wird mit etwas mehr als der berechneten Menge feuchten Silberoxyds in einer Reibschale gut mit einander verrieben, bis die braune Farbe des Silberoxyds in gelblich umgeschlagen ist. Vom Jodsilber wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und das stark alkalisch reagirende Filtrat der Destillation über freier Flamme unterworfen. Unter ausserordentlich starkem und sehr lästigem Schäumen geht das Wasser über. Wenn nur noch die geruchlose freie quaternäre Base vorhanden ist, beginnt die Wasserabspaltung im Molekül und das Thermometer steigt rasch bis 220° . Hier destillirt eine farblose alkalische Flüssigkeit von höchst widerwärtigem, fischigem Geruch über, der durchaus nicht mehr an Piperidoacetal, sondern eher an die Aminbasen der Fettreihe erinnert. Die Base wurde mit Aether ausgezogen, über Chlorcalcium getrocknet und nochmals destillirt. Die Ausbeute ist gering. Da der Siedepunkt

¹⁾ früher fälschlich 123° .

²⁾ Monatshefte 3, 447.

³⁾ Diese Berichte 26, 92.

⁴⁾ Diese Berichte 14, 664.

nur wenig über dem des Piperidoacetals lag, so lag der Verdacht nahe, dass dieser Körper durch Abspaltung von Methylalkohol zurückgebildet sein könnte, wie dies auch A. W. v. Hofmann in ähnlicher Weise beobachtete¹⁾.

Indessen findet sich eine solche Analogie auch in den Siedepunkten des Methyl- und des Dimethylpiperidins²⁾, und Methylalkohol selbst konnte nicht nachgewiesen werden. Die Eigenschaften der neuen Base, der man analog der Constitution des Dimethylpiperidins³⁾ die Formel



zuertheilen muss und deren Analyse sich wenigstens im Kohlenstoffgehalt um mehr als 1 pCt. vom Piperidoacetal unterscheidet, sind wesentlich anders, als die des genannten Körpers.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_2$.

Procents: C 66.98, H 11.63, N 6.51.

Gef. » » 66.76, » 11.77, » 7.01.

Piperidoacetal verlangt:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_2$.

Procents: C 65.67, H 11.44, N 6.97.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen, auch die Ausscheidung aus der wässrigen Lösung in der Wärme ist zu beobachten, aber schon der unangenehme Geruch ist äusserst charakteristisch und das Verhalten der Salze ist durchaus verschieden. Während das Piperidoacetal sehr schön krystallisirende Doppelsalze lieferte, konnte entsprechende krystallisirende Verbindung dieser neuen Base überhaupt nicht erhalten werden. Das Platinsalz trocknet zu einem dicken Syrup ein, das Goldsalz fällt ölig aus und lässt sich auf keine Weise zur Krystallisation bringen. Um es analysiren zu können, wurde es mit kaltem Wasser gewaschen und ein Theil in einem gewogenen Tiegel so lange im evacuirten Exsiccator gehalten, bis der Tiegel constantes Gewicht angenommen hatte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2 . \text{HCl} . \text{AuCl}_3$.

Procents: Au 35.44.

Gef. » » 35.37.

Auch das Pikrat und das Jodcadmiumdoppelsalz sind Oele, die selbst nach wochenlangem Stehen trotz öfteren Reibens nicht fest wurden. Selbst das Jodmethylat ist nicht zur Krystallisation zu bringen. Der Versuch, aus dem daraus dargestellten freien Hydroxyd Dimethylamidoacetal neben Piperylen zu gewinnen, scheiterte, da starke Zersetzung eintrat und bei der ohnehin nur geringen zur Verfügung stehenden Menge fassbare Producte nicht zu erhalten waren.

Rostock, den 16. Mai 1895.

¹⁾ Diese Berichte 14, 664.

²⁾ Diese Berichte 14, 659 u. ff.

³⁾ Diese Berichte 16, 2058.