

**265. A. Pinner und A. Franz: Ueber den Einfluss indifferenten Lösungsmittel bei der Alkylierung organischer Basen.**

(Eingegangen am 1. April 1905; vorgetragen in der Sitzung vom 23. Jan.)

Vor mehr als 10 Jahren hat der Eine von uns die Beobachtung gemacht, dass bei Zusatz von Aethylbromid zu in Aether gelöstem Piperidin sich sehr schnell glänzende Krystalle abscheiden, welche nichts anderes als bromwasserstoffsäures Piperidin sind, während man bromwasserstoffsäures Aethylpiperidin erhält, wenn man die gesammte Masse, am besten unter Zusatz von etwas Alkohol, auf 100° erhitzt. Diese alte, damals nicht veröffentlichte Beobachtung ist von uns jetzt aufgenommen und der Einfluss der Lösungsmittel und der Temperatur auf den Verlauf der Alkylierung studirt worden. Wie wenig diese Umstände bis jetzt von den meisten Forschern berücksichtigt worden sind, erkennt man z. B. daraus, dass Ladenburg vergeblich sich bemüht hat, reines Allylpiperidin darzustellen<sup>1)</sup>. Es ist bekannt, dass indifferente Lösungsmittel z. B. die Geschwindigkeit chemischer Reactionen in hohem Maasse beeinflussen<sup>2)</sup>. Unsere Versuche, welche hauptsächlich mit Piperidin, aber auch mit Dipropylamin, ferner mit Aethylamin, Amylamin und Benzylamin ausgeführt worden sind, haben das Ergebniss gehabt, dass neben der Reaktionsgeschwindigkeit und neben der Stärke der Alkalität der entstehenden Basen am meisten die Löslichkeitsverhältnisse der sich zunächst bildenden Additionsproducte in dem vorhandenen Lösungsmittel von entscheidendem Einfluss auf das Endresultat sind. Geht man von einer secundären Base, wie Piperidin oder Dipropylamin aus, so entsteht durch Alkylhalogen zunächst infolge der Vereinigung der beiden miteinander in Reaction tretenden Stoffe, z. B.

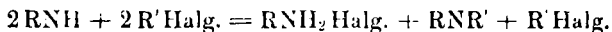


Ist die diesem Salz zu Grunde liegende tertiäre Base R:N.R' in ihrer Stärke der zunächst theilweise noch unveränderten secundären Base weder sehr erheblich über- noch untergeordnet, so muss sofort eine Theilung eintreten und etwas bromwasserstoffsäures Salz der secundären Base entstehen. Sind die beiden so entstandenen Salze in dem angewandten Lösungsmittel löslich, so muss beim Fortschreiten der Reaction eine immer grössere Menge des tertiären Salzes entstehen, und sobald man gleichmolekulare Mengen von Base und Alkylhalogen verwendet hat, muss nach

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte 14, 233 [1882].

<sup>2)</sup> N. Menshutkin, Zeitschr. für phys. Chem. 6, 41; diese Berichte 23, Ref. 620 [1890].

dem Massengesetz die Menge des Salzes der secundären Base sich vermindern, bis schliesslich neben dem Salz der tertiären Base nur sehr kleine Mengen des Salzes der secundären Base vorhanden sind, vorausgesetzt, dass die Vereinigung der secundären Basen mit Alkylhalogen leichter erfolgt, als die der entstehenden tertiären Base. Wenn dagegen, wie es in den weitaus meisten Fällen bei Benutzung von Aether oder Benzol als Lösungsmittel und bei gewöhnlicher Temperatur zutrifft, das Salz der secundären Base weit schwerer als das der tertiären löslich ist, dann scheidet in demselben Maasse wie es entsteht, das Salz der secundären Base sich aus. Es bleibt also in der Lösung stets nur neben Spuren von tertiärem Salz die freie, tertiäre Base, ferner die noch nicht veränderte secundäre und das noch vorhandene Alkylhalogen. Wenn dieses Letztere leicht auf die tertiäre Base einwirkt, dann bildet sich quaternäres Salz, und nach Beendigung der Reaction muss neben abgeschiedenem secundären und quaternären Salz in der Lösung ein Gemisch von freier secundärer und tertiärer Base vorhanden sein. Wenn dagegen das Alkylhalogen nicht sehr leicht auf die tertiäre Base einwirkt, dann muss das Ergebniss der Reaction schliesslich sein: Ausgeschiedenes Salz der angewandten secundären Base, in der Lösung freie tertiäre Base und die Hälfte des Alkylhalogens, entsprechend der Gleichung:



Es ist allgemein bekannt, dass die Jodide sich viel leichter mit tertiären Basen zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigen, als die Bromide und namentlich als die Chloride. Es ist deshalb zweckmässig, entweder unter Benutzung von Aether als Lösungsmittel 2 Mol. der Aminbase und 1 Mol. Alkylbromid bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander wirken zu lassen, von dem abgeschiedenen Salz der secundären Base abzufiltriren und aus der ätherischen Lösung durch Destillation die freie tertiäre Base zu gewinnen, oder wenn die Beschaffung der Base mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, äquimolekulare Mengen bei 100° aufeinander wirken zu lassen, wobei das Salz der tertiären Base in weitaus überwiegender Menge entsteht. Besser jedoch ist es, Alkohol als Verdünnungsmittel zu nehmen und bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten, obwohl dann die Reaction langsamer verläuft. Man erhält das Salz der tertiären Base reiner und namentlich, wenn Allylverbindungen hergestellt werden sollen, von öligen Verunreinigungen völlig frei.

Schwieriger gelangt man zu reinen Verbindungen beim Alkyliren von primären Aminbasen, weil die Reactionsgeschwindigkeit zwischen Alkylhalogen und primärer Base meist nicht grösser, sondern kleiner ist als zwischen Alkylhalogen und secundärer Base, wenn man Aether

als Lösungsmittel nimmt. Es findet demnach zu gleicher Zeit Reaction statt zwischen Alkylhalogen und der noch nicht veränderten primären Base, und zwischen Alkylhalogen und der eben entstandenen secundären Base. Ausserdem ist in den meisten Fällen die Verschiedenheit in der Löslichkeit der Salze der primären und der secundären Basen nicht so gross, dass man dadurch mit Leichtigkeit zu reinen Producten gelangen könnte. Wir haben diese Reaction nicht so eingehend studirt wie die vorhergehende, können aber aus unseren Versuchen den Schluss ziehen, dass aus äquimolekularen Mengen Bromäthyl und Aethylamin neben auskrystallisirendem Salzgemisch primärer und secundärer Base in Lösung bleibende freie tertiäre Base entsteht, aus Bromäthyl und Amylamin dagegen weder in dem auskrystallisirenden, noch in dem gelösten Antheil eine einheitliche Base sich befindet, beim Benzylamin endlich reines Salz der primären Base auskrystallisirt und reine secundäre Base in freiem Zustande im Aether gelöst bleibt.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Base in dem gleichen Gewicht Aether (oder Alkohol u. s. w.) gelöst und dazu unter Kühlung das Alkylhalogen langsam hinzugefügt wurde. Nur wenn die Reaction sehr heftig war, wie bei Anwendung von Jodmethyl, wurde die fünffache Menge Aether genommen und auch das Alkylhalogen verdünnt. Nach 24–48 Stunden wurde abfiltrirt und in der Krystallmasse ohne weitere Reinigung die Menge des Halogens bestimmt; nur wenn die Vermuthung vorlag, dass die Krystallmasse auch quaternäres Salz enthielt, wurde sie mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert und sowohl der gelöste, als auch der ungelöste Theil untersucht.

1. 5 g Piperidin in 25 g Aether, dazu 8.5 g Jodmethyl in 40 g Aether. Die Krystallisation beginnt sofort. Nach 24 Stunden ca. 10 g Salz (A) auskrystallisirt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich allmählich noch 1 g (B) aus. Rohproduct A enthält 55.7 pCt. J (0.4686 g brauchten 20.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung); Berechnet für C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N.HJ 59.62, für C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N.CH<sub>3</sub>J 55.95 pCt. Das Salz ist aber, wie bei der Abscheidung schon an der Aenderung des Aussehens der sich bildenden Krystalle mit Leichtigkeit beobachtet werden konnte, ein Gemisch zweier Salze, nicht jodwasserstoffsäures Methylpiperidin, wie der gefundene Jodgehalt vermuthen lassen könnte. Mit starker Natronlauge versetzt und ausgeäthert, wurde aus der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit etwas Salzsäure ein Salz erhalten das mit Goldchlorid das charakteristische, bei 218° schmelzende Goldsalz des Piperidins lieferte. Die natronhaltige, wässrige Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat das Jod entfernt, aus dem Filtrat das überschüssige Silber mit Salzsäure abgeschieden und die wiederum filtrirte Lösung verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung

sowohl das Goldsalz, welches bei  $275^0$  schmolz, als auch das Platinsalz dargestellt. Letzteres färbt sich bei  $245^0$  dunkel und zersetzt sich lebhaft bei  $250^0$  unter Schwärzung. Beide sind Salze des Dimethyl-piperidonium-chlorids  $C_5H_{10}N(CH_3)_2Cl \cdot AuCl_3$  und  $[C_5H_{10}N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$ .

0.2578 g: 0.1186 g Au = 46.00 pCt., ber. 46.35 pCt. Au.

0.3560 g: 0.1084 g Pt = 30.45 pCt., ber. 30.66 pCt. Pt.

Die Krystalle B waren reines, quaternäres Jodid.

0.3252 g brauchten 13.4 ccm  $1/10$ -AgNO<sub>3</sub>: gef. 52.33, berechnet für  $C_5H_{10}(CH_3)_2NJ$  52.70 pCt.

2. 10 g Piperidin in 25 g Aether, dazu 8.5 g CH<sub>3</sub>J in 40 g Aether, also 2 Mol.: 1 Mol. Es scheidet sich sofort ein dicker Krystallbrei aus, der nach 24 Stunden abfiltrirt wird. Er enthält 59.5 pCt. J. ist also reines jodwasserstoffsäures Piperidin (0.3904 g: 18.3 ccm  $1/10$ -AgNO<sub>3</sub>). Die ätherische Lösung giebt, mit Salzsäure ausgeschüttelt, ein Salz mit 27.3 pCt. Chlor (0.3704 g: 28.5 ccm  $1/10$ -AgNO<sub>3</sub>, berechnet für  $C_5H_{11}N \cdot HCl$  29.2, für  $C_5H_{10}(CH_3)N \cdot HCl$  25.2 pCt.). Das daraus da gestellte Goldsalz schmilzt bei  $217^0$  unter Zersetzung und giebt 45.05 pCt. Au, berechnet für  $C_5H_{10}(CH_3)N \cdot AuCl_4$  44.87 pCt.

Aus diesen beiden Beispielen ist zu ersehen, dass bei Anwendung gleicher Mol.-Gew. Piperidin und Jodmethyl ausschliesslich das Salz der secundären Base und das quaternäre Ammoniumsalz entstehen, dagegen bei Anwendung von 2 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Jodmethyl neben dem Salz der secundären Base die freie, tertiäre Base in nicht ganz reinem Zustande erhalten wird.

3. 5 g Piperidin in 25 g Alkohol und 8.5 g Jodmethyl in 25 g Alkohol. Nach 24 Stunden starke Krystallauscheidung aus quaternärem Salz bestehend. 0.2676 g: 11 ccm  $1/10$ -AgNO<sub>3</sub> = 52.2 pCt., ber. für  $C_5H_{10}(CH_3)_2NJ$  52.7 pCt. J. Aus der alkoholischen Mutterlauge werden durch Eindampfen 3.5 g eines Gemisches fast gleicher Theile secundären und quaternären Salzes gewonnen (0.3734 g: 16.7 ccm Silberlösung = 56.8 pCt., berechnet für  $C_5H_{10}NH \cdot HJ$  59.62, für  $C_5H_{10}(CH_3)_2NJ$  52.7 pCt. J).

Hier hat also die geringere Löslichkeit des quaternären Salzes die Reaction zu dessen fast ausschliesslicher Entstehung geführt.

4. 5 g Piperidin in 25 g Aether. 9 g Aethyljodid in 45 g Aether. Es beginnt bald eine langsam fortschreitende Krystallisation. 6 g Salz krystallisiren aus, bestehend aus viel Piperidinsalz und wenig Diäthylpiperidoniumsalz. 0.4176 g: 17.9 ccm Silberlösung; gef. 54.4 pCt. J; berechnet für  $C_5H_{11}N \cdot HJ$ : 59.62, für  $C_5H_{10}(C_2H_5)_2NJ$ : 47.2 pCt. J). Aus der ätherischen Lösung konnte mit Leichtigkeit bei  $128^0$  siedendes Aethylpiperidin isolirt werden, indem zur Entfernung des noch vorhandenen Aethyljodids zunächst mit verdünnter Salzsäure die Base ausgezogen, mit Natronlauge frei gemacht, ausgeäthert und abdestillirt wurde.

Hier ist also wegen der langsameren Reaction zwischen Jodäthyl und Aethylpiperidin dieses letztere in beträchtlicher Menge vorhanden gewesen.

5. 5 g Piperidin, 5 g Aether und 7 g Aethylbromid. Nach wenigen Minuten beginnen glänzende Blättchen sich abzuschneiden. Nach 24 Stunden

wird abfiltrirt. Die erhaltenen 4.5 g Krystalle schmelzen bei 254° und sind reines Piperidinsalz (0.1914 g: 6.3 ccm Silberlösung = 48.1 pCt., berechnet für  $C_5H_{11}N.HBr$  48.2 pCt. Br). Das nach Ueberführung in das Chlorhydrat daraus gewonnene Goldsalz schmilzt bei 217°.

Die ätherische Mutterlauge liefert auf Zusatz von etwas Piperidin nochmals Krystallisation desselben Salzes und enthält im übrigen neben dem überschüssigen Bromäthyl reines, bei 128° siedendes Aethylpiperidin. Das aus diesem dargestellte Goldsalz schmilzt bei 106°.

Wendet man nahezu zwei Mol. Piperidin auf 1 Mol. Aethylbromid an, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute 1 Mol. bromwasserstoffsäures Piperidin in prächtigen Krystallen und 1 Mol. freies Aethylpiperidin, beides in reinem Zustande.

Um den Nachweis zu führen, dass thatsächlich die Löslichkeitsverhältnisse hier den Gang der Reaction bewirken, haben wir 2 g bromwasserstoffsäures Aethylpiperidin, welches bei 185° schmilzt, mit 1 g Piperidin in Aether mehrere Tage zusammen stehen gelassen. Jetzt schmolzen die Krystalle bei 230°, das Salz des Aethylpiperidins war so gut wie vollständig in Piperidinsalz übergegangen.

Das Aethylpiperidinsalz, welches verwendet wurde, hatte einen Bromgehalt von 41.6 statt 41.2 pCt. ergeben (0.1404 g: 7.3 ccm Silberlösung), die bei 230° schmelzenden Krystalle ergaben einen Bromgehalt von 47.3 pCt., berechnet für  $C_5H_{11}N.HBr$ : 48.2 pCt.

Dem Aether entspricht vollkommen das Benzol. Ein wie Versuch 5 ausgeführter Versuch 6, bei welchem statt des Aethers Benzol verwendet wurde, lieferte ca. 6 g bei 234° schmelzendes, also reines Piperidinbromhydrat, während aus der Benzollösung mit verdünnter Salzsäure Aethylpiperidin ausgezogen wurde, von welchem nach dem Verdunsten der mit Natronlauge frei gemachten und ausgeätherten Lösung der Base ca. 6 g Rohöl und etwas über 4 g bei 128° siedende, reine Substanz erhalten wurden.

Wird Alkohol oder Wasser als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel genommen, so erhält man nicht ganz reines, bromwasserstoffsäures Aethylpiperidin.

7. 5 g Piperidin, 5 g absoluter Alkohol, 7 g  $C_2H_5Br$  scheiden allmählich langgestreckte, bei 150° schmelzende Blättchen aus. Der grössere Theil bleibt in Lösung und kann durch Eindampfen gewonnen werden. Das rohe Salz zeigte einen Bromgehalt von 42.83 pCt. (0.1046 g: 5.6 ccm Silberlösung), nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether 42.01 pCt. (0.1371 g: 7.2 ccm Silberlösung), während Aethylpiperidin-Bromhydrat 41.2 pCt. Brom enthält.

8. 5 g Piperidin, 5 g Wasser und 7 g  $C_2H_5Br$  werden zusammengegeben. Nach kurzer Zeit verschwindet die Oelschicht. Abgedampft und mit etwas Aether gewaschen, resultirt eine Salzmasse, welche 42.6 pCt. Brom ergab (0.2535 g: 13.5 ccm Silberlösung): Aethylpiperidinsalz enthält 41.2 pCt.

Anders als in der Kälte verläuft bei Benutzung von Aether als Lösungsmittel die Reaction in der Wärme.

9. 5 g Piperidin, 5 g Aether, 7 g  $C_2H_5Br$  wurden 6 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse beträgt ungefähr 10 g, die, aus Aether-Alkohol umkrystallisirt, bei  $220^{\circ}$  schmilzt und einen Bromgehalt von 40.24 pCt. ergab (0.1153 g: 5.8 ccm Silberlösung). Aethylpiperidinsalz enthält 41.2 pCt. Es wurde deshalb die Base frei gemacht und dabei etwas mehr als 4 g reines, bei  $128^{\circ}$  siedendes Aethylpiperidin erhalten.

Das Allylbromid verhält sich dem Piperidin gegenüber ebenso wie Aethylbromid, nur dass es heftiger reagirt und deshalb eine stärkere Verdünnung mit Aether oder Alkohol erfordert. Auch wirkt hier störend, dass sehr leicht etwas harzige Nebenproducte sich bilden. Bei Benutzung von Aether in der Kälte und Anwendung äquimolekularer Mengen Piperidin und Allylbromid ist die ausgeschiedene Krystallmasse etwas fleckig, nicht völlig farblos, besteht aber aus bromwasserstoffsaurer Piperidin. Zur Analyse ist das Salz aus Aether-Alkohol umkrystallisirt worden.

0.1072 g Subst.: 6.4 ccm  $AgNO_3$ .

Ber. Br 48.2. Gef. Br 48.1.

Aus der ätherischen Mutterlauge erhält man durch directe Destillation bei  $151^{\circ}$  siedendes Allylpiperidin.

Werden dagegen äquimolekulare Mengen von Piperidin und Allylbromid, mit der 3-fachen Menge Aether verdünnt, auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so erhält man nach dem Erkalten eine etwas harzige Krystallmasse, die, in Wasser gelöst, nach Verjagung des Lösungsmittels in zerfliesslichen Krystallen zurückbleibt. Sie ist nicht ganz reines Allylpiperidinsalz.

0.295 g Subst.: 14.95 ccm  $AgNO_3$ .

$C_5H_{10}(C_3H_5)N.HBr$ . Ber. Br 38.8. Gef. Br 40.5.

$C_5H_{11}N.HBr$ . Ber. > 48.2.

Mit Natronlauge frei gemacht, erhält man aus dem Salz fast nur reines, bei  $151^{\circ}$  siedendes Allylpiperidin.

Benutzt man Alkohol als Lösungsmittel (die 3-fache Menge von Piperidin) und sorgt für gute Kühlung, so erhält man, zum Theil direct auskrystallisirend, zum Theil durch Aether fällbar, reines Allylpiperidinsalz.

0.3107 g Subst.: 14.8 ccm  $AgNO_3$ .

$C_5H_{10}(C_3H_5)N.HBr$ . Ber. Br 38.8. Gef. Br 38.1.

Hauptsächlich um die Geschwindigkeit der Reaction zu studiren, haben wir Piperidin (je 3 g), mit dem gleichen Gewicht Aether verdünnt, zusammengebracht mit Normalbutylbromid, Isobutylbromid und tertiärem Butylbromid. Während im ersten Falle schon nach wenigen Minuten allmählich zunehmende Krystallausscheidung beginnt, die nach 24 Stunden etwa 3 g beträgt, d. h. nahezu die berechnete Menge,

da sie aus reinem Piperidinsalz besteht (gef. 48.0 pCt., ber. 48.2 pCt. Br), beginnt die Ausscheidung von Krystallen beim Isobutylbromid erst nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden und vermehrt sich beträchtlich langsamer. Beim tertiären Butylbromid endlich schieden sich erst nach drei Tagen kleine Mengen von Krystallen ab, die auch nach 10 Tagen sich nicht sehr erheblich vermehrt hatten.

Interessant ist die Wirkung des Isoamylbromids auf Piperidin insofern, als bei Anwendung von Aether als Lösungsmittel sowohl in der Kälte als auch bei 100° die sich ausscheidende Krystallmasse aus reinem Piperidinsalz besteht und in der ätherischen Lösung neben der Hälfte des Amylbromids freies Amylpiperidin sich befindet. Um also in rationeller Weise Amylpiperidin zu erhalten (es siedet bei 186°), muss man bei Anwendung von Aether als Lösungsmittel 2 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Amylbromid anwenden.

Bei Anwendung von Alkohol dagegen erhält man, wenn man die Reaction in der Kälte sich vollziehen lässt, eine Krystallauscheidung von reinem Piperidinsalz (0.2116 g Sbst : 12.6 ccm AgNO<sub>3</sub>. Ber. Br 48.2. Gef. Br 47.6), bei 100° dagegen fast reines Amylpiperidinsalz:

0.2199 g Sbst.: 9.4 ccm AgNO<sub>3</sub>

Ber. Br 32.3. Gef. Br 34.2.

Das daraus dargestellte freie Amylpiperidin betrug in rohem Zustande 7 g, reines vom Kochpunkt 186° 5 g aus 5 g Piperidin.

Auch bei Anwendung von Wasser als Verdünnungsmittel erhält man in der Kälte nur Piperidinsalz und freies Amylpiperidin, wenn Piperidin und Amylbromid im Verhältniss ihrer Molekulargewichte angewendet werden. In allen den Fällen, wo das Salz der secundären Base und freie tertiäre Base entstehen, ist es demnach vortheilhaft, 2 Mol. der secundären Base auf 1 Mol. des Alkylhalogens anzuwenden.

Um zu erfahren, wie weit die Stärke der entstehenden tertiären Base gegenüber der der secundären Base auf den Verlauf der Reaction von Einfluss ist, haben wir Piperidin mit Chloroessigester zusammengebracht. Bei Anwendung von Aether als Lösungsmittel und bei gewöhnlicher Temperatur erhält man selbstverständlich nur Piperidinsalz als ankrystallisirende Masse und Piperidylessigester, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N. CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, in freiem Zustande in dem Aether gelöst. Aber auch bei 100° erhält man die gleichen Producte, wie der Schmelzpunkt der Krystalle (236°) und der Siedepunkt (208—211°) der aus der ätherischen Lösung mit Salzsäure ausgezogenen und mit Natronlauge wieder frei gemachten Base zeigten. Aber auch bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel erhält man sowohl in der Kälte als auch bei 100° lediglich bromwasserstoffsäures Piperidin und freien Piperidylessigester.

Nur entstehen in letzterem Falle zugleich etwas harzige Producte, die beim Fällen des Salzes mit Aether ein Umkrystallisiren des Niederschlages nothwendig machen.

Endlich wurde noch der Verlauf der Reaction zwischen Piperidin und Benzylchlorid studirt, weil Benzylchlorid in seinen Eigenschaften zwischen Alkylchloriden und Säurechloriden steht, während das Benzylamin sehr stark basische Eigenschaften besitzt.

Werden äquimolekulare Mengen von Piperidin und Benzylchlorid in ätherischer Lösung zusammengebracht, so scheidet sich salzsaures Piperidin aus (Schmp. 236°), während in der ätherischen Lösung neben unverändertem Benzylchlorid (die Hälfte der angewandten Menge) Benzylpiperidin sich befindet. Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und daraus wieder in Freiheit gesetzt, zeigte es den Kochpunkt 245°. Bei der Darstellung in grösserem Maassstabe muss man also 2 Mol. Piperidin auf 1 Mol.  $C_7H_7Cl$  nehmen.

Werden dagegen äquimolekulare Mengen von Piperidin und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so scheidet sich ein zerfliessliches Salz aus, welches ein Gemisch von Piperidin- und Benzylpiperidin-Salz ist:

0.360 g Sbst.: 21.3 ccm  $AgNO_3$ .

$C_5H_{11}N.HCl$ . Ber. Cl 29.0. Gef. Cl 21.0.

$C_5H_{10}(C_7H_7)N.HCl$ . Ber. Cl 16.8.

Wird endlich Wasser als Lösungsmittel für das Piperidin genommen, so bleiben auch nach mehrtägigem Stehen unter häufigerem Schütteln zwei Schichten. Die nach Verdünnung mit Aether von der wässrigen Lösung getrennte ölige Schicht enthält Benzylchlorid und freies Benzylpiperidin, welches, in verdünnter Salzsäure gelöst und daraus durch Lauge frei gemacht, bei 245° kochte. Die wässrige Lösung aber enthielt fast reines Piperidinsalz, welches in rohem Zustande bei 230°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 236° schmolz.

Minder zahlreich als die mit Piperidin ausgeführten Reactionen sind unsere Versuche mit einer zweiten secundären Base, mit Dipropylamin gewesen. Auch hier wurde stets ein der Base gleiches Gewicht (je 5 g) Lösungsmittel angewendet.

Aequimolekulare Mengen von Dipropylamin und Bromäthyl geben bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von bromwasserstoffsaurem Dipropylamin, welche bei 263° unter schwacher Braunfärbung schmelzen.

0.2115 g Sbst.: 11.55 ccm  $AgNO_3$ .

$(C_3H_7)_2NH.HBr$ . Ber. Br 43.9. Gef. Br 43.7.

Die gleichen Stoffe, in denselben Mengenverhältnissen 6 Stunden auf 100° erhitzt, geben eine Krystallmasse, welche ein Gemisch von Dipropylaminsalz und Aethyldipropylaminsalz ist.



0.2407 g Sbst.: 12.1 ccm  $\text{AgNO}_3$ .

$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}$ . Ber. Br 43.9. Gef. Br 40.21.

$(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}\cdot\text{HBr}$ . Ber. Br 38.1.

Bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel erhält man nach zweitägigem Stehenlassen auf Zusatz von Aether Abscheidung von Krystallen eines Gemisches von Dipropylaminsalz und Aethyldipropylaminsalz:

0.2129 g Sbst.: 10.8 ccm  $\text{AgNO}_3$ .

Gef. Br 40.6 (dieselbe Zahl wie bei Anwendung von Aether in hoher Temperatur).

Dagegen erhält man bei Anwendung von Alkohol und sechsständigem Erhitzen der Masse auf  $100^\circ$  eine braune Lösung, die erst auf Zusatz von viel Aether eine sehr zerfliessliche Krystallausscheidung liefert, welche wesentlich aus Aethyldipropylaminsalz besteht. Die aus dem Salz frei gemachte Base siedete bei  $132^\circ$ , dem Siedepunkt der tertiären Base.

Ein Versuch mit Aethyl-Benzyl-Amin und Bromäthyl in ätherischer Lösung lieferte das vor auszusehende Resultat. Die sehr bald beginnende, nach zweitägigem Stehen abfiltrirte Krystallausscheidung bestand aus bromwasserstoffsäurem Aethyl-Benzyl-Amin:

0.2813 g Sbst.: 13.2 ccm  $\text{AgNO}_3$ .

Ber. Br 37.0. Gef. Br 37.5.

In der ätherischen Lösung befand sich das freie Diäthyl-Benzyl-Amin, aus welchem das Chlorhydrat dargestellt wurde.

### Versuche mit primären Basen.

1. Aequimolekulare Mengen von Aethylamin und Bromäthyl in ätherischer Lösung lassen zunächst nach kurzer Zeit unter Erwärmung eine flüssige Abscheidung eintreten, die über Nacht zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, welcher aus einem Gemisch von Salzen der primären und secundären Base, vielleicht auch noch der tertiären Base besteht:

0.3178 g Sbst.: 21.7 ccm  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$ . Ber. Br 63.5. Gef. Br 54.62.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{HBr}$ . Ber. Br 51.9.

Im Aether bleibt freie tertiäre Base gelöst. Mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, liefert sie nach dem Verdampfen ein Salz mit 25.7 pCt. Chlor, während  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  25.5 pCt. Chlor enthält.

0.2070 g Sbst.: 15 ccm  $\text{AgNO}_3$ .

Werden nahezu 2 Mol. Aethylamin auf jedes Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  genommen, so enthält das auskrystallisirende Salz (zerfliessliche Blättchen) weit mehr primäres Salz.

0.3181 g Subst.: 23.6 ccm AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>.HBr. Ber. Br 63.5. Gef. Br 59.3.

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH.HBr. Ber. Br 51.9.

2. Amylamin und Bromäthyl zu äquimolekularen Mengen in ätherischer Lösung geben bei gewöhnlicher Temperatur eine Krystallausscheidung, die ein Gemenge von primärem und secundärem, vielleicht auch tertiärem Salz ist:

0.2808 g Subst.: 15.3 ccm AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>.HBr. Ber. Br 47.6. Gef. Br 43.6.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.HBr. Ber. Br 40.8.

Im Aether ist eine Base gelöst, deren salzsaures Salz nicht krystallisirte und ebenfalls ein Gemenge war.

Auch bei Anwendung von 2 Mol. Amylamin auf ein Mol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br in ätherischer Lösung ist das auskrystallisirende Salz kein reines Amylaminsalz:

0.2876 g Subst.: 16.4 ccm AgNO<sub>3</sub>.

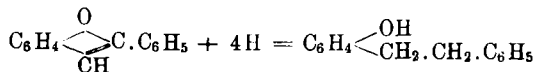
C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.NH<sub>2</sub>.HBr. Ber. Br 47.6. Gef. Br 45.6.

3. Dagegen erhält man beim Benzylamin in der Reaction mit 1 Mol.-Gew. Bromäthyl in ätherischer Lösung allmählich auskrystallisirendes, fast reines Benzylaminsalz (gef. 41.6 pCt. Br statt 42.5) und in der ätherischen Lösung fast reines, freies, bei 199° siedendes Aethylbenzylamin. Hier sind es die günstigen Löslichkeitsverhältnisse, welche die leichte Gewinnung reiner Basen gestatten.

### 266. St. v. Kostanecki: Berichtigung.

(Eingegangen am 22. März 1905.)

Hr. Prof. Stoermer hat die Güte gehabt, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er das von Rost, Szabraniski und mir (Diese Berichte 38, 943 [1905]) dargestellte *o*-Oxy-dibenzyl durch Reduction des 1-Phenylcumarons mit Natrium und Alkohol:



bereits erhalten und beschrieben hat (Diese Berichte 36, 3982, 4007 [1903]). Diese interessante Bildungsweise habe ich leider übersehen.

Bern, d. 20. März 1905.