

Zum Schlusse fügen wir noch eine Tabelle bei, welche die physikalischen Constanten der drei Aminoalkohole und ihrer Aether in übersichtlicher Weise angiebt.

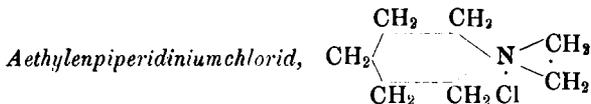
	Siedepunkt (F. g. i. D.)	Volumgewicht d_4^{20}	Brechungsindex n_D bei 20°
Amino-äthylalkohol	171° (757 mm)	1.022	1.4539
Methylamino- » »	159° (747 •)	0.9370	1.4385
Dimethylamino- »	135° (758 •)	0.8866	1.4300
Amino-äthyläther	108° (758 »)	0.8512	1.4101
Methylamino- » »	114—15° (744 »)	0.8363	1.4147
Dimethylamino- »	120—21° (750 »)	0.806	1.406

551. L. Knorr, H. Hörlein und P. Roth: Ueber Piperazinderivate aus Chloräthyl-methylamin und Chloräthyl-piperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

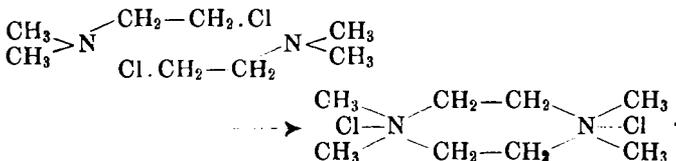
(Eingegangen am 14. August 1905.)

Marckwald und Frobenius¹⁾ erhielten bei der Behandlung von Chloräthylmethylamin mit Natronlauge neben dem Methyläthylenimin eine »polymere Base« der Formel $C_6H_{14}N_2$, von der sie ausdrücklich angeben, »sie sei nicht identisch mit dem *N*-Dimethylpiperazin«. In der gleichen Abhandlung beschreiben sie ein Umlagerungsproduct des Chloräthylpiperidins²⁾, das sie als



ansprechen.

Knorr³⁾ machte vor Jahresfrist die Beobachtung, dass das Chloräthylmethylamin in freiem Zustande nicht beständig ist, sondern rasch zum Dimethylpiperazindichlormethylat polymerisirt wird.



¹⁾ Diese Berichte 34, 3551 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 3557 [1901].

³⁾ Diese Berichte 37, 3507 [1904].

sich auch in der Dissertation von Frobenius findet, dürfte, wie dies früher schon von Knorr¹⁾ vermuthet worden ist, durch einen Druckfehler entstellt sein.

Umwandlung des Chloräthyl-piperidins in ein quaternäres Piperazinderivat.

Salzsaures Chloräthylpiperidin wurde durch Erhitzen von Oxäthylpiperidin²⁾ mit concentrirter Salzsäure auf 170° dargestellt. Es zeigte, aus Aceton umkrystallisirt, den von Marckwald und Frobenius³⁾ angegebenen Schmp. 208°.

0.1640 g Sbst.: 0.2546 g AgCl.

$C_7H_{14}NCl.HCl$. Ber. Cl 38.59. Gef. Cl 38.39.

Die aus dem Salz durch Natronlauge abgeschiedene Base wurde mit Aether gesammelt und nach der Vorschrift von Marckwald und Frobenius durch Kochen in alkoholischer Lösung in die quaternäre Verbindung umgelagert. Es begann sofort die Abscheidung von rhombischen Krystallen des quaternären Salzes. Die Umwandlung ist nicht quantitativ. Man erhält 50 pCt. des Gewichts vom salzsauren Chloräthylpiperidin an quaternärem Salz.

Ueber ein bei der Reaction auftretendes Nebenproduct wird in der folgenden Mittheilung berichtet werden.

Zur Charakterisirung des quaternären Salzes wurde das sehr charakteristische Pikrat dargestellt. Es scheidet sich beim Versetzen der kochenden, wässrigen Lösung des quaternären Chlorids mit Pikrinsäurelösung in glänzenden, rhombisch dichroitischen Blättchen aus, die sich gegen 300° unter Verkohlungs zersetzen.

0.1395 g Sbst.: 20.4 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{26}H_{32}N_8O_{14}$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.50.

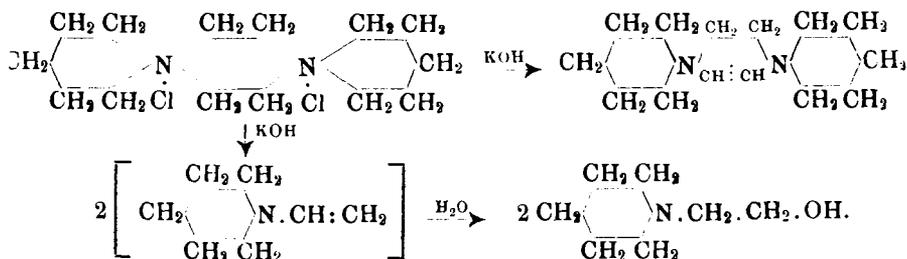
Durch den Hofmann'schen Abbau konnten wir mit Sicherheit feststellen, dass das quaternäre Umlagerungsproduct des Chloräthylpiperidins nicht Aethylenpiperidylumchlorid, sondern ein Piperazinderivat, nämlich Diäthendipiperidylumchlorid⁴⁾ ist. Die Verbindung zerfiel beim Kochen mit starker Kalilauge in Acetylen, Aethyldipiperidin (Dipiperidoäthan) und Oxäthylpiperidin. Der Zerfall dieser Ver-

¹⁾ Diese Berichte 37, 3518 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 14, 1877 [1881].

³⁾ Diese Berichte 34, 3557 [1901].

⁴⁾ Das analoge, quaternäre Bromid ist vor längerer Zeit von Brühl durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Piperidin erhalten und unter dem Namen »Diäthendipiperidylumbromid« beschrieben worden. Vergl. diese Berichte 4, 738 [1871].

bindung ist also vollkommen analog der von Knorr¹⁾ durchgeführten Spaltung des Dimethylpiperazindichlormethylates.



3.0 g des quaternären Salzes wurden mit 25 ccm 50-proc. Kalilauge destillirt. Es trat lebhaftes Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas zeigte alle Eigenschaften des Acetylens und wurde in Form des explosiven Silbersalzes identificirt. Das Destillat erforderte zur Neutralisation nahezu die theoretisch berechnete Menge Normal-Salzsäure. Unter Benutzung der von Knorr²⁾ zur Trennung des Tetramethyläthylendiamins und Oxäthyl-dimethylamins ausgearbeiteten Methode konnten aus dem Destillat Aethylendipiperidin und Oxäthyl-piperidin in etwa gleichen Theilen isolirt werden. Das Aethylendipiperidin wurde in Form des schwer löslichen Pikrates ausgefällt. Dieses Salz löst sich erst in ca. 250 Theilen kochenden Wassers und in ca. 2500 Theilen Wasser von 15°. Es krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in centimeterlangen, rhombischen Nadeln, die sich unter Gasentwicklung und Schwärzung gegen 225° zersetzen. Aus den Mutterlauge dieses Pikrates wurde das Oxäthyl-piperidin nochmals durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge übergetrieben und schliesslich als Aurat identificirt. Es krystallisirte in glänzenden, monoklinen Blättchen vom Schmp. 129—130°³⁾.

0.1642 g Sbst.: 0.0693 g Au.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HAuCl}_4$. Ber. Au 42.19. Gef. Au 42.20.

Analyse des Aethylendipiperidinpikrates:

0.2246 g Sbst.: 0.3607 g CO_2 , 0.0954 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 24.8 cem N (14°, 753 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)$. Ber. C 44.02, H 4.63, N 17.12.

Gef. » 43.80, » 4.72, » 16.99.

Die aus dem Pikrat durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base siedet bei 263° und 745 mm Druck (F. g. i. D.). Sie löst sich leicht

¹⁾ Diese Berichte 37, 3507 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 3496 [1904].

³⁾ Man vergl. Ladenburg, diese Berichte 14, 1877 [1881].

in Alkohol und Aether, erfordert dagegen ca. die 20-fache Menge Wasser von 15° zur Lösung.

Das Aethylendipiperidin ist vor längerer Zeit bereits von Brühl¹⁾ durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Piperidin erhalten und unter dem Namen Aethendipiperidyldiamin beschrieben worden. Da eine Analyse der Base von Brühl nicht angegeben worden ist, so mögen die folgenden Analysenwerthe hier Platz finden.

0.1467 g Sbst.: 0.3954 g CO₂, 0.1605 g H₂O. — 0.1360 g Sbst.: 16.4 ccm N (14°, 744 mm).

C₁₂H₂₄N₂. Ber. C 73.47, H 12.25, N 14.29.

Gef. » 73.51, » 12.24, » 14.04.

Das Aurat der Base, prismatische Krystalle, die sich unter Gasentwicklung bei ca. 207° zersetzen, und das Platinat, glänzende, monokline Blättchen, die sich bei ca. 255° stürmisch zersetzen, sind von Brühl bereits flüchtig erwähnt worden.

Analyse des Platinats: 0.1427 g Sbst.: 0.0457 g Pt.

C₁₂H₂₄N₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 32.20. Gef. Pt 32.02.

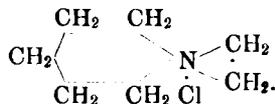
Brühl hat durch Anlagerung von 1 Mol. Aethylenbromid an 1 Mol. Aethylendipiperidin ein quaternäres Salz erhalten, das er als Diäthendipiperidyldiammoniumbromid beschreibt. Wir haben den Versuch mit unserem aus Chloräthylpiperidin erhaltenen Aethylendipiperidin wiederholt, das erhaltene quaternäre Bromid in das Chlorid verwandelt,

0.1840 g Sbst.: 0.1787 g AgCl.

C₁₄H₂₈N₂Cl₂. Ber. Cl 24.04. Gef. Cl 24.00,

und dieses mit dem aus Chloräthylpiperidin erhaltenen quaternären Chlorid identisch gefunden, ein weiterer Beweis dafür, dass dieses quaternäre Salz als Piperazinderivat aufgefasst werden muss. Zur Identificirung beider Verbindungen eignete sich besonders das oben beschriebene, sehr charakteristische Pikrat.

Nachdem das Umlagerungsproduct des Chloräthylpiperidins somit sowohl durch Abbau, wie durch Synthese als Piperazinderivat erkannt worden war, musste die Angabe von Marckwald und Frobenius²⁾, dass jenes Salz beim Erhitzen mit Salzsäure im Wasserbade salzsaures Chloräthylpiperidin zurückbilde, besonders auffällig erscheinen. Auf diese Beobachtung stützten Marckwald und Frobenius hauptsächlich ihre Auffassung der Verbindung als Aethylenpiperidiniumchlorid:



¹⁾ J. W. Brühl aus Warschau: »Ueber einige Derivate des Piperidins«, diese Berichte 4, 738 [1871].

²⁾ Diese Berichte 34, 3558 [1901].

Die Nachprüfung des Versuches ergab, dass die Angabe von Marckwald und Frobenius irrtümlich ist. Das Diäthendipiperidiniumchlorid blieb bei zweistündigem Erhitzen mit der 20-fachen Menge concentrirter Salzsäure auf 100° unverändert. Wir erhielten in quantitativer Ausbeute das oben beschriebene charakteristische Pikrat, das sich gegen 300° unter Verkohlungs zersetzt. Das Pikrat des Chloräthylpiperidins, welches bei 115–116° schmilzt, konnte nicht aufgefunden werden¹⁾.

552. L. Knorr, H. Hörlein und P. Roth: Ueber den Piperido-äthyläther.

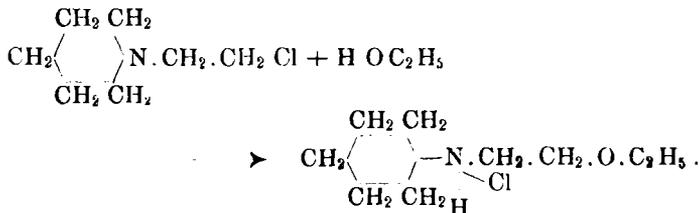
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

In der vorhergehenden Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass beim Kochen des Chloräthylpiperidins mit Alkohol neben dem als Hauptproduct gebildeten quaternären Piperazinderivat ein Nebenproduct auftritt. Diese Substanz hinterbleibt beim Verdunsten der neutral reagirenden, alkoholischen Mutterlauge in Form eines nicht krystallisirenden Syrups. Aus salzsaurem Chloräthylpiperidin werden etwa 17 pCt. dieser Verbindung erhalten.

Dieses Nebenproduct ist bereits von Marckwald und Frobenius²⁾ beobachtet worden. Sie schreiben: »Es gelang nicht, diese Substanz in eine zur Analyse geeignete Form überzuführen« und haben sie deshalb nicht weiter untersucht.

Wir konnten feststellen, dass das Nebenproduct das Hydrochlorat des Piperido-äthers darstellt, also durch Umsetzung des Chloräthylpiperidins mit Alkohol gebildet wird:



¹⁾ Wie mir Hr. Prof. Marckwald brieflich mittheilte, hat er sich ebenfalls davon überzeugen können, dass die frühere Angabe, das Aethylenpiperidiniumchlorid werde durch Salzsäure unter Bildung von Chloräthylpiperidin aufgespalten (diese Berichte 34, 3558 [1901]) irrtümlich ist. Knorr.

²⁾ Diese Berichte 34, 3558 [1901].