

Über die α -Epichlorhydrinpiperidin- Verbindungen

von

Prof. Dr. **Ladislaus Niemiłowicz.**

Aus dem pharmacognostischen Institute der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1894.)

Die Verbindungen des Epichlorhydrins mit organischen Basen sind bis jetzt wenig studirt worden. Die Untersuchungen von J. v. Hörmann,¹ Reboul,² L. Balbiano,³ F. Gerhard,⁴ A. Fouconnier⁵ und Anderen erstrecken sich nur auf einzelne Reactionsproducte, und es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, den ganzen Mechanismus der Einwirkung eines secundären Amins (und zwar des Piperidins) auf das α -Epichlorhydrin zu studiren. Das Piperidin verbindet sich mit dem α -Epichlorhydrin direct vermischt unter starker Wärmeerzeugung und explosionsartigen Erscheinungen, wobei eine rothbraune, glasige, äusserst giftige Substanz entsteht. Es ist daher nothwendig, die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander in verdünnenden Medien, und zwar sowohl in Wasser, als auch in wasserfreiem Äther zu beobachten.

¹ Berl. Ber., 15*a*, S. 1541.

² Compt. rend., 97, p. 1448.

³ Berl. Ber., 20*c*, S. 329.

⁴ Berl. Ber., 24*a*, S. 352.

⁵ Compt. rend., 106, p. 605 und 107, p. 250.

Die Einwirkung des Piperidins auf α -Epichlorhydrin in Wasser.

Werden äquivalente Mengen Piperidins auf ein in 10facher Menge Wasser suspendirtes α -Epichlorhydrin gegossen und heftig geschüttelt, so erwärmt sich das Gemenge, und wenn man die Reactionstemperatur nicht bis 100° steigen lässt, bildet sich ein öliger Bodensatz unter der milchigen, wässrigen Flüssigkeit.

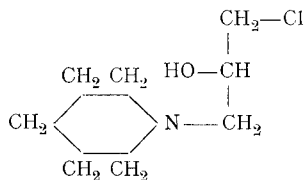
Mit Äther kann man dem Gemische eine Base entziehen, welche durch Überführung in wässrige Salzsäure und Abscheidung mit genau adäquater Menge Natronlauge gereinigt eine dicke farblose Flüssigkeit darstellt, welche bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar ist, ein in Wasser leicht lösliches, nicht hygroskopisches, in langen Säulen krystallisirendes salzsaures Salz (Schmelzpunkt 156·5°) bildet und mit Platinchlorid eine in hochgelben Säulen und Büscheln krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Verbindung liefert.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

- I. 0·23835 g Substanz gaben 0·06085 g Platin.
- II. 0·2317 g Substanz gaben 0·0590 g Platin.

	In 100 Theilen		Berechnet für (C ₈ H ₁₆ NOCl) ₂ +2HCl+PtCl ₄
	I.	II.	
Pt	25·53	25·46	25·39%

Es ist somit und auf Grund folgender Untersuchungen ein Chlorhydrinpiperidin, und zwar in Unterscheidung von anderen Stereoisomeren das (1) Chlorhydrinpiperidin



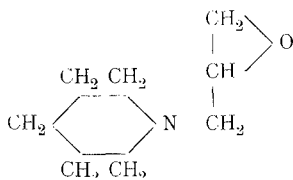
Durch Erwärmung dieser Base in wasserfreier ätherischer Lösung am Rückflusskühler mit gepulvertem Ätznatron durch eine Stunde bildet sich eine neue Base.

Dieselbe siedet unzersetzt bei 198° (uncorrigirt), ist farblos und leichtflüssig und zeigt folgende Zusammensetzung:

0·16115 g Substanz gaben 0·4000 g CO_2 und 0·1578 g H_2O

	In 100 Theilen	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_{15}\text{NO}$
C	67·72	68·08%
H	10·88	10·63

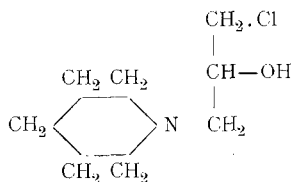
Diese Base entsteht somit aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin analog der Bildung von α -Epichlorhydrin aus den Dichlorhydrinen und ist somit als ein α -Epipiperidinhydrin anzusprechen.



Mit wässriger Salzsäure verbindet sich diese Base schon in der Kälte nach einiger Zeit wieder zu einem Chlorhydrinpiperidin, dieses aber bildet ein Platindoppelsalz, welches in Wasser viel leichter löslich ist, nicht mehr in hochgelben Säulen, sondern in goldgelben Blättchen krystallisirt und besonders durch eine charakteristische Krystallform ausgezeichnet ist.

Es bilden sich nämlich lauter langgestreckte parallele kantige Blättchen, welche einerseits stumpf, anderseits mit einer Spitze, deren Winkel $71\cdot5^{\circ}$ beträgt, enden.

Dieses Platindoppelsalz gehört somit zu einer anderen stereoisomeren Base, die ich als (2) Chlorhydrinpiperidin bezeichne.



Die Analysen dieses Platindoppelsalzes ergaben:

- I. 0·15850 g Substanz gaben 0·04050 g Platin.
 II. 0·06900 g Substanz gaben 0·01760 g Platin.
 III. 0·1707 g Substanz gaben 0·04355 g Platin.

	In 100 Theilen				Berechnet für $(C_8H_{16}NOCl)_2 + 2HCl + PtCl_4$
	I.	II.	III.		25·39
Pt	25·55	25·50	25·51		

Die Platindoppelsalze beider stereoisomerer Formen schmelzen bei schneller Erhitzung unter geringer Zersetzung bei 189°.

Das (1) Chlorhydrinpiperidin zeigt beim Erwärmen in Lösungen ein ganz eigenthümliches Verhalten.

Wird z. B. ihre ätherische Lösung am Wasserbade erwärmt oder längere Zeit stehen gelassen, so scheiden sich nach und nach weisse, cholestearinartige Krystalle, welche in wasserfreiem Äther nicht mehr, in Wasser aber sehr leicht löslich, ja hygroskopisch sind.

Mit wasserfreiem Äther schnell gewaschen und im Vacuum bei 60° getrocknet, schmelzen sie gegen 141° unter Bildung später zu erörternder Ammoniumverbindungen.

Mit wässrigen Ätzalkalien geben sie in der Kälte keine freie Base, haben aber ihrerseits eine schwach alkalische Reaction, sind chlor- und hydroxylhaltig, mit einem Worte sie entsprechen vollständig einer hydroxylirten Chlorammoniumverbindung.

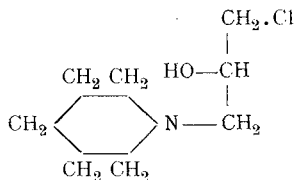
Dieselbe gibt mit Platinchlorid eine gut krystallisirende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Verbindung, welche in Prismen und Rhomben mit charakteristischem flachen Winkel von 77·5° sich ausscheidet.

Ihre Analysen ergaben:

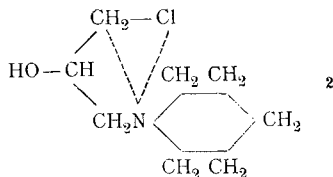
- I. 0·2295 g Substanz gaben 0·06445 g Platin.
 II. 0·14785 g Substanz gaben 0·04150 g Platin.

	In 100 Theilen			Berechnet für $(C_8H_{16}ONCl)_2 + PtCl_4$
	I.	II.		28·07%
Pt	28·08	28·07		

Es hat sich somit aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin ein Piperidiniumhydrinchlorid¹ etwa nach folgender Gleichung gebildet.



verwandelt sich in



Um diese Annahme zu beweisen, mussten vor Allem zwei Sachen dargethan werden: erstens dass das Piperidiniumhydrinchlorid selbst keine di- oder polymere Ammoniumverbindung ist und zweitens, dass sich der Piperidinrest an dem seitlichen und nicht an dem mittleren Kohlenstoffatom angelagert hat.

Es war naheliegend, die erste dieser Fragen auf kryoskopischem Wege zu entscheiden, wobei sich aber ergeben hat, dass die Moleculargrösse des untersuchten Körpers auf diese Weise nicht bestimmt werden kann und dass sich vielmehr bis zu einer gewissen Grenze bei fortgesetztem Zusatz der Substanz die Erstarrungstemperatur der Essigsäure erhöht.³

¹ Das Piperidiniumhydrinchlorid ist, wie aus dem Folgenden erhellt, keine atomistische, sondern nur eine moleculare Ammoniumverbindung, und ich habe diesen Namen gewählt zum Unterschiede von den atomistischen Piperiliumchloriden, die aus dem vorigen entstehen und mit demselben iso- und polymer sind.

² Viel anschaulicher kann man diese Verhältnisse mit Kohlenstoffmodellen darstellen.

³ Nachdem diese Beobachtung auch bei anderen Ammoniumverbindungen gemacht wurde und wahrscheinlich auf der Bildung riesiger Molecularverbindungen beruhend gesetzmässige Verhältnisse vermuthen lässt, so wird sie zum Gegenstande specieller Untersuchungen gemacht werden.

Die Lösung der ersten Frage gelang durch die Untersuchung der Producte, die durch die Einwirkung von wässriger Natronlauge auf das Piperidiniumhydrinchlorid entstehen.

Während nämlich dieser Körper in verdünnter saurer Lösung sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze unveränderlich ist, verändert es sich sowohl durch die Einwirkung von Alkalien, als auch durch Erhitzen für sich.

Im ersten Falle entsteht eine Dioxyäthylenbase, im zweiten bilden sich Chlorpiperiliumhydrine.

Einwirkung wässriger Natronlauge auf das Piperidiniumhydrinchlorid.

Setzt man zu einer wässrigen höchstens 10% Lösung von Piperidiniumhydrinchlorid eine 10% Natronlauge in einer für die Bindung der ganzen Salzsäure nothwendigen Menge zu und erwärmt langsam am Wasserbade, so scheiden sich nach einiger Zeit fettglänzende kleine Blättchen aus, die folgendes Verhalten zeigen.

Sie sind in Wasser beinahe ganz unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin etc. Sie lassen sich aus verdünntem Alkohol oder Ligroin leicht umkrystallisiren, schmelzen bei 109° und sieden in reinem Zustande gegen 350°. Sie bilden nicht hygroskopische Salze und geben ein in nadelförmigen Kryställchen, gewöhnlich aber in dendritischen Formen ausschliessendes, in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz.

I. 0·20230 g Substanz gaben 0·50405 g CO₂ und 0·19485 g H₂O.

II. 0·17315 g Substanz gaben 0·43135 g CO₂ und 0·16430 g H₂O.

	In 100 Theilen		Berechnet für C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₂
	I.	II.	
C.....	67·95	67·94	68·08%
H.....	10·72	10·53	10·63

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

0·27785 g Substanz gaben 0·07875 g Platin.

	In 100 Theilen	Berechnet für $C_{16}H_{30}N_2O_2 + 2HCl + PtCl_4$
Pt	28·34	28·07

Es ist somit ein mit Epipiperidinhydrin isomerer Körper, und es erschien wichtig, vor Allem die Frage über die Moleculargrösse dieses Körpers zu lösen.

Die kryoskopische Untersuchung im Beckmannischen Gefrierapparat nach Raoul ergab:

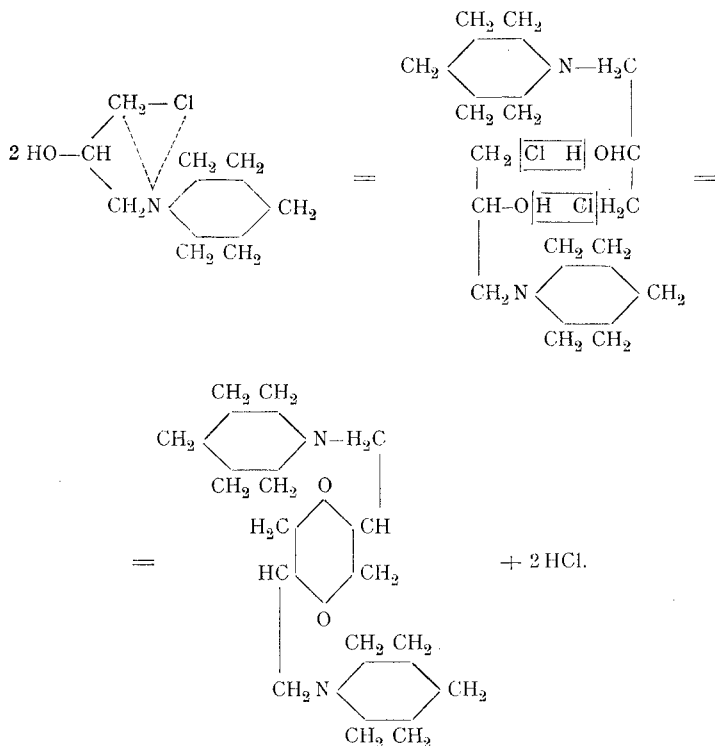
Die Menge der verwendeten Essigsäure = 16·07 g.

- I. 0·1785 g Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·15°.
- II. 0·46695 g Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·405°.
- III. 0·9940 g Substanz erzeugen eine Gefrierpunktserniedrigung um 0·87°.

	Daraus ergibt sich die Moleculargrösse	Berechnet für $C_{16}H_{30}N_2O_2 (C_2H_4O_2)_2$
I	413	402
II	396	
III	400	

Es folgt daraus, dass der neue Körper ein dimeres Epipiperidinhydrin ist, dass er eine bitertiäre Base sein muss, und nachdem dieselbe mit Essigsäureanhydrid unter keinen Umständen eine Acetylverbindung gibt, so wird damit der Beweis geliefert, dass die Verkettung der beiden Epipiperidinhydrine mittelst Sauerstoff nach Abspaltung von 2HCl aus zwei Molekülen Piperidiniumhydrinchlorids geschieht.

Der Process verläuft etwa nach folgender Gleichung:



Dieses neue Diepiperidinhydrin kann man somit auch als eine Dioxyäthylenbase auffassen, da es einen Kohlen-Sauerstoff-Ring, welcher bereits von Wurtz¹ aus Äthylenoxyd durch Einwirkung von Brom um Quecksilber erhalten wurde, enthält. Ich nenne diesen Körper Biolin.

Für die Frage über die Constitution des Piperidiniumhydrinchlorids ergeben sich daraus folgende zwei Schlüsse:

1. kann dasselbe keine dimere Ammoniumverbindung sein;
2. muss es sich unter dem Einflusse von Alkalien und Wärme wieder in eine tertiäre Base dissociiren können, mit einem Worte, das Piperidiniumhydrinchlorid ist eine monomere, innere, moleculare Ammoniumverbindung.

Nach Abscheidung des Di-epipiperidinhydrins bleibt in der wässrigen Lösung eine Reihe von Körpern zurück, welche

¹ Ann. d. Ch., S. 323.

zum Theil chlorhältig, in Wasser leicht, in Äther nicht löslich sind und zweierlei Platinsalze geben. Die einen krystallisiren gut, in Drusen und Pyramiden, die anderen bilden amorphe Niederschläge, beide lösen sich schwer in Wasser.

Die Analysen der Platindoppelsalze ergaben für die ersteren Körper 27·98, für die zweiten 27·97% Platin.

Nachdem sowohl Poly-epipiperidinhydrine, als auch die Piperiliumhydrine in ihren Platindoppelsalzen beinahe dieselbe Platinmenge (28·07%) enthalten, so bilden sie wahrscheinlich den grössten Theil der nach Diepipiperidinhydrin in der alkalischen Lösung zurückbleibenden Körper.

Über die Einwirkung der Wärme auf das Piperidiniumhydrinchlorid.

Wird ein reines, trockenes Piperidiniumhydrinchlorid über den Schmelzpunkt oder seine wässrige Lösung durch einige Zeit auf 100° erhitzt, so kann man in der resultirenden Substanz kein Piperidiniumhydrinchlorid mehr nachweisen.

Es bildet sich ein glasiger, nicht krystallisirender, in Wasser leicht unter Bildung einer dicken Flüssigkeit, in Äther gar nicht löslicher Körper, welcher, an der Luft erwärmt, sich leicht oxydirt und eine gelbliche bis bräunliche Farbe annimmt.

In Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, erweist er sich als in allen Fractionen chlorhältig und spaltet durch Natronlauge keine tertiäre Base ab.

Sein Platindoppelsalz ist schwer löslich, nicht krystallinisch und zeigt folgende Zusammensetzung.

I. 0·22375 g Substanz gaben 0·2265 g CO₂ und 0·0946 g H₂O.

II. 0·07190 g Substanz gaben 0·02010 g Platin.

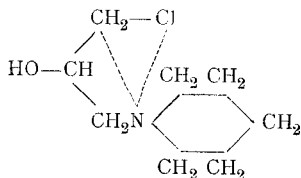
	In 100 Theilen		Berechnet für (C ₈ H ₁₆ NOCl) ₂ PtCl ₄
	I.	II.	
C	27·61	—	27·77%
H	4·69	—	4·63
Pt	—	28·09	28·07

Zum Nachweise der Hydroxylgruppe habe ich eine Acetyl- und eine Benzoesäureesterverbindung dargestellt, deren Platin-doppelsalz folgende Zusammensetzung zeigte:

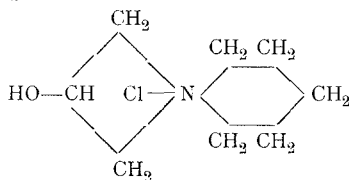
0·2581 g Substanz gaben 0·0564 g Platin.

	In 100 Theilen	Berechnet für (C ₃₀ H ₄₀ N ₂ Cl ₂ O ₄)PtCl ₄
Pt	21·85	21·58

In Anbetracht dessen, dass die neue Verbindung aus dem Piperidiniumhydrinchlorid durch blosses Erwärmen auf 100° in einer wässrigen Lösung entstehen kann, dass sie durch wässrige Ätzalkalien keine tertiäre Base abspaltet, dass sie eine Hydroxylgruppe enthält und dieselbe empirische Formel wie seine Muttersubstanz hat, wird man zu dem Schlusse gedrängt, dass sich durch Erwärmen des Piperidiniumhydrinchlorids diese moleculare Ammoniumverbindung in eine atomistische umwandelt, dass somit ein Chlorpiperiliumhydrin entsteht.



verwandelt sich in



Da aus demselben Grunde wie bei dem Piperidiniumhydrinchlorid die Moleculargrösse des Chlorpiperiliumhydrins nicht bestimmt werden konnte, so kann man die Möglichkeit, dass ausser der monomeren auch polymere Ammoniumverbindungen entstehen, nicht von der Hand weisen.

Alle diese Körper zeichnen sich durch eine ausgesprochene, starke curareartige Wirkung aus.¹

¹ L. Niemiłowicz, diese Sitzungsberichte, Jahrgang 1894.

Die angeführten Constitutionsformeln basiren auf der Annahme, dass der Piperidinrest sich mit dem α -Epichlorhydrin, und zwar an seinem seitlichen, nicht an dem mittleren Kohlenstoffatom verbindet.

Zur Begründung dieser Annahme führe ich Folgendes an:

1. Lässt sich aus dem (1) Chlorhydrinpiperidin die Salzsäure sehr leicht schon in der Kälte und sogar durch Piperidin abspalten.
2. Setzt sich das so gebildete Epipiperidinhydrin wieder sehr leicht mit Salzsäure in das Chlorhydrinpiperidin um.
3. Weist darauf das gefundene Dipiperidinderivat hin.

Über das symmetrische Dipiperidinhydrin.

Wird auf das α -Epichlorhydrin mit einem Überschusse von Piperidin mit oder ohne Zusatz von Natronlauge in wässriger Lösung eingewirkt und das Gemisch durch eine Stunde über dem Wasserbade erhitzt, so kann man der Flüssigkeit mit Äther eine Base entziehen, welche bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar ist und unter 546 *mm* Druck bei 288° unzersetzt siedet.

Die Base krystallisirt schwer und schmilzt bei 11—12°.

Die Analyse der freien Base ergab:

0·19300 *g* Substanz gaben 0·4883 *g* CO₂ und 0·2020 *g* H₂O.

	In 100 Theilen	Berechnet für für C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O
C	69·00	69·02%
H	11·62	11·50

Das Platindoppelsalz dieser Base ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in Pyramiden oder in Blättchen, die häufig gypsähnliche Zwillingskrystalle bilden, und zeigt folgende Zusammensetzung:

I. 0·20055 *g* Substanz gaben 0·0615 *g* Platin.

II. 0·1872 *g* Substanz gaben 0·05725 *g* Platin.

	In 100 Theilen	Berechnet für C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O + 2 HCl + Pt Cl ₄
	I. II.	
Pt	30·60 30·58	30·55

Es ist somit ein Dipiperidinhydrin, und würde sich der Piperidinrest mit Epichlorhydrin an dem mittleren Kohlenstoffatom verbinden, so müsste lediglich ein unsymmetrisches Dipiperidinhydrin entstehen.

Ich habe nun sowohl aus dem symmetrischen, als auch aus dem unsymmetrischen Dichlorhydrin Dipiperidinderivate dargestellt in der Vermuthung, dass aus dem letzteren wenigstens theilweise ein unsymmetrisches Biderivat entstehen wird.

Es wurden zu diesem Zwecke Dichlorhydrine mit Piperidin und Natronlauge (1 : 2 : 2) in Wasser am Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct untersucht.

Es ergab sich, dass dabei immer dasselbe Dipiperidinhydrin gebildet wird, und zwar sowohl in Bezug auf die Siedetemperatur und Krystallform, als auch auf die Zusammensetzung.

Die Analysen der Platindoppelsalze dieser Dipiperidinhydrine ergaben:

I. 0·15875 g Substanz gaben 0·04820 g Platin.

II. 0·05573 g Substanz gaben 0·0170 g Platin.

In 100 Theilen	Berechnet für
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> I. II. </div>	$C_{13}H_{26}N_2O + 2HCl + PtCl_4$
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> Pt 30·35 30·50 </div>	<div style="border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; padding: 2px 0;"> 30·55% </div>

Es ist selbstverständlich, dass man unter diesen Umständen in dem gefundenen Körper kein unsymmetrisches Dipiperidinhydrin vermuthen kann.

Dementsprechend zeigt auch diese Base im polarisirten Licht absolut keine Drehung, was bei einem asymmetrischen Dipiperidinhydrin zu erwarten wäre.

Die Einwirkung des Piperidins auf α -Epichlorhydrin in wasserfreiem Äther.

Werden äquivalente Mengen Piperidins und α -Epichlorhydrins in der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Äthers gelöst, zusammengegossen und dann in engen Gefässen gut verschlossen stehen gelassen, so bilden sich nach einigen Stunden schon in der Zimmertemperatur weisse, nadelförmige

Krystalle. Dieselben sind wenig hygroskopisch, schmelzen schnell erhitzt bei 237° , sublimieren bei circa 200° und geben ein leicht lösliches, nadelförmig krystallisirendes Platindoppelsalz.

Die Analyse der ersten, resublimirten Fällung ergab:

0·1421 g Substanz gaben 0·2574 g CO_2 und 0·12335 g H_2O .

	In 100 Theilen	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl}$
C	49·40	49·39 ⁰ / ₀
H	9·64	9·88

Der zuerst ausfallende Körper ist somit das salzsaure Piperidin. Wird die ätherische Mutterlauge unter Vermeidung jeglicher Feuchtigkeit abgegossen und wieder stehen gelassen, so schießen cholestearinförmige Krystalle des Piperidiniumhydrinchlorids aus, welche sich monatelang fortbilden können und zum Schlusse mit einer, ein beinahe unlösliches Platindoppelsalz liefernden Ammoniumverbindung verunreinigt sind.

In der letzten Mutterlauge bleiben dann das α -Epipiperidinhydrin, symmetrisches Dipiperidinhydrin und das überschüssige α -Epichlorhydrin.

Die Reaction verläuft somit folgendermassen:

Zuerst bildet sich das (1) Chlorhydrinpiperidin und verbindet sich, solange noch ein unverbundenes Piperidin in der Lösung vorhanden ist, mit dieser Base in das α -Epipiperidinhydrin und das salzsaure Piperidin. Dieses scheidet sich ab und bildet die erste Fällung. Der Rest des noch nicht gebundenen Piperidins wirkt auf das soeben gebildete α -Epipiperidinhydrin und verbindet sich zum symmetrischen Dipiperidinhydrin, welches in der Lösung bleibt. Nun bildet sich nach und nach aus dem unveränderten (1) Chlorhydrinpiperidin das Piperidiniumhydrinchlorid und fällt krystallinisch und so lange rein aus, bis infolge Concentration der Lösung durch theilweise Ätherverdampfung und infolge steigender Alkalescenz der Mutterlauge durch das gebildete Dipiperidinhydrin quaternäre Verbindungen zu entstehen beginnen.

Das ist wohl auch die bequemste Methode zur Darstellung des reinen Piperidiniumhydrinchlorids. Die ersten Kristallisationen werden als unrein entfernt, die weiteren aufgehoben, bis sich quaternäre Basen zu bilden anfangen. Um das letztere zu beschränken, setzt man zu den letzten Mutterlaugen etwas wasserfreien Äther zu.

Reiner erhält man den Körper, wenn man nach der eingangs erwähnten Methode das (1) Chlorhydrinpiperidin mit Äther abscheidet, die ätherische Lösung über frisch geglühtem kohlensaurem Kali trocknet und durch Stehenlassen an einem warmen Orte die Abscheidung des Piperidiniumhydrinchlorids veranlasst.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Es wurde der Einwirkungsprocess des Piperidins auf das α -Epichlorhydrin sowohl in wässriger, als auch in wasserfreier ätherischer Lösung aufgeklärt.

2. Dabei entsteht zuerst das (1) Chlorhydrinpiperidin, welches mit Ätzalkalien in wasserfreier ätherischer Lösung sich in ein α -Epipiperidinhydrin verwandelt.

3. Aus dem letzteren bildet sich durch wässrige Salzsäure ein stereoisomeres (2) Chlorhydrinpiperidin.

4. Nach längerem Stehen oder bei leichter Erwärmung in Lösungen lagert sich das Chlorhydrinpiperidin in eine innere, moleculare Ammoniumverbindung, das Piperidiniumhydrinchlorid um.

5. Aus dem letzteren wurde durch Ätznatron in wässriger Lösung eine Dioxyäthylenbase, und zwar das Biolin dargestellt.

6. Durch Erwärmung des Piperidiniumhydrinchlorids für sich entstehen quaternäre Basen: die Chlorpiperiliumhydrine.

7. Durch überschüssiges Piperidin entsteht aus dem α -Epichlorhydrin das symmetrische Dipiperidinhydrin.

8. Dieselbe Base entsteht sowohl aus dem symmetrischen, als auch aus dem asymmetrischen Dichlorhydrin.
