

0.2005 g Sbst.: 0.1438 g AgCl.

C_9H_9OClS . Ber. Cl 17.7. Gef. Cl 17.7.

Gegen Aluminiumchlorid verhielt sich dieser Ester ähnlich wie die oben erwähnten Äther: unter milden Bedingungen, z. B. bei der Digestion in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff, wurde er nicht verändert, beim Erhitzen auf höhere Temperatur ohne Lösungsmittel dagegen gänzlich zersetzt. Die Bildung von Methyloxythionaphthen konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, obwohl dieser Körper leicht zu isolieren und durch seine Überführbarkeit in den methylierten Thioindigo noch leichter zu erkennen ist.

p-Thiokresol-acetylexer. Zur Darstellung von *o*-Aceto-*p*-thiokresol behandelte man ein Gemisch von Thiokresol, Acetylchlorid, Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff genau nach der Vorschrift des D. R.-P. Nr. 202632. Es wurde nur freies *p*-Thiokresol zurückerhalten.

Bei einem zweiten Versuch wurde nach beendeter Umsetzung das Reaktionsgemisch nicht mit Salzsäure gekocht, sondern nur in der Kälte damit behandelt und dann mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das unter 14 mm Druck bei 121° farblos überging.

Der Körper erwies sich als das Acetat des Thiokresols; in den Kern war keine Acetylgruppe eingetreten.

0.1863 g Sbst.: 0.2592 g $BaSO_4$.

$C_9H_{10}OS$. Ber. S 19.3. Gef. S 19.1.

Wird die Substanz mit verdünnter Salzsäure unter Rückfluß gekocht, so beginnen alsbald sich weiße Krystalle von *p*-Thiokresol im Kühler anzusetzen, und in verhältnismäßig kurzer Zeit ist die Verseifung vollendet.

Greifswald, Chemisches Institut.

78. August Albert: Zur Kenntnis der bicyclischen Quartärbasen.

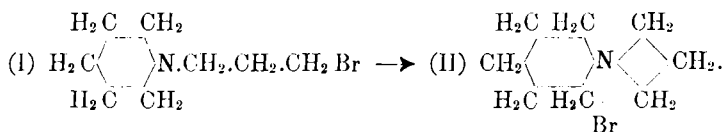
[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1909.)

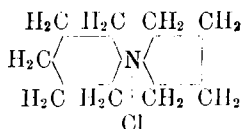
Im Jahre 1896 haben Gabriel und Stelzner¹⁾ aus Piperidin und γ -Chlorpropylphenyläther das Phenoxypropyl-piperidin dargestellt und es durch Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von Phenol in das Bromhydrat des *N*- γ -Brompropyl-piperidins übergeführt. Aus diesem Salz wurde mit Kali das Brompropyl-piperidin (I) abgeschie-

¹⁾ Diese Berichte **29**, 2388 [1896]; s. auch S. Gabriel und J. Colman, ebenda **39**, 2875 [1906].

den. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad lagerte sich diese ölige, ätherlösliche Base in ein festes, krystallinisches, ätherunlösliches Produkt um, welches als das Bromid einer quartären Base, d. i. Trimethylen-piperyliumbromid (II) erkannt wurde:

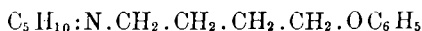


Meine Versuche beschäftigen sich mit dem nächsthöheren Ringhomologen, dem Tetramethylen-piperyliumchlorid (= Piperidylpyrrolidiniumchlorid = Pyrrolidylpiperidiniumchlorid)

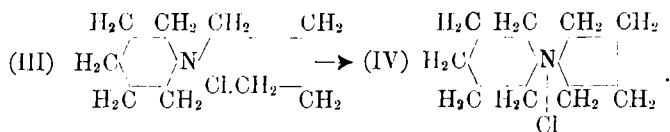


Als Ausgangsmaterial diene mir zunächst das von Gabriel dargestellte Phenoxybutylamin¹⁾, aus dem ich über den Phenoxybutylalkohol den δ -Chlorbutyl-phenyläther gewann. Später bereitete ich dieselbe Chlorverbindung bequemer nach v. Braun aus dem Benzoylphenoxy-butylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$.

Das aus Piperidin und δ -Chlorbutylphenyläther erhaltene δ -Phenoxybutyl-piperidin,



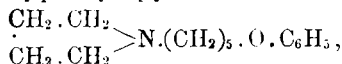
ging mit Salzsäure unter Abspaltung von Phenol in das δ -Chlorbutyl-piperidin (III) über, und dieses lagerte sich wie sein nächstniederes Homologe, das Trimethylenpiperyliumchlorid, in das Chlorid einer quartären Base (IV) um:



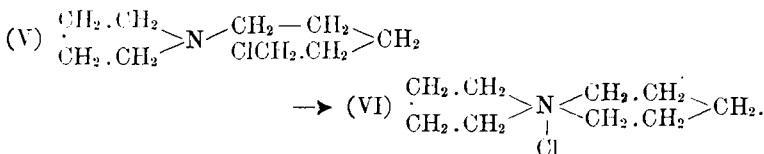
Während bei der beschriebenen Synthese des bicyclischen Gebildes der Sechsering von vornherein gegeben ist, und der Fünfring erst im Verlauf der Reaktion geschlossen wird, ist bei der folgenden Synthese das Umgekehrte der Fall, d. h. es schließt sich an das a priori vorhandene pentacyclische Pyrrolidin der Piperidinring: Man

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3231 [1891]: vergl. vorläufige Notiz ebenda **40**, 427 [1907].

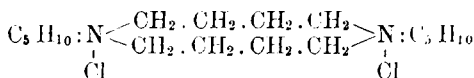
setzte nämlich Pyrrolidin und ϵ -Chlorpenty-phenyläther, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zu ϵ -Phenoxypentyl-pyrrolidin,



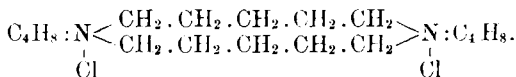
um, welches durch Erhitzen mit Salzsäure salzsaures ϵ -Chlorpenty-pyrrolidin, $\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{Cl}$, HCl , lieferte. Die daraus mit Alkali in Freiheit gesetzte Base (V) gab beim Erwärmen ein quartäres Chlorid (VI), das sich mit dem über Piperidin und Chlorbutylphenyläther dargestellten Tetramethylenpiperyliumchlorid (IV) identisch erwies:



Hierdurch war für die vorliegenden Fälle der Beweis geliefert, daß sich beim Übergang der tertiären Base in das quartäre Chlorid die Umlagerung monomolekular und nicht dimolekular vollzieht¹⁾. Angenommen, die Umlagerung gehe tatsächlich dimolekular von-statten, so müßte das über das Piperidin dargestellte Diquartärsalz durch folgendes Schema zu veranschaulichen sein:



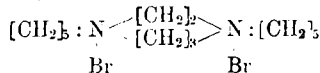
und dem über das Pyrrolidin dargestellten diquartären Salz käme dagegen folgende Formel zu:



Es müßten also die beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Produkte verschieden und nicht, wie ich gefunden habe, identisch sein²⁾.

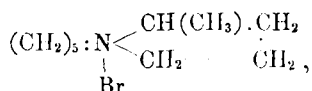
¹⁾ Vergl. hierzu diese Berichte **39**, 2876 [1906].

²⁾ Eine Verschiedenheit der beiden Produkte $\text{C}_5\text{H}_{10} : \text{N} : \text{C}_4\text{H}_8$ verschiedener Herkunft hätte natürlich auch auf Stereoмерie beruhen können. O. Aschan (Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 293, Chem. Zentralbl. **1904**, I 673) hat tatsächlich stereomere Formen bei einem Piperyliumsalz beobachtet: er fand nämlich, daß das diquartäre Bromid



in zwei Formen auftritt, ja nachdem es aus Äthylendipiperidid und Tri-

Es sei hier angeführt, daß ein Methylderivat der von mir bereiteten Base als Pentamethylen- α -methyl-pyrrolidiniumbromid (Piperidin-Methylpyrrolidiniumbromid),



von M. Scholtz und P. Friemelt¹⁾, sowie von J. v. Braun²⁾ auf verschiedenen Wegen dargestellt worden ist.

Experimentelles.

I.

Meine ersten Versuche bezweckten, δ -Phenoxybutylamin³⁾ mit salpetriger Säure in den Phenoxybutylalkohol zu verwandeln, und aus ihm durch Phosphorchlorid den δ -Chlorbutyl-phenyläther, $\text{Cl(CH}_2\text{)}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, darzustellen. Es ergab sich aber, daß in salzsaurer Lösung das Chlorhydrat des Phenoxybutylamins durch Natriumnitrit nur zum kleinsten Teil in gewünschter Weise umgesetzt wird: die abgespaltene Stickstoffmenge betrug nur etwa 15% der Theorie.

Bessere Resultate wurden erzielt, wenn man an Stelle des Chlorhydrats bezw. der Salzsäure das Oxalat resp. Oxalsäure benutzte: ich beobachtete etwa 70% des berechneten Stickstoffs.

Das Phenoxybutylamin-Oxalat vom Schmp. 174° bildet kleine quadratische Tafeln, krystallisiert mit 1 Mol. Wasser und ist in Wasser sehr schwer löslich.

0.1564 g Subst.: 0.0320 g CaO .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Oxalsäure 32.95. Gef. Oxalsäure 32.82.

Bei der Zersetzung des Oxalats mit Natriumnitrit und Oxalsäure hob sich ein Öl an die Oberfläche, das Phenoxy-butylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OH}$ enthalten konnte. Es wurde ausgeäthert, nach dem Ver-

methylenbromid oder aus Trimethylendipiperidid und Äthylenbromid bereitet wird.

Bei dem von mir dargestellten Chlorid liegen die Verhältnisse wesentlich einfacher: Macht man die naheliegende Annahme, daß die Ringebenen des Pyrrolidins und Piperidins, die im gemeinsamen Stickstoffatom zusammenstoßen, sich in einem Winkel schneiden, so wäre die Ursache einer Stereoisomerie in der Stellung des Halogens zu suchen: es könnte z. B. das eine Mal in der Pyrrolidin-, das andere Mal in der Piperidinringebene liegen.

Ich verweise auf die jüngst erschienene Abhandlung von J. Meisenheimer, (diese Berichte **41**, 3966 [1908]) über eine neue Art von Asymmetrie beim Stickstoffatom.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 848 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 4354 [1906].

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte **24**, 3231 [1891].

dunsten des Äthers bei 100° getrocknet, mit der gleichen Menge Phosphortrichlorid eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, das überschüssige Phosphortrichlorid durch Kochen mit Wasser am Kühlrohr zerstört und das entstandene Chlorid ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers erwärmte ich das ölige Produkt mit der gleichen Gewichtsmenge Piperidin fünf Stunden auf dem Wasserbad.

Das Reaktionsprodukt wurde darauf mit Kali versetzt und mit Äther aufgenommen, nach dem Verdunsten des Äthers das ausgeschiedene Piperidin durch Erwärmen bei 100° verjagt und der Rückstand mit Jodwasserstoffsäure neutralisiert, wobei sich ein schwer lösliches Jodhydrat vom Schmp. 147° abschied, das sich mit dem weiter unten beschriebenen Phenoxybutylpiperidin-jodhydrat identisch erwies. Die Menge des Salzes ist jedoch nur gering.

Eine unvergleichlich bessere Ausbeute an δ -Chlorbutyl-phenyläther liefert dagegen das von J. v. Braun und E. Beschke vorgeschlagene Verfahren¹⁾. Zu dem Ende wird das Phenoxybutylamin benzyliert und das Benzoylphenoxybutylamin, $C_6H_5O.(CH_2)_4.NH.CO.C_6H_5$ durch Destillation mit Phosphorpentachlorid in Chlorbutylphenyläther und Benzonitril gespalten.

Die Ausbeute beträgt, auf Phenoxybutylamin bezogen, ca. 65% der Theorie.

δ -Phenoxybutyl-piperidin, $C_6H_5O(CH_2)_4.N:C_5H_{10}$ ²⁾.

30 g δ -Chlorbutylphenyläther werden mit der gleichen Gewichtsmenge Piperidin vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Gemisch sehr bald zu einem weißen Krystallbrei erstarrt.

Er wird in verdünnter Salzsäure gelöst, das eventuell vorhandene Benzonitril³⁾ mit Wasserdampf abgeblasen, durch Kali die Base abgeschieden und alsdann fraktioniert. Die Fraktion von 316—320° (24 g) besteht aus rohem Phenoxybutylpiperidin. Reinigen kann man es über das ziemlich schwer lösliche Jodhydrat, $C_{15}H_{23}ON, HJ$, das aus absolutem Alkohol in federförmigen Nadelchen vom Schmp. 147° anschießt.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4360 [1906].

²⁾ Hr. Dr. J. v. Braun, der einen anderen Weg zur Darstellung des Phenoxybutylpiperidins, bestehend in der Umsetzung von Pentamethylenbromid mit Phenoxybutylamin empfiehlt, hatte die Liebesswürdigkeit, auf die Untersuchung dieser Base im Hinblick auf die von Hrn. Albert begonnene Arbeit zu verzichten (diese Ber. **41**, 2159 [1908]), wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Gabriel.

³⁾ Der nach v. Braun bereitete Chlorbutylphenyläther enthielt noch etwas Benzonitril.

0.2346 g Jodhydrat: 0.152 g AgJ.

$C_{15}H_{23}ON$, JH. Ber. J. 35.13. Gef. J. 35.19.

Die Ausbeute an Jodhydrat beträgt, auf Chlorbutylphenyläther bezogen, ca. 62 % der Theorie.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{23}ON \cdot HCl$, krystallisiert aus Essigäther in langen Nadeln, die bei 156° schmelzen.

0.0995 g Stbst.: 0.517 g AgCl.

$C_{15}H_{23}ON$, ClH. Ber. Cl 13.14. Gef. Cl 12.85.

Das Bromhydrat schießt aus Alkohol in platten Nadeln vom Schmp. 159° au.

Das Pikrat fällt in kleinen verästelten Nadelchen vom Schmp. $120-121^\circ$ aus.

0.1859 g Stbst.: 19 ccm N (18° , 773 mm).

$C_{15}H_{23}ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 11.94. Gef. N 12.17.

Das Quecksilberchloridsalz krystallisiert in weißen kleinen Nadelchen vom Schmp. 138° . Das Goldsalz tritt in kleinen Krystallkörnern auf, die nach vorherigem Sintern bei 121° schmelzen.

δ -Chlorbutyl-piperidin, $Cl \cdot (CH_2)_4 \cdot N : C_5H_{10}$.

6 g Phenoxybutyl-piperidin-Chlorhydrat werden mit 30 ccm rauchender Salzsäure im Einschlußrohr 5 Stdn. auf ca. 150° erhitzt. Dann verjagt man das abgespaltene Phenol nach Zugabe von Wasser durch Eindampfen auf dem Wasserbade. Der resultierende Körper, das Chlorhydrat des Chlorbutyl-piperidins, $Cl(CH_2)_4 \cdot N : C_5H_{10} \cdot HCl$, bildet, aus Aceton umkrystallisiert, kleine weiße Tafeln, ist leicht wasserlöslich und zeigt den Schmp. 162° . Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1301 g Stbst.: 0.1736 g AgCl.

$C_9H_{19}NCl_2$. Ber. Cl 33.42. Gef. Cl 33.00.

Das Goldsalz, $C_9H_{18}NCl \cdot HAuCl_4$, fällt als gelbes Öl aus, das bald zu kleinen Krystallkörnern erstarrt. Sie schmelzen bei 93° .

0.1253 g Stbst.: 0.0477 g Au.

$C_9H_{19}NCl_3Au$. Ber. Au 38.24. Gef. Au 38.07.

Das Pikrat, $C_9H_{18}NCl \cdot C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich in spitzen, verästelten, gelben Nadelchen vom Schmp. 132° aus.

0.1860 g Stbst.: 22.2 ccm N (20° , 764 mm).

$C_{15}H_{21}N_4ClO_7$. Ber. N 13.87. Gef. N 13.66.

δ -Brombutyl-piperidin, $Br \cdot (CH_2)_4 \cdot N : C_5H_{10}$.

4 g Phenoxybutyl-piperidin-Bromhydrat werden mit 16 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 150° ca. 5 Stdn. erhitzt und der Inhalt der Röhre darauf zur Vertreibung des abgespaltenen Phenols mit Wasser auf dem Wasserbade einge-

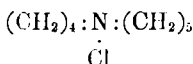
dampft. Aus einer Mischung von Essigäther und Aceton liefert das Produkt δ -Brombutyl-piperidin-Bromhydrat, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N} : \text{C}_5\text{H}_{10}$, HBr , in breiten Tafeln vom Schmp. $162\frac{1}{2}^\circ$.

0.1973 g Sbst.: 0.2482 g AgBr .

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NBr}_2$. Ber. Br 53.11. Gef. Br 53.54.

Umlagerung des δ -Chlorbutyl-piperidins in das quartäre Tetramethylen-piperylumchlorid.

Das aus Aceton umkrystallisierte salzsaure Salz des Chlorbutyl-piperidins wird in wenig Wasser gelöst, durch Kali unter guter Kühlung die Base als ölige Schicht ausgeschieden und mit Äther aufgenommen. Die anfangs klare ätherische Lösung trübt sich sehr bald schon in der Kälte. Nach dem Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbade verbleiben weiße, äußerst hygroskopische, ätherunlösliche Schuppen, die man noch etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbade beläßt. Sie sind das Tetramethylen-piperylumchlorid,



- Zur Reinigung wird das Chlorid mit Äther mehrmals gewaschen, in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die wäßrige Lösung ist nun völlig neutral. Aus ihr kann man das Chlorid durch festes Kali unverändert wieder abscheiden.

Es liefert wohlcharakterisierte Salze, die im Folgenden beschrieben werden.

Das Chloraurat, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$, fällt in rechteckigen Tafeln vom Schmp. 246° aus.

0.1945 g Sbst.: 0.0797 g Au .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N} \cdot \text{AuCl}_4$. Ber. Au 41.22. Gef. Au 40.97.

Das Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, krystallisiert in derben Nadeln, die aus Alkohol in federförmigen Nadelchen anschießen. Es ist nachweislich chlorfrei¹⁾, schmilzt bei 232° zu einem Schaum, der bei 234° zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit zusammenfällt.

0.1669 g Sbst.: 26.2 ccm N (23° , 762 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. N 15.24. Gef. N 14.97.

Das Quecksilberchloridsalz, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NCl} + 6\text{HgCl}_2$, zeichnet sich ebenfalls durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser aus; es schießt beim Abkühlen in weißen derben Nadeln an, kann aus Quecksilberchlorid-Lösung umkrystallisiert werden, löst sich leicht in Salzsäure und zeigt einen Schmp. von 229° .

¹⁾ Also Chlorbutylpiperidinpikrat abwesend.

0.4001 g Sbst.: 0.08809 g CO₂, 0.00385 g H₂O. — 0.2014 g Sbst.: 0.1563 g HgS.

C₉H₁₈NCl + 6 HgCl₂. Ber. C 5.99, H 1.07, Hg 66.63.

Gef. » 5.99, » 1.00, » 66.87.

Das Chloroplatinat bildet kleine Prismen, die sich bei ca. 237° unter starkem Aufschäumen zu einer schwarzen Masse zersetzen.

Wegen der überaus großen Hygroskopizität mußte von einer Analyse des quartären Chlorids selbst abgesehen werden.

Von dem quartären Chlorid unterscheidet sich das entsprechende Bromid, (CH₂)₅:N:(CH₂)₄, im wesentlichen dadurch, daß seine Bildung aus dem tertiären Amin (CH₂)₅:N:(CH₂)₄.Br schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Wird nämlich die wäßrige Lösung des Brombutylpiperidinbromhydrats, Br(CH₂)₄.N:C₅H₁₀, HBr (siehe oben) mit Natronlauge versetzt, so scheidet sich sofort das quartäre Bromid als ein in Äther unlösliches Öl aus, und wenn man das Ganze (A) nunmehr mit Essigsäure neutralisiert und mit wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt ein Pikrat aus, das nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Schmp. 232—234° zeigt, also mit dem oben beschriebenen, aus dem Chlorid gewonnenen Salz übereinstimmt.

Auch das oben erwähnte Quecksilbersalz kann aus dem Bromid gewonnen werden, wenn man (A) mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert, das Brom mit Silbernitrat fällt, das überschüssige Silbernitrat mit Salzsäure entfernt und die filtrierte Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt.

II.

ε-Phenoxy-pentyl-pyrrolidin, (CH₂)₄:N:(CH₂)₅.OC₆H₅.

6 g ε-Chlorpentylphenyläther, Cl.(CH₂)₅.O.C₆H₅¹⁾, werden mit 6 g Pyrrolidin 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Gemisch sodann mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und die sich hierbei abscheidenden öligen Verunreinigungen mit Äther entfernt.

¹⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, diese Berichte **38**, 961 [1905]. Um aus dem nach J. v. Braun (diese Berichte **37**, 2916 [1904]) erhältlichen Gemisch von Dichlorpentan und Benzonitril letzteres zu entfernen, habe ich mich statt der langsam wirkenden Salzsäure der konzentrierten Schwefelsäure bedient, und zwar erhitze ich das Gemisch mit etwa dem gleichen Volumen Schwefelsäure unter tüchtigem Schütteln ca. 5 Minuten auf dem Wasserbade: das Dichlorpentan blieb dabei im wesentlichen unangegriffen, und konnte mit Benzol extrahiert werden. Das Dichlorpentan diente zur Bereitung des Chlorpentylphenyläthers.

Aus der sauren Lösung der Chlorhydrate wird durch Kali die Base in Freiheit gesetzt, mit Kali getrocknet und destilliert. Nach einem wesentlich aus Pyrrolidin bestehenden Vorlauf (bei ca. 90°) destilliert die Phenoxibase zwischen 317° und 318° konstant bei 760 mm als wasserhelles Öl über. Die Ausbeute beträgt 4.5 g, also 60 % der Theorie.

Die Base bildet mit rauchender Jodwasserstoffsäure ein weißes Jodhydrat, das sich an der Luft bräunt. Aus einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und rauchender Jodwasserstoffsäure umkrystallisiert, bildet es kleine Nadeln vom Schmp. 109°.

Das Jodhydrat, $C_{15}H_{23}NO, HJ$, löst sich sehr leicht in Alkohol und wird durch Wasser hydrolysiert. Trotz der leichten Zersetzlichkeit stimmt die Analyse annähernd:

0.1577 g Subst.: 0.0995 g AgJ.

$C_{15}H_{23}ON, HJ$. Ber. J 35.13. Gef. J 34.09.

Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat, $C_{15}H_{23}ON, HCl$, ist aus Aceton umkrystallisierbar und schmilzt bei 139°.

0.1531 g Subst.: 0.0848 g AgCl.

$C_{15}H_{23}ON, HCl$. Ber. Cl 13.15. Gef. Cl 13.69.

Das dunkelorange-farbene, schwer lösliche Goldsalz, $C_{15}H_{23}ON, HAuCl_4$, fällt in kleinen Krystallkörnern vom Schmp. 109° aus.

0.1968 g Subst.: 0.0669 g Au.

$C_{15}H_{23}ON, HAuCl_4$. Ber. Au 34.40. Gef. Au 34.00.

Mit wäßriger Pikrinsäurelösung gibt das Chlorhydrat ein schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 99—100° in kleinen Nadelchen.

ϵ -Chlorpentyl-pyrrolidin, $(CH_2)_4:N.(CH_2)_5.Cl$.

5 g salzsaures Phenoxypentyl-pyrrolidin werden mit 30 ccm Salzsäure im Einschlußrohr 4 Stunden auf 150° erhitzt, der Inhalt der Röhre darauf zur Verjagung des abgespaltenen Phenols unter Zugabe von Wasser auf dem Wasserbade eingedampft. Das so dargestellte, dunkelbraun gefärbte, stark hygroskopische Chlorpentyl-pyrrolidin-Chlorhydrat schüttelt man zur Reinigung in wäßriger Lösung mit Tierkohle. Nach abermaligem Eindampfen auf dem Wasserbade erhält man es in schwachgelb gefärbten Krystallen.

Nur das Pikrat und Pikrolonat zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit wäßriger Pikrinsäurelösung, so fällt das Pikrat in Nadelbüscheln aus. Gegen 123° sintert es stark und schmilzt dann bei 125° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 126° vollständig klar wird.

0.1373 g Subst.: 0.0470 g AgCl. -- 0.1892 g Subst.: 23.2 ccm N (21°, 758 mm).

$C_9H_{18}ClN, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 13.87, Cl 8.76.

Gef. » 13.85, » 8.61.

Zu einer konzentrierten Lösung des salzsauren Salzes gibt man eine bei Zimmertemperatur gesättigte wäßrige Lösung von Pikrolonsäure im Überschuß. Das anfangs milchig ausfallende Pikrolonat wird bald krystallinisch und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, blattförmig angeordnete Nadelchen, die bei 128° schmelzen.

0.1482 g Sbst.: 20.3 ccm N (19°, 761 mm).

$C_9H_{18}NCl$, $C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 15.96. Gef. N 15.61.

Die Umlagerung des tertiären ϵ -Chlorpentyl-pyrrolidins in das quartäre Tetramethylen-piperylumchlorid

vollzieht sich in der gleichen Weise, wie beim isomeren, oben beschriebenen δ -Chlorbutyl-piperidin, $Cl.(CH_2)_4.N:C_5H_{10}$.

Ersteres wird in wenig Wasser gelöst, unter guter Kühlung mit Kali die Base frei gemacht und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt das quartäre Salz in weißen Krystall-schuppen zurück. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade zeigt die wäßrige Lösung dieses Produktes nur noch schwach alkalische Reaktion, die nach dem Ausschütteln mit Tierkohle und darauf-folgendem Eindampfen auf dem Wasserbade vollständig verschwindet. Da das benutzte Tertiärsalz Chlorbutylpiperidin-Chlorhydrat wegen seiner Wasserbegierde nicht umkrystallisiert worden war, mußte das daraus erhaltene quartäre Chlorid sorgfältig gereinigt werden, und zwar wie folgt: Das quartäre Salz wurde in wenig Wasser gelöst, mit Sublimat als Quecksilberdoppelsalz gefällt, dies mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und aus Sublimatlösung umkrystallisiert, alsdann in heißem Wasser unter Zugabe von verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit. Das Filtrat hinterließ, zur Trockne eingedampft, das quartäre Chlorid als hygroskopische Krystallmasse.

Es wurde charakterisiert durch das Pikrat, Chloraurat, Chloroplatinat und Quecksilberdoppelsalz.

So fällt das Goldsalz in kleinen Krystallkörnern aus, wenn man zur wäßrigen Lösung des Chlorids wäßriges Chlorgold hinzufügt. Es zersetzt sich unter Schäumen bei 246° zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

0.1717 g Sbst.: 0.0709 g Au.

$C_9H_{18}NAuCl_4$. Ber. Au 41.22. Gef. Au 41.29.

Das Pikrat ist in absolutem Alkohol schwerer löslich als in Wasser. Es schießt aus einer alkoholischen Lösung in langen Nadeln an, die bei 234° zu einem Schaume schmelzen, der bei etwas höherer Temperatur zusammenfließt.

0.1616 g Sbst.: 21.6 ccm N (21°, 757 mm). — 0.1533 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.0809 g H_2O .

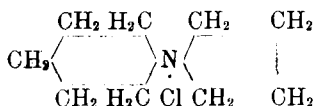
$C_9H_{18}NCl$, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. N 15.24, C 48.86, H 5.47.

Gef. » 15.10, » 48.82, » 5.90.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet kleine Nadelchen vom Schmp. 229°.

Alle diese Salze, sowie das Chloroplatinat erwiesen sich, wie die Schmelzpunkte der betreffenden Salze bzw. der entsprechenden Mischungen ergaben, identisch mit den Salzen, welche auf dem oben unter I angegebenen Wege aus dem δ -Chlorbutyl-piperidin erhalten worden waren.

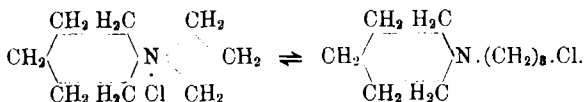
Damit ist erwiesen, daß auf beiden Wegen dasselbe Quartärsalz



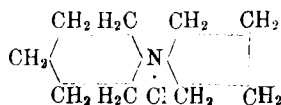
entstanden ist, das also nach Formel und Bildung sowohl Tetramethylenpiperyliumchlorid wie Pentamethylenpyrrolidylumchlorid genannt werden kann.

Versuche, einen Ring des Tetramethylenpiperyliumchlorids aufzuspalten.

Im Jahre 1906 haben Gabriel und Colman¹⁾ gezeigt, daß die Umwandlung des tertiären Chlorpropylpiperidins in das quartäre Chlorid ein rückläufiger Prozeß ist, daß nämlich bei 100° unter Aufspaltung des viergliederigen Ringes das Chloratom vom Stickstoff zum Kohlenstoff wandert:



Ich habe deshalb geprüft, wie sich das oben beschriebene, nächst höhere Homologe, das Tetramethylenpiperyliumchlorid



unter analogen Bedingungen verhält.

Das als festes, stark hygroskopisches Salz erhaltene quartäre Chlorid wird in Wasser gelöst und die Lösung sodann auf dem Wasserbade eingengt. Selbst wenn man zur Entfernung der letzten Mengen Wassers das Erwärmen auf dem Wasserbade fortsetzt, so bleibt die Lösung vollständig neutral und gibt schließlich, zur Trockne eingedampft, das unveränderte quartäre Chlorid. Bei 100° findet also die Ringaufspaltung nicht statt.

Auch beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure bleibt das Quartärsalz vollständig unangegriffen, während das niedrigere Homologe sich zu γ -Chlorpropyl-piperidin aufspaltet.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2879 [1906].

Um die Einwirkung der Salzsäure zu steigern, erhitzte ich das quartäre Chlorid mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigter Salzsäure auf 150° im Einschlußrohre 4 Stunden lang. Der schwach bräunlich gefärbte Inhalt der Röhre enthielt aber auch jetzt das unveränderte quartäre Salz, das durch Umwandlung in das Pikrat und Goldsalz erkannt wurde.

79. August Albert:

Über einige Abkömmlinge der ε -Amino-capronsäure.

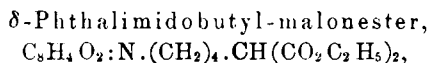
[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1909.)

Letzthin¹⁾ haben S. Gabriel und J. Colman gelegentlich ihrer Arbeit über ein ε -Aminoketon eine von mir ausgeführte Darstellung der ε -Phthalimido-capronsäure, $C_8H_4O_2:N(CH_2)_5.CO_2H$, kurz mitgeteilt.

Das Verfahren besteht darin, daß δ -Phthalimidobutyl-malonester, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.CH(CO_2C_2H_5)_2$ zur entsprechenden Säure verseift und aus ihr durch Schmelzen 1 Mol. Kohlendioxyd abgespalten wird.

Zur Ergänzung der damaligen Angaben diene Folgendes:



der bisher nur in unreinem, öligem Zustande bekannt war²⁾, erhielt ich völlig halogenfrei; er erstarrte, bei 150° getrocknet, nach 2 Tagen und bildete, auf Ton gestrichen und aus Petroläther umkrystallisiert, spitze Nadeln vom Schmp. 46°.

0.1652 g Sbst.: 0.3806 g CO_2 , 0.0963 g H_2O .

$C_{19}H_{23}O_6N$. Ber. C 63.12, H 6.42.

Gef. » 62.83, » 6.52.

Die aus dem Ester durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (l. c.) entstehende

δ -Phthalimidobutyl-malonsäure, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.CH(CO_2H)_2$, wird aus ihrer Lösung in Essigester durch Benzol in sternförmig angeordneten Nadeln gefällt, die bei 125° sintern und bei 127° unter Schäumen schmelzen:

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2015 [1908].

²⁾ S. Gabriel und Th. A. Maaß, diese Berichte **32**, 1269 [1899].