

Die Ausbeute an diesen Spaltungsproducten ist indessen sehr unbefriedigend, da nur circa 10 pCt. der Base in diesem Sinne zerlegt werden, während der grösste Theil verharzt. Die besten Resultate erhielten wir noch bei 24-stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Beim Erhitzen im Rohr auf höhere Temperaturen wird die Ausbeute nicht verbessert. Die Verarbeitung der Reactionsmasse geschah genau nach dem von Knorr für die Spaltung von  $\alpha$ -Methylmorphimethin benutzten Verfahren.

Als basisches Spaltungsproduct isolirten wir das *Aethanoldimethylamin*, das in Form des charakteristischen Aurats (Schmp. 197 $^{\circ}$ ) zur Analyse kam.

0.2106 g Sbst.: 0.0977 g Au.

$C_4H_{11}NO \cdot HAuCl_4$ . Ber. Au 45.92. Gef. Au 46.39.

Das stickstoffreie Spaltungsproduct, das durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung mit verdünnter Soda und verdünnter Schwefelsäure gereinigt und dann aus Alkohol mehrfach umkristallisiert wurde, erwies sich nach dem Ergebniss der Analyse als

*Methyl-diacetyl-trioxyphenanthren.*

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in flimmernden Nadelchen; ihr Schmelzpunkt bleibt nach dreimaligem Umkristallisiren aus Alkohol constant bei 201 $^{\circ}$ . (Das isomere 3-Methyl-4,6-diacetyltrioxyphenanthren aus Codeïnon schmilzt bei 162—163 $^{\circ}$ .)

0.1288 g Sbst.: 0.3244 g  $CO_2$ , 0.0546 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{16}O_3$ . Ber. C 70.37, H 4.95.  
Gef. » 70.45, » 4.76.

Die Untersuchung des Oxycodeïns und seiner Spaltungsproducte wird fortgesetzt.

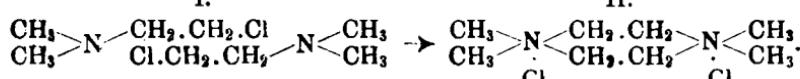
**216. Ludwig Knorr und Paul Roth: Synthese und Abbau eines dem Dimethyl-piperazin-dichlormethylat kernhomologen Achtringes**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. März 1906.)

Vor einiger Zeit zeigte Knorr<sup>1)</sup>, dass das  $\beta$ -Chloräthyldimethylamin (I), ein bei ca. 110 $^{\circ}$  siedendes, basisches Oel, sich beim Aufbewahren zu Dimethylpiperazindichlormethylat (II) polymerisiert.

I.

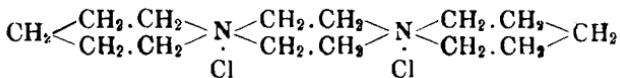


II.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3507 [1904].

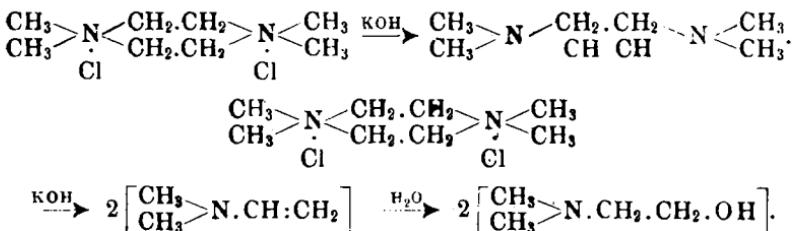
Diese Umwandlung giebt sich bereits nach einigen Stunden durch eine Trübung des Oeles zu erkennen, sie ist vollendet, wenn das Oel nach längerer Zeit vollkommen zu einer harten, weissen Salzmasse von neutraler Reaction erstarrt ist. — Die gleiche Umwandlung der Base in das quartäre<sup>1)</sup> Piperazinderivat vollzieht sich auch in wässriger Lösung und verläuft dann schneller als bei der freien Base, sodass die alkalisch reagirende Lösung im Verlauf einiger Stunden neutral wird.

Die gleiche Umwandlung in ein quartäres Piperazinderivat



erleidet auch das Chloräthylpiperidin beim Kochen in alkoholischer Lösung, wie wir vor kurzem zeigen konnten<sup>2)</sup>.

Dass diese Polymerisationsprodukte quartäre Piperazinabkömmlinge sind, wurde in beiden Fällen durch die Zerlegung der Salze mit kochender Natronlauge bewiesen. — Das Dimethylpiperazindichlor-methylat zerfällt dabei in Acetylen, Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin, eine Aufspaltung, die Knorr in folgender Weise interpretirt hat:



In analoger Weise konnte das quartäre Piperazinderivat, welches durch Polymerisation des Chloräthylpiperidins erhalten worden war, durch Kochen mit starker Kalilauge in Acetylen, Aethylendipiperidin und Oxäthylpiperidin gespalten werden.

Es schien uns interessant, mit dem Verhalten dieser  $\beta$ -chlor-substituirten tertiären Basen das Verhalten der analogen  $\gamma$ -chlor-substituirten Basen zu vergleichen.

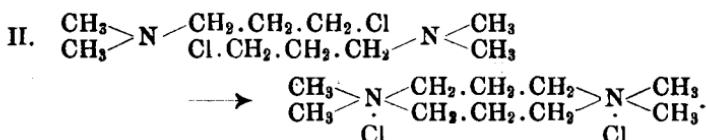
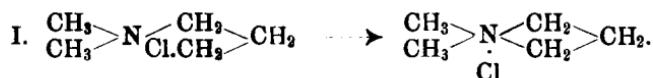
Es ergab sich, dass das  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamin relativ beständig ist. Die destillirte ölige Base bleibt wochenlang klar, ehe eine Trübung die Bildung von quartärem Salz erkennen lässt. Nach monatelangem Aufbewahren aber ist auch das  $\gamma$ -Chlorpropyldimethyl-

<sup>1)</sup> Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson (2. Auflage), I. Bd., I. Th., 1. Abtheil., S. 375 Ann. 3.

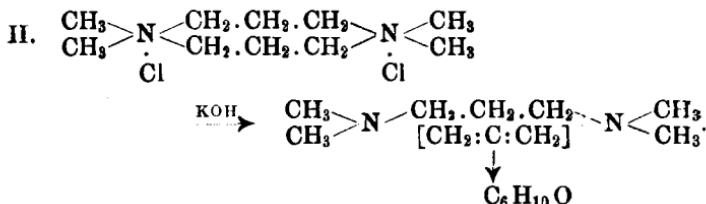
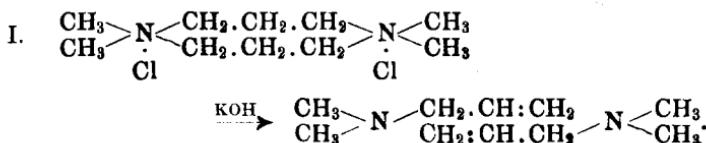
<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 3136 [1905].

amin schliesslich in eine harte Krystallmasse eines quartären Salzes verwandelt. — Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch in den Lösungen der Base. In verdünnter, wässriger Lösung ist bei Zimmer-temperatur die Polymerisation etwa nach einem Monat vollendet. — Bei 100° vollzieht sie sich im Laufe eines Tages. Bei 150° erwies sie sich nach 15 Stunden bereits als vollendet.

Die Umwandlung des  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamins in ein quartäres Salz kann in zweierlei Weise vor sich gehen. Entweder unter Bildung eines 4-gliedrigen oder eines 8-gliedrigen Ringes im Sinne der Formulirungen I oder II.



Die nähere Untersuchung des quartären Salzes zeigte, dass dieses als das Dichlormethylat des Dimethyl-bistrimethylendiimins aufgefasst werden muss, also ein quartäres Derivat des von Howard und Marckwald<sup>1)</sup> beschriebenen 8-gliedrigen cyclischen Bistrimethylendiimins ist. Der Beweis für diese Auffassung konnte auch in diesem Falle durch die Aufspaltung des quartären Verbindung mit kochender Kalilauge sicher erbracht werden. Der Zerfall des Salzes erfolgt bei dieser Spaltung im Sinne der folgenden Formulirungen.



Als Spaltungsproducte wurden Allyldimethylamin, Tetramethyltrimethylendiamin und eine stickstofffreie, ätherartige Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  erhalten. Diese sauerstoffhaltige Sub-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2039 [1899].

stanz, welche bei ca.  $130-135^{\circ}$  siedet, muss offenbar aus primär gebildetem *s*-Allylen,



durch Aufnahme von Wasser im Sinne der Gleichung



hervorgegangen sein. Da diese Substanz verschieden ist von dem erheblich niedriger siedenden Allyläther, so dürfte sie als Isoallyläther,



aufzufassen sein. Das Studium dieser Verbindung wird fortgesetzt.

Die Aufspaltung des 8-gliedrigen Dimethyltrimethyleniminringes erfolgt also in ähnlicher Weise, wie die oben geschilderte Zerlegung des Piperazinringes. Bei dieser hat Knorr die Bildung von unbeständigem Vinyldimethylamin als primäres Spaltungsproduct angenommen<sup>1)</sup>, an dessen Stelle Oxäthyldimethylamin erhalten wird. Diese Annahme wird in willkommener Weise gestützt durch unsere Beobachtung, dass bei der im ganzen analog verlaufenden Spaltung des quartären 8-Ringes das beständige Allyldimethylamin als Spaltungsproduct auftritt.

### Experimenteller Theil.

#### $\gamma$ -Chlorpropyl-dimethylamin.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des  $\gamma$ -Chlorpropyl-dimethylamins diente der von Lohmann<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Phenol-natrium auf Trimethylenbromid dargestellte

$\gamma$ -Brompropyl-phenyl-äther, Br.  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Durch Erhitzen mit Dimethylaminlösung wurde der  $\gamma$ -Brompropyl-phenyläther in

$\gamma$ -Dimethylaminopropyl-phenyl-äther,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

übergeführt.

11 g des rohen  $\gamma$ -Brompropylphenyläthers ( $1/20$  Mol) und 13.5 g 33-prozentige Dimethylaminlösung ( $1/10$  Mol) wurden mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt und 4 Stunden im Rohr auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Der mit Salzsäure angesäuerte Rohrinhalt wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Äsäthern vom Alkohol und Trimethylenglykoldiphenyläther befreit. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich in guter Ausbeute der Dimethylaminopropylphenyläther als ölige Base ab, die, mit Äther gesammelt und mit Aetzkali getrocknet, unter 756 mm Druck constant bei  $249-250^{\circ}$  (F. g. i. D.) überging.

<sup>1)</sup> Man vergleiche die Formelbilder auf Seite 1421 dieser Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2631 [1891].

0.1434 g Sbst.: 0.3869 g CO<sub>2</sub>, 0.1231 g H<sub>2</sub>O. — 0.1447 g Sbst.: 9.6 ccm N (8 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>, 757 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. C 73.74, H 9.50, N 7.82.  
Gef. » 73.58, » 9.60, » 8.01.

Die Base ist ein klares, wasserhelles Oel von schwach ammoniakalischen Geruch. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Wasser.

Das *Pikrat* des Dimethylaminopropylphenyläthers ist in kaltem Wasser recht schwer löslich und krystallisiert in rhombischen Nadeln und Blättchen vom Schmp. 118—119<sup>0</sup>.

0.1872 g Sbst.: 20.8 ccm N (5<sup>0</sup>, 757 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 13.72. Gef. N 13.65.

Durch Erhitzen mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure während 5 Stunden auf 170—180<sup>0</sup> wurde der Dimethylaminopropylphenyläther in Phenol und salzaures  $\gamma$ -Chlorpropyl-dimethylamin zerlegt. Durch Eindampfen des Rohrinhaltes wurde das Phenol verjagt, und es hinterblieb das salzaure Chlorpropyl-dimethylamin in Form eines beim Abkübeln erstarrenden, hygroskopischen Syrups. Das schlecht krystallisirende Salz wurde in Form des Chloraurats und Pikrats analysirt.

Das *Chlorurat* des  $\gamma$ -Chlorpropyl-dimethylamins ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiert in monoklinen Blättchen, die bei 150<sup>0</sup> ohne Zersetzung schmelzen.

0.1778 g Sbst.: 0.0861 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 0.1472 g Sbst.: 0.0632 g Au.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NCl.HAuCl<sub>4</sub>. Ber. C 13.00, H 2.60, Au 42.71.

Gef. » 13.20, » 2.71, » 42.94.

Das *Pikrat* scheidet sich aus Wasser oder aus 90-prozentigem Alkohol in monoklinen Säulen vom Schmp. 110<sup>0</sup> ab.

0.3015 g Sbst.: 39.4 ccm N (9<sup>0</sup>, 756 mm). — 0.2061 g Sbst.: 0.0829 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NCl.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 15.98, Cl 10.13.  
Gef. » 15.74, » 9.95.

Die Menge des erhaltenen salzauren  $\gamma$ -Chlorpropyl-dimethylamins betrug  $\frac{1}{3}$  der Gewichtsmenge des angewandten Trimethylenbromids, was einer Ausbeute von ca. 50 pCt. der Theorie entspricht.

Das aus dem Salz abgeschiedene

$\gamma$ -Chlorpropyl-dimethylamin<sup>1)</sup>

wurde als fast farbloses, stark ammoniakalisch riechendes Oel erhalten, das bei 134—135<sup>0</sup> und 765 mm Druck (F. g. i. D.) destillirte. Die

<sup>1)</sup> Das salzaure Salz des  $\gamma$ -Chlorpropyl-dimethylamins enthält eine Verunreinigung, welche eine Rothfärbung beim Zusatz von Natronlauge verursacht. Dieser Farbstoff wurde nicht näher untersucht.

Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether, mässig löslich in Wasser (ca. 1 : 12).

0.1390 g Sbst.: 0.2520 g CO<sub>2</sub>, 0.1264 g H<sub>2</sub>O. — 0.2932 g Sbst.: 27.5 ccm N (10<sup>1/2</sup>°, 765 mm). — 0.1589 g Sbst.: 0.1868 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NCl. Ber. C 49.38, H 9.88, N 11.52, Cl 29.22.  
Gef. • 49.45, » 10.16, » 11.37, » 29.07.

Das Chloratom im  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamin lässt sich ebenso, wie das im  $\beta$ -Chloräthyldimethylamin, durch andere Reste substituieren. So z. B. konnte durch Erhitzen des  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamins mit Natriumäthylatlösung auf 150° leicht der

*$\gamma$ -Dimethylaminopropyl-äthyl-äther*

in einer Ausbeute von 75 pCt. der Theorie gewonnen werden. Dieser basische Aether wurde als klares, wasserhelles, ammoniakalisch riechendes Oel vom Sdp. 144° bei 749 mm Druck (F. g. i. D.) erhalten. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

0.2326 g Sbst.: 0.5451 g CO<sub>2</sub>, 0.2724 g H<sub>2</sub>O. — 0.1679 g Sbst.: 15.6 ccm N (12°, 750 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. C 64.02, H 12.96, N 10.67.  
Gef. » 63.91, » 13.10, » 10.98.

Das *Chloraurat* des Aethers ist in heissem Wasser leicht löslich und kry-stallisiert in rhombischen Nadeln und Blättchen vom Schmp. 70—71°.

0.1558 g Sbst.: 0.0649 g Au.

C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO.HAuCl<sub>4</sub>. Ber. Au 41.85. Gef. Au 41.56.

**Polymerisation des  $\gamma$ -Chlorpropyl-dimethylamins  
zum Dichlormethylat des Dimethyl-bistrimethylendiimins.**

Das destillirte  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamin bleibt wochenlang klar, ehe eine Trübung den Beginn der Polymerisation erkennen lässt. Nach 5 Monaten indessen erwies sich eine in Glas eingeschmolzene Probe des Oeles als vollkommen in das feste Polymerisationsproduct verwandelt. Bei höherer Temperatur erfolgt die Umwandlung selbstverständlich schneller, z. B. trübt sich die Base beim Kochen unter Abcheidung des quartären Polymerisationsproducts.

In den Lösungen der Base lässt sich der Verlauf der Polymerisation sehr leicht durch Titration aliquoter Theile verfolgen.

Von einer frisch bereiteten, wässrigen Lösung des  $\gamma$ -Chlorpropyldimethylamins erforderten 5 ccm anfänglich 7.8 ccm 1/10-n. Salzsäure zur Neutralisation. Die Abnahme der Alkalinität bei Zimmertemperatur mit der zunehmenden Polymerisation ist ersichtlich aus der folgenden kleinen Tabelle.

## Je 5 ccm erforderten zur Neutralisation

direct titrirt . . .	7.8 ccm	nach 5 Tagen . . .	2.9 ccm
nach 4 Stunden . . .	7.4 »	» 10 » . . .	1.2 »
» 20 » . . .	6.6 »	» 24 » . . .	0.6 »
» 2 Tagen . . .	5.2 »	» 48 » . . .	0.6 »
» 3 » . . .	4.3 »	» 120 » . . .	0.4 » <sup>1)</sup>

Bei höherer Temperatur wird die Polymerisation der Base in wässriger Lösung erheblich beschleunigt.

Eine Probe der zu obigem Versuch benutzten, frisch bereiteten, wässrigen Lösung wurde 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. 5 ccm der Lösung erforderten dann 0.5 ccm  $1/10\text{-}n$ . Salzsäure. Eine andere Probe jener Lösung wurde 15 Stunden auf  $150^0$  erhitzt. Nach dieser Zeit war die Polymerisation beendet, denn 5 ccm erforderten nur 0.4 ccm  $1/10\text{-}n$ . Salzsäure.

Das Polymerisationsprodukt hinterblieb beim Eindampfen der wässrigen Lösungen als eine weiße, hygrokopische, in Wasser leicht, in Alkohol unlösliche Substanz, welche die Eigenschaften eines quartären Salzes zeigte. Es wird aus wässriger Lösung durch Alkali gefällt.

Wir analysirten das hygrokopische Salz in Form des Chloraurats und Chloroplatinats. Diese Salze sind in Wasser unlöslich.

Das *Chloraurat* schmilzt bei  $247-248^0$  unter Zersetzung.

0.1611 g Sbst.: 0.0833 g  $\text{CO}_2$ , 0.0436 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1748 g Sbst.: 0.0809 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Ber. C 14.11, H 2.82, Au 46.38.

Gef. » 14.11, » 3.03, » 46.28.

Das *Chloroplatinat* zersetzt sich unter vorheriger Schwärzung stürmisch bei  $275-276^0$ .

0.2745 g Sbst.: 0.0915 g Pt.

$(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 33.66. Gef. Pt 33.33.

*Zerlegung des quartären Salzes durch Kochen mit starker Kalilauge.*

24.2 g ( $1/10$  Mol) bei  $150^0$  getrockneten Salzes wurden mit der doppelten Menge Kalilauge (1:1) erhitzt. Es destillirte mit den Wasserdämpfen ein Öl über. Eine Gasentwicklung konnte nicht beobachtet werden.

Das Destillat wurde mit  $1/1\text{-}n$ . Salzsäure neutralisiert und gebrauchte 90 pCt. der von der Theorie geforderten Menge Säure. Auf dem angesäuerten Destillate schwamm ein neutrales Öl, das abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Es siedete von  $125-180^0$  und

<sup>1)</sup> Wie dieser Versuch zeigt, verschwindet die alkalische Reaction bei der Umwandlung des  $\gamma$ -Chlorpropylidimethylamins nicht völlig. Wir müssen es dahingestellt sein lassen, ob dies durch eine geringfügige Verunreinigung der Base bedingt ist.

ergab eine Hauptfraction von 130—135°, deren Analyse auf die Formel  $C_8H_{10}O$  hinweist.

0.1031 g Sbst.: 0.2764 g  $CO_2$ , 0.0947 g  $H_2O$ .

$C_8H_{10}O$ . Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. • 73.12, • 10.27.

Dieses stickstofffreie Spaltungsproduct entfärbt Kaliumpermanganat in saurer wie alkalischer Lösung, ebenso Bromwasser und Brom in Chloroform. Es reagirt nicht mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Kupferchlorür.

Die Substanz ist offenbar ein ungesättigter Aether. Wie in der Einleitung (S. 1422—23) bereits erwähnt ist, dürfte sie durch Wasseranlagerung an primär gebildetes *s*-Allylen entstanden sein und den noch unbekannten

Isoallyläther,  $CH_2:C(CH_3).O.C(CH_3):CH_2$ , darstellen.

Von dem gewöhnlichen Allyläther<sup>1)</sup> ist die Substanz sicher verschieden.

Besonders auffällig ist die relative Beständigkeit dieses Aethers gegen Säuren im Hinblick auf die leichte Spaltbarkeit der ungesättigten Aether vom Typus des Vinyläthyläthers<sup>2)</sup>.

Die basischen Spaltungsproducte wurden in der gebräuchlichen Weise aus dem Destillate isolirt und durch fractionirte Destillation getrennt. Neben einer sehr flüchtigen Base, die wir als Dimethylamin ansprechen, erhielten wir zu etwa gleichen Theilen zwei Fractionen, welche von 60—70° und von 144—149° übergingen. Die niedrig siedende Base erwies sich als

#### *Allyl-dimethylamin.*

Ueber das Pikrat gereinigt, zeigte die Base den scharfen Sdp. 64° bei 743 mm Druck (F. g. i. D.). Sie besitzt stark ammoniakalischen Geruch und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

0.1474 g Sbst.: 0.3801 g  $CO_2$ , 0.1714 g  $H_2O$ . — 0.0907 g Sbst.: 13.0 ccm N (12°, 742 mm).

$C_5H_{11}N$ . Ber. C 70.59, H 12.94, N 16.47.

Gef. • 70.33, • 13.01, • 16.76.

Zum Vergleich stellten wir die Base durch mehrstündigtes Erhitzen von Allyljodid mit 33-proc. alkoholischer Dimethylaminlösung

<sup>1)</sup> Für diesen sind von verschiedenen Forschern die folgenden Siedepunkte angegeben: 82° (Cahours und Hofmann, Ann. d. Chem. 100, 356); 85—87° (Berthelot und Luca, Ann. d. Chem. 100, 360); 94.3° (Zander, Ann. d. Chem. 214, 148).

<sup>2)</sup> Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung von Knorr und Hörllein »Ueberführung des Thebains in Codeinon und Codein«. Anm. 2 S. 1410.

auf 150° dar. Durch Kochen über Baryumoxyd getrocknet, zeigte dieses Vergleichspräparat den Sdp. 64—66° bei 753 mm Druck (F. g. i. D.).

0.1107 g Sbst.: 0.2859 g CO<sub>2</sub>, 0.1280 g H<sub>2</sub>O. — 0.1706 g Sbst.: 22.5 ccm N (5.5°, 761 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 70.59, H 12.94, N 16.47.  
Gef. » 70.44, » 12.94, » 16.12.

Die Pikrate, welche aus beiden Präparaten dargestellt wurden, krystallisirten in monoklinen Tafeln vom Schmp. 95°. Sie lösen sich bei Zimmertemperatur in ca. 110 Theilen Wasser, in kochendem Wasser sehr viel leichter.

*Pikrat des bei der Spaltung erhaltenen Allyldimethylamins.*

0.2378 g Sbst.: 36.4 ccm N (12°, 743 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 17.83. Gef. N 17.92.

*Pikrat aus dem Vergleichspräparate.*

0.1586 g Sbst.: 23.2 ccm N (8°, 758 mm.)

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 17.83. Gef. N 17.72.

Die hochsiedende Base, welche von 144—149° überging, erwies sich als

*Tetramethyl-trimethylendiamin.*

Sie besitzt stark ammoniakalischen Geruch, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

0.1773 g Sbst.: 0.4167 g CO<sub>2</sub>, 0.2221 g H<sub>2</sub>O. — 0.1562 g Sbst.: 28.1 ccm N (13°, 748 mm). — 0.1438 g Sbst.: 26.1 ccm N (14°, 749 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.52, H 13.83, N 21.50.  
Gef. » 64.10, » 14.01, • 21.14, 21.28.

*Pikrat des Tetramethyl-trimethylendiamins.* Kleine, rhombische Säulen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (1:1000), schmilzt bei 205° (unter Sintern).

0.2193 g Sbst.: 35.5 ccm N (12°, 746 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 19.04. Gef. N 19.03.

*Chloroplatinat des Tetramethyl-trimethylendiamins.* Krystallisiert aus 50-prozentigem Alkohol in derben, rhombischen Säulen. Zersetzungspunkt 246—247°.

0.2623 g Sbst.: 0.0947 g Pt.

C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 36.09. Gef. Pt 36.10.

Zum Vergleich wurde die Base auch durch mehrstündiges Erhitzen von Trimethylenbromid mit alkoholischem Dimethylamin auf 150° dargestellt. Sdp. 143—147° bei 755 mm Druck (F. g. i. D.). Der von 145—146° übergehende Anteil wurde analysirt.

0.1225 g Sbst.: 0.2885 g CO<sub>2</sub>, 0.1530 g H<sub>2</sub>O. — 0.1334 g Sbst.: 24 ccm N (7°, 756 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.52, H 13.83, N 21.50.

Gef. \* 64.19, » 13.97, » 21.88.

Zur weiteren Identificirung wurde schliesslich auch das *Pikrat* dieser Base dargestellt. Kleine, rhombische, in Wasser schwer lösliche Säulen vom Schmp. 205°.

0.1435 g Sbst.: 22.5 ccm N (7°, 756 mm).

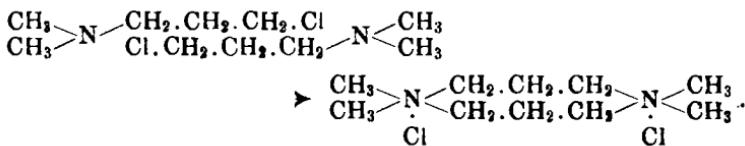
C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 19.04. Gef. N 19.01.

**217. Heinrich Hörlein und Rudolf Kneisel:  
Polymerisation des  $\gamma$ -Chlorpropyl-piperidins zu einem Achtring..**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena].

(Eingegangen am 26. März 1906)

In der vorhergehenden Mittheilung berichten L. Knorr und P. Roth über das Polymerisationsproduct des  $\gamma$ -Chlorpropylidimethylamins. Nach ihren Versuchen ist dasselbe als Derivat eines Acht-ringes aufzufassen:



Ausser dem  $\gamma$ -Chlorpropylidimethylamin sind noch 4 andere  $\gamma$ -halogenierte Amine in der Literatur beschrieben, nämlich das  $\gamma$ -Brom-propylamin<sup>1</sup>), das  $\gamma$ -Chlorbutylamin<sup>2</sup>), ein  $\gamma$ -Chlor- und  $\gamma$ -Brom-Hexyl-amin<sup>3</sup>), sowie endlich das  $\gamma$ -Brompropylpiperidin<sup>4</sup>). Bei der ersten und der letzten dieser 4 Basen sind auch die intramolekularen Umwande-lungsproducte studirt worden.

Aus dem  $\gamma$ -Brompropylamin erhielt Gabriel<sup>5</sup>) beim Destilliren mit Alkali das Trimethylenimin neben einer polymeren Base C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, deren Constitution bis jetzt noch nicht aufgeklärt ist. Nach Gabriel<sup>6</sup>) ist diese Base primär, nach Howard und Marckwald<sup>7</sup>) ist sie nicht

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte 21, 2676 [1888].

<sup>2)</sup> Bookman, diese Berichte 28, 3119 [1895]; Luchmann, diese Berichte 29, 1427 [1896].

<sup>3)</sup> Kahan, diese Berichte 30, 1318 [1897].

<sup>4)</sup> Gabriel und Stelzner, diese Berichte 29, 2384 [1896].

<sup>5)</sup> und <sup>6)</sup> Gabriel, diese Berichte 21, 2676, 2679 [1888].

<sup>7)</sup> Howard und Marckwald, diese Berichte 32, 2034 [1899].