

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.

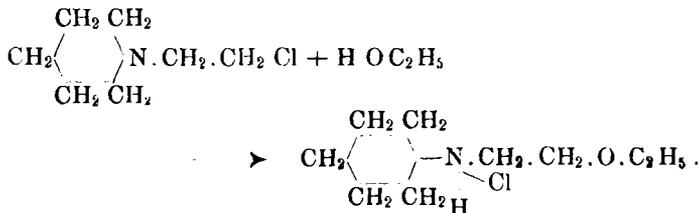
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(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].

Auf Zusatz von Natronlauge schied das syrupöse Salz den Piperidoäther als Oel ab. Die Base wurde mit Aether gesammelt und destillirte nach dem Trocknen mit Aetzkali constant bei 196° und 760 mm Druck (F. g. i. D.).

Die Verbindung wurde in Form des Aurats vom Schmp. 85° analysirt.

0.2480 g Sbst.: 0.0990 g Au. — 0.1965 g Sbst.: 0.0785 g Au.

$C_9H_{19}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 39.68. Gef. Au 39.90, 39.95.

In viel besserer Ausbeute (75 pCt. der Theorie) konnten wir den Piperidoäthyläther nach dem von Knorr zur Darstellung der Aminoäther wiederholt benutzten Verfahren gewinnen:

5.5 g salzsaures Chloräthylpiperidin wurden mit Natriumalkoholatlösung (1.4 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol) im Rohr erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Salzsäure eingedampft, aus dem Rückstand die Base mit Natronlauge abgeschieden und mit Aether gesammelt. Sdp. 196—197° bei 761 mm Druck (F. g. i. D.).

0.1106 g Sbst.: 0.2775 g CO_2 , 0.1195 g H_2O . — 0.1272 g Sbst.: 9.6 ccm N (5°, 752 mm).

$C_9H_{19}NO$. Ber. C 68.70, H 12.09, N 8.91.

Gef. » 68.43, » 12.09, » 9.06.

Das oben schon erwähnte Aurat fällt zunächst als Oel aus, erstarrt jedoch rasch zu einem Krystallkuchen vom Schmp. ca. 85°.

0.1706 g Sbst.: 0.0672 g Au.

$C_9H_{19}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 39.66. Gef. Au 39.39.

Das Platinat des Piperidoäthers ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen, verästelten, monoklinen Säulen vom Schmp. 116—117°.

0.1368 g Sbst.: 0.0367 g Pt.

$(C_9H_{19}NO)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.91. Gef. Pt 26.82.

Das Pikrat fällt als Oel aus und ist deshalb wenig charakteristisch. Dagegen krystallisirt das Pikrolonat sehr gut aus absolutem Alkohol in charakteristischen, fächerförmig gruppirten Blättchen. Schmp. 169°.

0.2194 g Sbst.: 30.4 ccm N (5°, 745 mm).

$C_9H_{19}NO.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 16.62. Gef. N 16.58.

Die Entstehung des Piperidoäthers beim Kochen des Chloräthylpiperidins mit Alkohol ist insofern bemerkenswerth, als sie die ungemein grosse Beweglichkeit der Halogenatome in den β -halogensubstituirten Basen erkennen lässt. Auch in anderen Fällen konnte diese leichte Ersetzbarkeit von Chlor durch OC_2H_5 bei β -halogensubstituirten Basen constatirt werden. Man vergleiche z. B. die Mittheilung von L. Knorr und G. Meyer »Ueber den Aminoäther« im gleichen Heft (S. 3129) dieser Berichte.