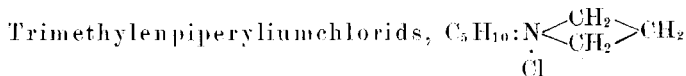


## 67. S. Gabriel und J. Colman: Über einige tertiäre und quartäre Basen aus Piperidin. II.

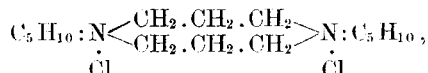
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. Januar 1907.)

Im vorigen Jahre haben die HHrn. H. Hörlein und R. Kneisel<sup>1)</sup> die Meinung ausgesprochen, daß das durch Umlagerung des  $\gamma$ -Chlorpropylpiperidins,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_5\text{H}_{10}$ , erhältliche quartäre Chlorid nicht die von S. Gabriel und R. Stelzner angenommene Konstitution eines



besitze, sondern als ein diquartäres Salz,



zu formulieren sei.

Sie stützten diese neue Auffassung auf das Verhalten des Chlorids gegen siedende starke Kalilauge: dabei sollte sich nach ihren Angaben — abgesehen von Piperidin, Allylpiperidin und Isoallyläther — Trimethylenpiperidin,  $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}_5\text{H}_{10}$ , bilden.

Wir haben, wie bereits<sup>2)</sup> mitgeteilt, bei mehrfacher Wiederholung ihrer Versuche keines der genannten Spaltungsprodukte auffinden können und sahen daher keinen Grund, die ältere, einfachere Formulierung des Chlorids aufzugeben.

Als Hauptprodukt der Destillation des Chlorids mit starker Kalilauge haben wir vielmehr den  $\gamma$ -Dipiperido-dipropyläther,  $(\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{O}$ , vom Sdp. 336—339° aus den oberhalb 300° siedenden Anteilen isolieren können.

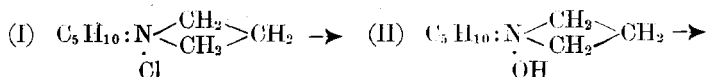
Der Vorlauf war gleichmäßig zwischen 200—300° übergegangen und hatte bei der Refraktionierung hauptsächlich einen zwischen 220—240° siedenden Anteil ergeben, dessen Natur noch unaufgeklärt blieb, und von dem weiter unten die Rede sein wird.

Um die Bildung des Dipiperidodipropyläthers aus dem Trimethylenpiperylumchlorid (I) zu verstehen, hatten wir angenommen, daß intermediär die zugehörige Ammoniumbase (II) entstehe und alsdann eine Umlagerung in  $\gamma$ -Oxypropylpiperidin (III) erfahre, welches sich dann,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1429 [1906].

<sup>2)</sup> Ebenda 2875.

wenigstens unter den Versuchsbedingungen, zu Dipiperidodipropyläther (IV) anhydrierte:



Es war daher von Wert, das  $\gamma$ -Oxypropyl-piperidin (III) zu synthetisieren, um es auf sein Verhalten prüfen zu können.

Die dahin zielenden Versuche hatten, soweit sie in der vorigen Abhandlung beschrieben worden sind, nicht zum Ziel geführt; es war daher in Aussicht genommen worden, die betreffende Base durch Anlagerung von Piperidin an Trimethylenoxyd zu gewinnen.

Da dies Oxyd aber nur sehr schwierig aus dem selber schon schwer zugänglichen Trimethylenchlorhydrin,  $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$ , erhalten wird, haben wir vorgezogen, dies Chlorhydrin mit Piperidin umzusetzen.

#### *Trimethylenchlorhydrin und Piperidin*

werden im Gewichtsverhältnis 2:4 auf dem Wasserbade eine Stunde lang im Kölbchen erhitzt.

Das anfangs klare Gemisch ist bereits nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Mit Kalilauge übergossen, giebt er ein Öl, welches nach dem Trocknen mit Kali fraktioniert wird. Die nach Entfernung des um 100° siedenden Piperidins verbleibenden höheren Anteile liefern nach wiederholter Fraktionierung ein bei 225—228° (Faden ganz im Dampf) unter 759 mm Druck siedendes, farbloses Öl, welches der Analyse zufolge das erwartete

$\gamma$ -Oxypropyl-piperidin,  $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{N}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$ , darstellt:

0.1473 g Subst.: 12.6 ccm N (18°, 745 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$ . Ber. N 9.79. Gef. N 9.68.

Die Base ist mit Wasser mischbar, erteilt ihm stark alkalische Reaktion und wird daraus durch Kali abgeschieden.

Das Chlorhydrat bleibt beim Eindampfen der Lösung als Krystallmasse zurück, die sich leicht in Alkohol löst und daraus durch Aceton als hygroskopisches Krystallpulver vom Schmp. 151° niederschlagen läßt.

Das Goldsalz,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{HAuCl}_4$ , fällt zunächst als gelbe Emulsion aus, welche bald zu goldgelben, sechseitigen Tafeln erstarrt und bei 69—70° schmilzt: ein Überschuß von Chlorgold ist möglichst zu vermeiden, da er das Goldsalz leicht wieder löst.

0.4512 g Subst.: 0.1849 g Au.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NOAuCl}_4$ . Ber. Au 40.78. Gef. Au 40.97.

Mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 2 Stunden lang auf 150° erhitzt, geht die  $\gamma$ -Oxybase in das  $\gamma$ -Chlorpropyl-piperidin.

$C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2.OH \rightarrow C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$ ,  
über, welches an dem Schmelzpunkt des Chlorhydrats und Chloraurats erkannt wurde.

Das isomere  $\beta$ -Oxypropylpiperidin,  $C_5H_{10}:N.CH_2.CH(OH).CH_3$ <sup>1)</sup>, siedet wesentlich niedriger als die  $\gamma$ -Oxybase, nämlich bei 194°.

Nachdem wir uns durch die vorstehend geschilderten Beobachtungen mit den Eigenschaften des  $\gamma$ -Oxypropylpiperidins vertraut gemacht hatten, haben wir die Frage zu entscheiden gesucht, ob bei der eingangs erwähnten Bildung des Dipiperidodipropyläthers überhaupt die  $\gamma$ -Oxybase auftritt. Zu dem Ende haben wir die

*Untersuchung der Fraktion 200—300°*,

welche bei der Destillation des Trimethylenpiperyliumchlorids mit Kalilauge entfällt, wieder aufgenommen.

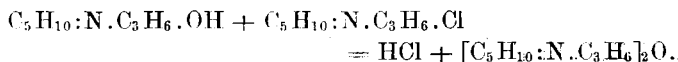
Wie bereits<sup>2)</sup> erwähnt, liefert sie bei wiederholter Fraktionierung als Hauptanteil eine Fraktion 220—240°. Aus dieser haben wir nun nach erneuter Destillation einen Anteil vom Sdp. 224—227° abgetrennt, in welchem sich tatsächlich durch Überführung in das Chlorhydrat (Schmp. 153—154° statt 151°) und in das Goldsalz,  $C_8H_{17}NO.HAuCl_4$ , (Schmp. 71.5—72.5° statt 69—70°), die  $\gamma$ -Oxybase nachweisen ließ.

0.2098 g Sbst.: 0.0852 g Au.

$C_8H_{18}NOAuCl_4$ . Ber. Au 40.78. Gef. Au 40.61.

Demnach steht fest, daß bei der Einwirkung des Kalis auf das quartäre Chlorid tatsächlich  $\gamma$ -Oxypropyl-piperidin entsteht.

Da nun das quartäre Chlorid sich durch Hitze leicht in  $\gamma$ -Chlorpropyl-piperidin umlagert, so könnte man sich die Bildung des Dipiperidodipropyläthers so vorstellen, daß unter dem Einfluß des Kalis folgende Reaktion eintritt:



Allerdings drückt diese Gleichung nicht in allen Fällen die Bildung des Dipiperidoäthers aus, denn er entsteht auch durch Erwärmen des Trimethylenpiperyliumhydroxyds<sup>3)</sup>: für letzteren Fall scheint es jedenfalls am einfachsten, anzunehmen, daß die tertiäre  $\gamma$ -Oxybase

<sup>1)</sup> Laun, diese Berichte **17**, 680 [1884].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2881 [1906].

<sup>3)</sup> loc. cit. 2883 ff.

entsteht, aber im Moment ihrer Bildung unter Wasseraustritt zum Dipiperidoäther sich kondensiert.

Das eigenartige Verhalten, welches das aus Chlorpropylpiperidin  $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$  durch Umlagerung entstehende quartäre Chlorid  $C_5H_{10}:N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$  gegen Alkali aufweist, und die Unter-

schiede, die sich zwischen Chlor- und Brompropylpiperidin im Verhalten gegen Wasser und Wärme zeigen, lassen es erwünscht erscheinen, auch das nächst höhere Homologe der halogenierten Base, d. i. das  $\delta$ -Halogenbutylpiperidin,  $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.X$  ( $X=Cl$  resp.  $Br$ ), in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Ich habe deshalb Hr. stud. A. Albert veranlaßt, diese Basen aus dem von mir früher<sup>1)</sup> bereiteten  $\delta$ -Phenoxybutylamin über den  $\delta$ -Phenoxybutylalkohol, das  $\delta$ -Phenoxybutylchlorid und das Phenoxybutylpiperidin  $C_6H_5O.(CH_2)_4N:C_5H_{10}$  herzustellen.

Er hat bereits das Chlorhydrat des  $\delta$ -Chlorbutylpiperidins  $Cl.(CH_2)_4.N:C_5H_{10}, HCl$ , welches aus Aceton in farblosen Krystallen vom Schmp.  $167^\circ$  anschießt (ber.  $Cl$  33.43, gef.  $Cl$  33.00 %), gewonnen und wird über den weiteren Ausfall seiner Untersuchungen demnächst berichten. Gabriel.

### 68. Kurt Arndt: Die Löslichkeit der alkalischen Erden in ihren geschmolzenen Chloriden.

(Eingeg. am 8. Januar 1907, vorgetr. in der Sitzung am 14. Jan. vom Verfasser.)

Schon seit vielen Jahren ist bekannt, daß Calciumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid nach dem Schmelzen alkalisch reagieren, also eine gewisse Menge Oxyd oder Oxychlorid enthalten. L. Smith<sup>2)</sup> gab ferner gelegentlich an, daß »Chlorcalcium bei Rotglut mehr oder weniger kaustischen Kalk auflöst«. Quantitative Beobachtungen sind meines Wissens in dieser Beziehung bisher nicht angestellt worden. Da ich für andere Untersuchungen, über die ich in einer späteren Abhandlung berichten werde, die Löslichkeit von Calciumoxyd in Chlorcalcium,  $SrO$  in  $SrCl_2$  und  $BaO$  in  $BaCl_2$  wenigstens annähernd zu kennen [wünschte, so habe ich die folgenden Beobachtungen angestellt, die außer den benötigten Zahlen noch andere interessante Ergebnisse lieferten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3232 [1891].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 159, 84.