

Base von stechendem, stark ammoniakalischem Geruch bei 87—88° über. Die Ausbeute betrug etwa 60 pCt. der Theorie.

0.1237 g Sbst.: 0.3045 g CO₂, 0.1379 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 0.3703 g CO₂, 0.1726 g H₂O.

C₄H₉N. Ber. C 67.61, H 12.68.
Gef. » 67.14, 67.15, • 12.39, 12.82.

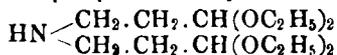
Zur Feststellung der Natur der Base wurden noch einige Salze dargestellt: Das Chlorhydrat bildet eine in Alkohol lösliche, an der Luft zerfließliche Krystallmasse, das Goldsalz längliche, gefiederte Krystalle, Schmp. 205°. Das Platinsalz, kleine Nadeln, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zersetzt sich bei 188—195°. Das Pikrat, gelbliche, kurze Säulen aus Alkohol schmilzt bei 111—112°. In allen diesen Punkten stimmt die Beobachtung mit den für das Pyrrolidin vorliegenden Angaben überein.

728. A. Wohl, W. Hertzberg und M. S. Losanitsch:
Ueber hydrirte Pyridinaldehyde.

[Mitth. aus dem chem. Institut, der Univ. Berlin und dem organ.-chem. Labor. der techn. Hochsch. Danzig.]

(Eingegangen am 14. December 1905.)

β -Imido-dipropionaldehyd-tetraäthylacetal,



Ein Theil β -Chlorpropionacetal wird mit 6 Theilen kalt gesättigten ammoniakalischen Alkohols (ca. 5-fach normal) 9 Stunden lang in der Druckflasche auf 118—120° gehalten. Diese Temperatur darf, genau wie beim primären Amidoacetal, nicht längere Zeit überschritten werden. Der Druck steigt auf etwa 25 Atmosphären. Nach Beendigung des Erhitzens filtrirt man vom ausgeschiedenen Salmiak und dampft den Alkohol möglichst weit aus einem Fractionirkolben ab. Man schüttelt den Destillationsrückstand mit wenigen Cubikcentimetern Wasser und verdünnt die überstehende Hauptmenge, ein Gemisch von freien Basen und unverändertem Chlorpropionacetal, mit Aether, um darin gelöstes Hydrochlorat vollständiger in der wässrigen Schicht aufzunehmen. Diese zersetzt man nach der Abtrennung mit etwas Alkali, sättigt völlig mit wasserfreier Pottasche, äthert zwei Mal aus, fügt diese ätherische Lösung zur Hauptmenge, trocknet mit frisch geglühter Pottasche, filtrirt ab und destillirt nach dem Abdampfen des Aethers unter vermindertem Druck aus dem Oelbade. Man erhält drei Rohfractionen: bei 64—84°, 84—157°, 157—175°, alles bei 17 mm Druck.

Die Fraction 64—84° besteht nach Basicität und Chlorgehalt in der Hauptsache aus Chloracetal und primärer Base (50 g bei 200 ccm angewandten Chloracetals), die Fraction 84—157° aus primärer und secundärer Base (15 g), die Fraction 157—175° nur aus Letzterer (75 g). Die so gewonnene Imidobase ist für alle präparativen Zwecke hinreichend rein; der Siedepunkt ist fast für die gesammte Menge 161° und steigt in Folge des Dickflüssigwerdens des Destillationsrückstandes nur langsam — indem noch wenige Tropfen übergehen — bis 175°. Der schwarze Rückstand, der aus dem Oelbade nicht destillirbar ist, enthält vermutlich tertiäre Base.

Ein innerhalb eines Grades übergegangener Theil wurde zur Analyse nochmals destillirt und der Siedepunkt der so ganz rein erhaltenen Base zu 157°, 15 mm, festgestellt. Das Imidoacetal ist fast farblos mit einem Stich in's Gelbliche, von basischem Geruch; dickflüssig, in Wasser ohne Erwärmen wenig löslich, mischt es sich mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Das specifische Gewicht ist 0.9466 bei 15°.

0.3611 g Sbst.: 0.7990 g CO₂, 0.3570 g H₂O. — 0.3800 g Sbst.: 18.0 ccm N, (20°, 770 mm).

C₁₄H₃₁O₄N. Ber. C 60.65, H 11.19, N 5.05.

Gef. » 60.35, » 10.99, » 5.49.

Die Salze krystallisiren meist recht gut.

Hydrolyse der Acetalbase.

Der Verlauf der Spaltung mit verdünnter Oxalsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure wurde nach der Ripper'schen Methode¹⁾ durch Titration der nicht gebundenen schwefligen Säure verfolgt.

Vollständige Hydrolyse, sodass beide Aldehydgruppen durch Titration unverändert nachweisbar waren, wurde nicht erzielt. Das Maximum stellte ein Gleichgewicht zwischen Hydrolyse und Condensation (Reversion) dar, das 88 pCt. der Theorie an freien Aldehydgruppen entspricht. Beim Eindampfen der das Maximum an Aldehyd enthaltenden Lösungen bei 35° im Vacuum wurden stets dunkle Syrupe erhalten, aus denen nichts isolirt werden konnte.

Bei Behandlung mit rauchender Salzsäure trat zugleich mit der Spaltung die Condensation des Dialdehyds zum Monoaldehyd ein.

5 g Acetal werden, entsprechend der von E. Fischer für die Darstellung des Aminoacetaldehyds gegebenen Vorschrift, mit etwas Wasser verdünnt, stark abgekühlt und in die sechsfache Menge rauchender Salzsäure, die sich in einer Kältemischung befindet, tropfenweise eingetragen. Es scheidet sich das salzsaure Salz des Acetals

¹⁾ Monatsh. für Chem. 21, 1079.

sofort krystallinisch aus, geht aber in einigen Minuten ohne Herausnehmen aus der Kältemischung in Lösung. Die Flüssigkeit lässt man mit der Eismischung in 4—5 Stunden auf Zimmertemperatur kommen, wobei sie eine leichte Bräunung annimmt, dampft dann im Vacuum bei 35° möglichst weit ein und stellt den erhaltenen gelbbraunen Syrup über Nacht in den mit Schwefelsäure und Kalk beschickten Vacuumexsiccator.

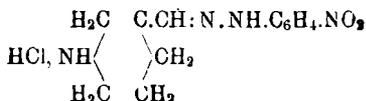
Nitrophenylhydrazon-chlorhydrat.

Der wie oben dargestellte Syrup aus 2.77 g ($1/100$ Mol) Acetal wird in 5 ccm Wasser in Lösung gebracht und dann eine Lösung von 1.6 g (ca. $1/100$ Mol) Nitrophenylhydrazin in der berechneten Menge Salzsäure hineinfltrirt. Wenn man in genügender Concentration arbeitet, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Nitrophenylhydrazonchlorhydrat krystallinisch aus. Nach zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Fällung vollständig und fast quantitativ; man darf sie aber nicht durch Reiben beschleunigen, wenn man nicht amorphe Abscheidung erhalten will. Die Krystalle wurden abgesaugt, dreimal mit Wasser gedeckt, einmal mit Alkohol und einmal mit Aether gewaschen und bis zur Gewichtsconstanz in vacuo getrocknet. Die rothgelbe Substanz sintert bei 173.5° und schmilzt unter Zersetzung bei 251°. Sie ist ein salzsaures Salz, sehr hygroskopisch und muss, mit viel Kupferoxyd gemischt, sehr langsam verbrannt werden.

0.1346 g Sbst.: 0.2491 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.2024 g Sbst.: 0.1013 g AgCl. — 0.1082 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 762 mm).

HCl, NH(CH₂.CH₂.CH:N.NH.C₆H₄.NO₂)₂.

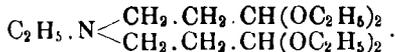
Ber. C 49.61, H 5.05, N 22.50, Cl 8.15.



» » 50.97, » 5.31, » 19.82, » 12.57.

Gef. » 50.47, » 5.87, » 19.72, » 12.38.

β -Aethylimido-Dipropionaldehyd-tetraäthylacetal,



100 g wasserfreies Aethylamin, in 200 g trocknen Benzols¹⁾ gelöst, werden mit 270 g Chlorpropionacetal vermischt und das Gemenge in einem eisernen Autoclaven 6—8 Stunden auf 135—140° erhitzt. Der zunächst auftretende Druck von 5—6 Atmosphären nimmt mit dem Fortschreiten der Reaction allmählich ab.

¹⁾ Vergl. Willstätter, diese Berichte 35, 602 [1905].

Das Reactionsproduct wird durch Absaugen vom ausgeschiedenen salzsauren Aethylamin befreit und das Filtrat erst bei gewöhnlichem Drucke auf dem Wasserbade, dann bei circa 25 mm der Destillation unterworfen. Bei 50° wird die Destillation unterbrochen, im Destillate finden sich neben Benzol unverändertes Chlorpropionacetal und etwas secundäre Base. Der Rückstand enthält tertiäre und secundäre Base und weitere beträchtliche Mengen unverändertes Chlorpropionacetal. Um diese von den Basen zu trennen — was durch fractionirte Destillation nicht gut geschehen kann — werden die Letzteren durch sehr schwaches Ansäuern des mit etwas Wasser versetzten und gut gekühlten Destillationsrückstandes mit Salzsäure in die Chlorhydrate übergeführt und durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether von Chloracetal befreit. Aus der zurückbleibenden wässrigen Lösung der salzsauren Basen werden diese durch Uebersättigen mit festem Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen, 12 Stunden über frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether abgedunstet und der Rückstand bei 15—16 mm Druck fractionirt.

Der Vorlauf bis circa 110° enthält hauptsächlich secundäre Base, der Zwischenlauf ist klein und besteht aus beiden Basen, die Hauptfraction zwischen 150° und 170° enthält nur tertiäre Base. Im Destillationskolben verbleibt ein dunkel gefärbter Rückstand.

Die so erhaltenen Rohproducte werden durch wiederholtes Fractioniren bei 13 mm Druck gereinigt. Man erhält aus der oben angegebenen Menge ca. 20 g secundäre und bis 135 g tertiäre Base.

Wenn es sich nicht um die gleichzeitige Gewinnung der secundären Base handelt, sondern nur um die der tertiären, so befreit man vortheilhafter das Reactionsproduct durch Abdestilliren im Vacuum bis ca. 50° von Benzol, schüttelt den Rückstand mit concentrirtem Kaliumhydroxyd gut durch (um die kleine Mengen der Hydrochlorate der Basen zu zersetzen), hebt die Basen ab und unterwirft sie nach dem Trocknen der Destillation. Der Vorlauf und der Zwischenlauf können dann zur Darstellung neuer Mengen der tertiären Base mit Verwendung finden.

Die tertiäre Base ist ein ziemlich dickes, fast farbloses Oel, mit der Zeit gelb, später roth werdend, das sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer dagegen in Wasser löst. Sdp. 159° bei 13 mm, 95° bei 0.06 mm Druck (Bad 115°).

0.1876 g Sbst.: 0.4325 g CO₂, 0.1949 g H₂O. — 0.3012 g Sbst.: 11.6 ccm N (18.8°, 749 mm).

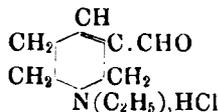
C₁₆H₂₅O₄N. Ber. C 62.96, H 11.47, N 4.59.
Gef. » 62.88, » 11.54, » 4.44.

Das Platinsalz, $(C_{16}H_{35}O_4N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus warmem, verdünntem Alkohol gelbe Octaëder; Schmp. 92—93° (corr.) unter Zersetzung.

0.2776 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.0529 g Pt. — 0.2809 g Sbst. 0.0540 g Pt.

Ber. Pt 19.12. Gef. Pt 19.06, 19.22.

N-Aethyl- β -tetrahydropyridin- β -aldehyd-Chlorhydrat,



Die Spaltung des Acetals kann mit besserer Ausbeute ohne den erheblichen Ueberschuss an rauchender Salzsäure, der der Fischer'schen Vorschrift entspricht, ausgeführt werden.

In 35 cem rauchender, mit Kältemischung abgekühlter Salzsäure werden 50 g Base langsam zugetropft; das Reaktionsgemisch wird 4—5 Stdn. sich selbst überlassen, wobei leichte Gelbfärbung eintritt, und dann im Vacuum bei 35—40° bis zu ganz dicker Consistenz eingedampft. Der erhaltene Syrup krystallisirt nicht beim Stehen, sondern merkwürdigerweise erst nach vorherigem Erhitzen, dann aber sofort. Die Farbe des salzsauren Aldehyds hängt in hohem Maasse von der Art dieses Erhitzens ab. Am besten ist es, den beim normalen Verlaufe gelbbraunen Syrup auf freier Flamme vorsichtig, aber schnell, bis gerade zum Beginn des Siedens zu erhitzen und noch heiss in eine Krystallierschale auszugießen. Eine starke Rothbraunfärbung darf hierbei nicht auftreten. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 50 g der Base auf ein Mal zu verarbeiten.

Der Krystallbrei wurde abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen. Durch wiederholtes vorsichtiges Eindampfen der Mutterlängen auf dem Wasserbade können noch weitere Mengen salzsauren Aldehyds krystallinisch erhalten werden, die letzten Mengen durch Aufstreichen auf Thon. Die erste Krystallisation ist weiss oder schmutzigweiss, die übrigen sind mehr oder weniger gelb — bis citronengelb — gefärbt. Die Ausbeute an diesem für die meisten präparativen Zwecke ausreichend reinen Material ist 70—80 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus warmem verdünntem Alkohol erhält man vollständig farblose, manchmal centimeterlange Krystalle vom Schmp. 208° (corr.).

Der salzsaure Aldehyd ist in Wasser unter starker Wärmeabsorption leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem, verdünntem Alkohol leicht löslich. In Aether, Aceton und Benzol ist er unlöslich. Er reducirt kräftig ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche

Lösung und giebt mit Phenol oder β -Naphthol und concentrirter Schwefelsäure rothbraune Färbungen.

0.1414 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2823 g CO₂, 0.1054 g H₂O. —
0.2005 g Sbst.: 0.1629 g AgCl. — 0.3252 g Sbst.: 0.2650 g AgCl.

Ber. C 54.70, H 7.98, Cl 20.23.

Gef. » 54.45, » 8.28, » 20.10, 20.18.

Man erhält das Platinsalz aus der concentrirten, wässrigen Lösung der Componenten beim Stehen im Vacuum in Form gelber Würfel die bei 190° unter Zersetzung schmelzen.

0.2539 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0725 g Pt.

Ber. Pt 28.34. Gef. Pt 28.55.

Nitrophenylhydrazon, $C_2H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \searrow CH, HCl \end{array} \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right.$

Zu der etwa 20-proc. Lösung der vorstehend beschriebenen salzsauren Aldehydbase wird eine filtrirte Lösung der berechneten Menge salzsauren Nitrophenylhydrazins in wenig Wasser zugesetzt. Das Hydrazonhydrochlorat scheidet sich innerhalb einer Stunde fast quantitativ krystallinisch aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in rothgelben, sehr hygroskopischen Nadeln, die, im Vacuum getrocknet, den Schmp. 263° zeigen, wobei Zersetzung eintritt.

0.1051 g Sbst.: 16.4 ccm N (21.5°, 759 mm). — 0.3077 g Sbst.: 0.1362 g AgCl.

C₁₁H₁₉O₂N₄Cl. Ber. N 18.03, Cl 10.43.

Gef. » 17.71, » 10.95.

N-Aethyl- Δ^{β} -tetrahydropyridin- β -aldoxim-Chlorhydrat, $\begin{array}{c} CH \\ | \\ CH_2 - C \cdot CH : N \cdot OH \\ | \quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \\ N(C_2H_5), HCl \end{array}$

Durch Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung von 1.76 g salzsaurem Aldehyd mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin entsteht das salzsaure Oxim des Aldehyds, das sich nach einigem Stehen in farblosen, manchmal centimeterlangen Nadeln ausscheidet und sofort analysenrein ist; Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie. Bei Verwendung weniger reinen Materials erhält man zunächst nur 50—60 pCt.: es gelingt aber, aus den Mutterlaugen noch ca. 30 pCt. zu erhalten, wenn man das eine Molekül bei dieser Reaction freigewordener Salzsäure durch Zusatz der berechneten Menge Kaliumcarbonat abstumpft.

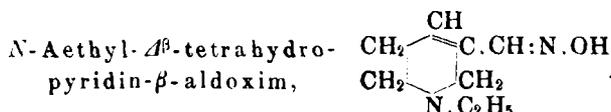
Das salzsaure Oxim löst sich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol und garnicht in Aether oder Aceton. Das Umkrystallisiren

geschieht am besten aus verdünntem Alkohol. Schmp. 248—249° (corr.). Zur Analyse wurde bei 105—110° getrocknete Substanz (hierbei Rosafärbung ohne nachweisbaren Gewichtsverlust) verwendet.

0.1294 g Sbst.: 0.2373 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 21.4 ccm N (16.0°, 756 mm). — 0.2582 g Sbst.: 0.1956 g AgCl.

Ber. C 50.39, H 7.87, N 14.70, Cl 18.64.

Gef. » 50.02, » 7.87, » 14.64, » 18.73.

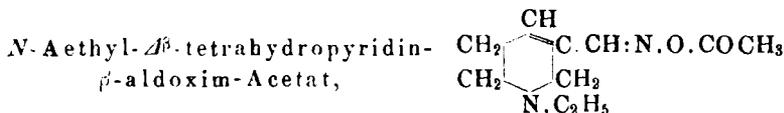


Es gelingt nicht, das freie Oxim durch Vermischen der Componenten zu erhalten. Bei allen derartigen Versuchen resultirte immer ein Syrup. Das Oxim kann aber in fast quantitativer Ausbeute aus dem Hydrochlorate durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat gewonnen werden.

2.0 g des Oximhydrochlorats, in 20 ccm Wasser gelöst, werden mit überschüssigem, feingepulvertem Kaliumcarbonat versetzt, worauf sich das in Wasser ziemlich schwer lösliche Oxim sofort in weissen Schuppen ausscheidet. Der Mutterlauge kann durch Ausschütteln mit heissem Benzol noch eine weitere Menge des Oxims entzogen werden. Nach Umkrystallisiren aus Benzol ist das Product analysenrein und schmilzt bei 134° (corr.). Es ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, schwerer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Petroläther. Für die Darstellung des Oxims ist es nöthig, ganz reines und farbloses Hydrochlorat zu verwenden, da es sonst harzig und gelb ausfällt und weder durch Umkrystallisiren, noch durch Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle rein zu erhalten ist.

0.1977 g vacuumtrockne Sbst.: 23.0 ccm N (15.0°, 748 mm).

Ber. N 18.18. Gef. N 18.17.



Wie oben schon erwähnt wurde, wird das salzsaure Oxim durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht — wie man hätte erwarten können — zum Nitril abgebaut, sondern es entsteht eine Acetylverbindung.

1.9 g Oximhydrochlorat wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1.0 g geschmolzenem Natriumacetat kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, mit Kaliumcarbo-

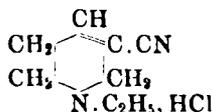
nat übersättigt, ausgeäthert, die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat von Aether befreit und der Rückstand destillirt. Es siedet bei 102—105° (0.1 mm). Es mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aceton, Aether und Essigester, dagegen nicht mit Benzol und Petroläther.

0.1726 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.1287 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 21.2 ccm N (20.2°, 750 mm).

Ber. C 61.23, H 8.16, N 14.29.

Gef. » 60.71, » 8.28, » 14.42.

N-Aethyl- β -tetrahydropyridin-
 β -nitril-Chlorhydrat,



5.7 g fein gepulvertes, salzsaures Oxim werden in 25 g mit Eis gekühlten, frisch destillirten Thionylchlorids allmählich eingetragen. Nachdem die heftig verlaufende Reaction vorüber ist, wird das Thionylchlorid im Vacuum abdestillirt, der trockne Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das salzsaure Nitril in schneeweissen Nadeln vom Schmp. 265—266° (corr.). Die gefärbten Mutterlaugen liefern nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle weitere Mengen reines Product. Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt.

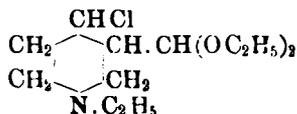
Das salzsaure Nitril ist in kaltem Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol weniger leicht löslich, in Aether und Aceton unlöslich. Bei 110° ist eine langsame Sublimation zu beobachten.

0.1699 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3480 g CO₂, 0.1129 g H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 22.9 ccm N (22.4°, 748 mm). — 0.1879 g Sbst.: 0.1565 g AgCl.

Ber. C 55.65, H 7.54, N 16.23, Cl 20.58.

Gef. » 55.86, » 7.39, » 16.17, » 20.59.

N-Aethyl- γ -chlor-piperidin-
 β -aldehyd-diäthylacetal,



25 ccm absol. Alkohol wurden unter starker Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, 8.8 g salzsaurer Aldehyd auf einmal eingetragen, weiter Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und eine halbe Stunde stehen gelassen. Der grösste Theil der Salzsäure wird aus dem Reactionsproduct durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe entfernt, dann wird mit festem Kaliumcarbonat übersättigt und durch einen kleinen Wasserzusatz die Neutralisation zu Ende geführt. Nachdem durch Erhitzen auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt ist, wird das auf

der Oberfläche schwimmende Oel abgetrennt, die wässrige Schicht mit Aether ausgeschüttelt und die Auszüge mit dem Oel vereinigt. Das so gewonnene Rohproduct enthält noch unveränderten Aldehyd, welcher durch fractionirte Destillation davon nicht getrennt werden kann, da die Siedepunkte beider Körper sehr nahe bei einander liegen. Die abgekühlte ätherische Lösung des Gemisches wird deshalb durch Schütteln mit wässriger Natriumbisulfidlösung von Aldehyd befreit, mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether abgedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen.

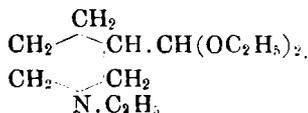
Das Chloracetal erhält man so als farblose, beim längeren Stehen sich gelbfärbende, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 79—80° (93° Badtemp., 0.05 mm). Es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther, in Wasser ist es nicht merklich löslich. Die Ausbeute beträgt nur 40 pCt. der Theorie. Für die Darstellung dieses Acetals kann man aber von unreinem, salzsaurem Aldehyd Gebrauch machen, wie er z. B. für die Oximdarstellung überhaupt nicht verwendbar ist.

0.2019 g Sbst. (zweimal destillirt): 0.4278 g CO₂, 0.1712 g H₂O. — 0.1795 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 752 mm). — 0.3019 g Sbst.: 0.1742 g AgCl.

Ber. C 57.72, H 9.62, N 5.61, Cl 14.23.

Gef. » 57.79, » 9.42, » 5.67, » 14.27.

N-Aethyl-piperidin-β-aldehyd-
diäthylacetal,



In 5.0 g Chloracetal, in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, werden am Rückflusskühler in der Siedehitze 8 g metallisches Natrium auf einmal eingetragen und nach und nach so viel absoluter Alkohol zugesetzt, daes das gesammte Natrium in Lösung geht. Durch vorsichtiges Versetzen des abgekühlten Reactionsproductes mit Wasser und Vertreiben des Alkohols auf dem Wasserbade scheidet sich der grösste Theil des chlorfreien Products als Oel ab. Der Rest wird der wässrigen Schicht durch Ausäthern entzogen, die ätherischen Auszüge werden mit dem Oele vereinigt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach Abdampfen des Aethers zurückgebliebene Rückstand wird über Baryumoxyd destillirt und das Acetal so als wasserhelles, farbloses Oel erhalten, das sich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Chloroform, dagegen nicht merklich in Wasser, löst. Es siedet bei 63—65° (0.04 mm, Bad 76°). Ausbeute 80 pCt. und darüber.

0.1939 g Sbst. (zweimal destillirt): 0.4759 g CO₂, 0.2022 g H₂O. — 0.2009 g Sbst.: 11.8 ccm N (19.4°, 759 mm).

Ber. C 66.98, H 11.63, N 6.51.

Gef. » 66.94, » 11.59, » 6.85.