

**251. R. Stoermer und O. Burkert:
Ueber das Piperidoaceton.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Monochloraceton und Piperidin reagiren schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander unter Abscheidung von salzsaurem Piperidin, sodass es geboten ist, in der Verdünnung, am besten durch wasserfreien Aether, zu arbeiten. Man verdünnt zweckmässig mit dem gleichen Volum Aether und lässt das Chloraceton zu zwei Molekülen Piperidin langsam am Rückflusskühler zutropfen. Man erwärmt dann noch so lange auf dem Wasserbade, bis der stechende Geruch des Chloracetons verschwunden ist. Dann wird von dem Krystallbrei, der fast alles salzsaure Piperidin enthält, abgesogen und mit Aether nachgespült. Man destillirt nun langsam im Vacuum, wobei zuerst der Aether fortgeht und dann bei 99° und 20 mm Druck eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit übergeht, die aber noch etwas salzsaures Piperidin enthält. Dies zu entfernen ist bei weitem nicht so schwierig wie beim Piperidoacetal¹⁾, sondern wurde leicht durch ein- bis zweitägiges Ausfrieren in einer guten Kältemischung erreicht. Das ausgeschiedene Salz wurde im Kühltrichter abgesogen und das Filtrat der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Die Base siedet unzersetzt, zuletzt unter geringer Bräunung, bei 195—197° (uncorr). Ausbeute 85 pCt. der berechneten Menge.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Procente: C 68.08, H 10.64, N 9.93.

Gef. » » 67.87, » 10.89, » 10.29, 9.86.

Die Base färbt sich bei längerem Stehen gelb, ohne an Reinheit einzubüssen und wirkt gegen Fehling'sche Lösung und Silberlösung schon in der Kälte reducirend, sehr stark bei gelindem Erwärmen. Sie ist in Wasser vollständig klar löslich, mischbar mit allen üblichen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung zeigt in der Wärme dieselbe Eigenschaft, wie das Piperidoacetal, indem sie sich stark milchig trübt.

Das salzsaure und bromwasserstoffsäure Salz wird erhalten, indem man die gasförmige Säure in die absolut ätherische Lösung der Base einleitet, wobei das Salz in weissen Flocken ausfällt, die an der Luft ausserordentlich hygroskopisch sind und sich auch in Alkohol sehr leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{15}NO \cdot HCl$.

Procente: Cl 20.00.

Gef. » » 20.36.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2016.

Analyse: Ber. für $C_8H_5NO \cdot HBr$.

Procente: Br 36.04.

Gef. » » 36.29.

Geradezu prachtvoll krystallisiren Platin- und Golddoppelsalz. Man versetzt die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid; nach kurzem Stehen schießt das Salz in breiten, bis 2 cm langen orangefarbenen Prismen warzenförmig an, die mit kaltem Wasser gewaschen sofort analysenrein sind. Das Salz ist löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in reinem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol und schmilzt bei $192-193^\circ$.

Analyse: Ber. für $(C_8H_5NO, HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 28.13.

Gef. » » 28.02.

Das Golddoppelsalz fällt zuerst ölig, krystallisirt aber bald durch Reiben in feinen hellgelben Blättchen, die in kaltem Wasser und Aether wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmp. $107-108^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_8H_5NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 40.89, N 2.91.

Gef. » » 40.99, » 3.21.

Das Jodmethylat des Piperidoacetons bildet sich leicht schon in der Kälte durch Zusammenbringen der Componenten als eine zuerst ölige, bald aber fest und krystallinisch werdende Substanz, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 126° schmilzt. Bei der Darstellung grösserer Mengen geht die Addition explosionsartig vor sich und es muss dann gut gekühlt werden, da die gesammte Masse sonst fast schwarz wird. Leicht löslich in Wasser, warmem Alkohol und Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_8H_5NO \cdot JCH_3$.

Procente: J 44.78.

Gef. » » 44.48.

Das Piperidoacetoxim, $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_3$, wird leicht nach der gewöhnlichen Methode erhalten. Es scheidet sich zuerst ölig aus, wird aber beim Abkühlen fest und ist löslich in Aether, Benzol und Alkohol, in der Wärme auch in Wasser und Petroläther. Aus heissem Wasser krystallisirt erhält man es in schönen, bis centimeterlangen Nadeln, aus Petroläther in kleinen weissen Tafeln, die bei $104-105^\circ$ ohne Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O$.

Procente: C 61.54, H 10.26, N 17.95.

Gef. » » 61.24, » 10.52, » 18.09.

Das Piperidoacetonhydrazon, $C_8H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C : (N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_3$, erhält man leicht aus äquivalenten Mengen der freien Basen (3 g Keten und 2.3 g Phenylhydrazin). Unter Wärmeentwicklung und Trübung

durch ausgeschiedenes Wasser geht die Reaction vor sich; das Product ist zähflüssig und wird durch Reiben fest. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper nach einiger Zeit in schwach gelb gefärbten, leichten Blättchen, die unscharf bei 59—62° schmelzen. Das Hydrazon ist trocken an der Luft völlig beständig, zersetzt sich aber merkwürdiger Weise in allen Exsiccatoren nach kurzer Zeit zu einer rothen, schmierigen Masse. Das Hydrazon hat (wie das Oxim) natürlich basische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}N_3$.

Procente: C 72.73, H 9.09, N 18.18.

Gef. » » 72.37, » 9.40, » 17.86.

Zu dem dem Methylacetylpiiperidin entsprechenden Methylacetylpiiperidin zu gelangen, erwies sich als nicht ausführbar, da erstens die aus dem Jodmethylat abgeschiedene freie quaternäre Base immer zum Theil durch Silberoxyd oxydirt wird, und sie andererseits bei der Destillation über freier Flamme fast vollständig verschmiert. Ob sich der Körper nicht auf etwas modificirtem Wege erhalten lässt, wird eine weitere Untersuchung lehren. Das aus dem freien Hydroxyd durch Salzsäure dargestellte Chlormethylat bildet schön krystallisirende Platin- und Golddoppelsalze.

Das Platinsalz, $(C_5H_{10}N(CH_3) \left\langle \begin{array}{l} CH_2COCH_3 \\ Cl \end{array} \right\rangle)_2PtCl_4$, das aus Alkohol umkrystallisirt, bei 218—219° schmilzt, ist löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Analyse: Ber. für $(C_5H_{10}NO \cdot Cl)_2PtCl_4$.

Procente: C 30.02, H 5.00, Pt 27.03.

Gef. » » 29.88, » 5.22, » 26.92.

Das Goldsalz, $(C_5H_{10}N(CH_3) \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ Cl \end{array} \right\rangle) \cdot AuCl_3$, fällt sogleich krystallinisch aus, ist löslich in Wasser und verdünntem Alkohol und schmilzt bei 85° ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}NO \cdot Cl \cdot AuCl_3$.

Procente: N 2.83, Au 39.74.

Gef. » » 2.96, » 39.73.

Rostock, den 16. Mai 1895.