

beschrieben sind, auch entsteht bei Behandlung des  $\gamma$ -Truxillsäurechlorids mit  $\gamma$ -truxillsaurem Natrium.

$\alpha$ -Truxillsäureamid,  $C_{18}H_{14}O_2(NH_2)_2$ , wurde erhalten durch Sättigen der Lösung des  $\alpha$ -Säurechlorids in Benzol mit Ammoniakgas. Es krystallisiert aus Alkohol und Wasser in feinen, farblosen Nadelchen; es schmilzt bei  $265^\circ$ .

|   |          |                               |
|---|----------|-------------------------------|
|   | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{14}O_2N_2$ |
| N | 9.63     | 9.52 pCt.                     |

Dieses Amid ist in heissem, wie in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, in Eisessig zerfliesslich. Salzsäure löst es in der Wärme; nach Abkühlung dieser Lösung scheiden sich Nadelchen aus, die, mit Wasser ausgewaschen, sich als unverändertes Amid erweisen.

Org. Laborat der Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 421. B. Herstein: Ueber Truxillsäurepiperidide und über Truxillpiperididsäuren.

(Eingegangen am 13. August.)

Falls die Truxillsäuren die Formeln  $(C_9H_8O_2)_2 = C_{18}H_{16}O_4$  von Dizzimtsäuren besitzen, müssten sie zweibasische Säuren sein. Um hierfür einen neuen Anhalt zu gewinnen, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, Versuche über die Einwirkung der Chloride und Anhydride der Truxillsäuren auf Piperidin anzustellen. Während nämlich von einbasischen Säuren nur neutrale Piperidide entstehen können, erscheint für zweibasische Säuren neben der neutralen Piperididform, in welcher auf das Truxillsäuremolekül  $C_{18}H_{16}O_4$  zwei Moleküle Piperidin kommen, noch je eine Truxillpiperididsäure mit einem Molekül Piperidin auf das Säuremolekül  $C_{18}H_{16}O_4$  möglich, welche dann eine einbasische Säure sein muss.

Der Erfolg entsprach der Erwartung. Je nach der Behandlungsweise konnte man entweder zum Piperidid oder zur Piperididsäure oder zu beiden gleichzeitig gelangen.

Im Folgenden gebe ich die Beschreibung der so erhaltenen Verbindungen. Ich stelle dabei die Verbindungen der  $\gamma$ -Truxillsäure deshalb voran, weil von den Anhydriden der Truxillsäuren sich dasjenige der  $\gamma$ -Säure am leichtesten — durch Erhitzen von  $\alpha$ -Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid bei  $210^\circ$  — erhalten lässt, und daher die  $\gamma$ -Producte am ausführlichsten untersucht werden konnten.

$\gamma$ -Truxillpiperididsaures Piperidin,

erhält man beim innigen Vermengen eines Moleküls  $\gamma$ -Truxillsäureanhydrid mit 2 Molekülen Piperidin. Das Eintreten der Reaction macht sich durch eine bedeutende Erwärmung des Gemisches bemerkbar. Die feste Reactionsmasse wird mit etwas Benzol ausgezogen, um unangegriffenes Anhydrid zu entfernen und sodann zur Fortschaffung von etwas gleichzeitig gebildetem  $\gamma$ -truxillsauren Piperidin mit wenig kaltem Wasser behandelt. Der Rückstand wird aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt. Das  $\gamma$ -truxillpiperididsaure Piperidin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es mit 3 Molekülen Wasser in glashellen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei  $218^\circ$  liegt.

|        | Gefunden |  | Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_3 + 3H_2O$ |
|--------|----------|--|---------------------------------------|
| $H_2O$ | 11.46    |  | 11.15 pCt.                            |

Bei  $120^\circ$  bis zum constanten Gewicht getrocknet:

|   | Gefunden |      | Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_3$ |
|---|----------|------|-------------------------------|
|   | I.       | II.  |                               |
| C | 75.02    | —    | 75.00 pCt.                    |
| H | 8.14     | —    | 8.03 „                        |
| N | —        | 6.42 | 6.25 „                        |

 $\gamma$ -Truxillpiperididsäure,  $C_{16}H_{14} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10} \end{cases}$ ,

fällt beim Versetzen der wässrigen oder verdünnt alkoholischen Lösung der vorbeschriebenen Verbindung mit Salzsäure in glänzend weissen Krystallblättchen aus, die bei  $261^\circ$  schmelzen.

|   | Gefunden |      | Ber. für $C_{23}H_{25}NO_3$ |
|---|----------|------|-----------------------------|
|   | I.       | II.  |                             |
| C | 75.94    | —    | 76.03 pCt.                  |
| H | 7.47     | —    | 6.88 „                      |
| N | —        | 3.95 | 3.85 „                      |

Die Säure ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, Benzol und Aether, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Von freien Basen wird sie aufgenommen, nicht aber von kohlen-sauren Alkalien.

Der

 $\gamma$ -Truxillpiperididsäuremethylester,  $C_{16}H_{14} \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10} \end{cases}$ ,

entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte methyl-alkoholische Lösung der vorbeschriebenen Säure. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols erhält man farblose Nadeln oder Blättchen, die am besten aus Methylalkohol umkrystallisirt werden. Sie schmelzen

bei 201°, sind in Alkali unlöslich, dagegen weist die Löslichkeit in warmer Salzsäure auf ihren schwach basischen Charakter hin.

|   | Gefunden | Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> |
|---|----------|--|
| N | 4.01     | 3.70 pCt.  |

Durch Erhitzen mit Salzsäure versuchte ich, die der Piperididssäure zu Grunde liegende Truxillsäure wieder freizumachen, um festzustellen, dass sie bei der Ueberführung in die Piperidinverbindung keine Umlagerung erfahren habe. Die Spaltung vollzieht sich auch leicht bei 175° mit Salzsäure (spec. Gew. 1.125). Die so erhaltene Truxillsäure erwies sich aber zu meinem Erstaunen jetzt nicht als  $\gamma$ -, sondern als  $\alpha$ -Truxillsäure, welche an ihrem Schmelzpunkt und an ihren Eigenschaften erkannt wurde. Die Umlagerung der  $\gamma$ - in  $\alpha$ -Truxillsäure konnte nur nach zwei verschiedenen Reactionsarten stattgefunden haben. Entweder bereits bei der Reaction des Anhydrids mit Piperidin, dann müsste die Piperididsäure nicht, wie aus der Entstehung angenommen wurde, die  $\gamma$ -, sondern die  $\alpha$ -Piperididsäure und mit der aus  $\alpha$ -Truxillsäure dargestellten Verbindung identisch sein. Dies ist aber nicht der Fall, wie der Vergleich mit der gleichzeitig aus  $\alpha$ -Truxillsäureanhydrid dargestellten  $\alpha$ -Truxillpiperididsäure (siehe weiter unten) zeigt. Da auch  $\gamma$ -Truxillpiperidid (siehe unten) bei der gleichen Spaltung mit Salzsäure  $\alpha$ -Truxillsäure gab, obwohl auch hier das  $\gamma$ -Piperidid mit dem aus  $\alpha$ -Truxillsäure dargestellten  $\alpha$ -Truxillpiperidid gleichfalls nicht identisch war, so blieb nur die Möglichkeit, dass bei der Zerlegung des Piperidids und der Piperididsäure mit Salzsäure die abgeschiedene  $\gamma$ -Truxillsäure sich nachträglich in  $\alpha$ -Säure umgewandelt hatte. Für die Richtigkeit der letzteren Schlussfolgerung hat dann Hr. Prof. Liebermann in Erweiterung meiner Versuche dadurch den directen Beweis erbracht (s. die zweitvorhergehende Abhandlung), dass er  $\gamma$ -Truxillsäure durch Erhitzen mit Salzsäure bei 175° in  $\alpha$ -Truxillsäure umwandelte.



Da das Anhydrid der  $\alpha$ -Truxillsäure schwieriger zu erhalten ist, so habe ich nur über geringe Mengen der obigen Verbindung verfügen können. Dargestellt wurde sie auf ähnliche Weise wie die  $\gamma$ -Truxillpiperididsäure. Sie bildet ein in Alkohol ziemlich schwer lösliches Krystallpulver vom Schmp. 250°.

|   | Gefunden | Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> |
|---|----------|--|
| C | 75.89    | 76.03 pC.  |
| H | 7.09     | 6.88 »   |

Die übrigen Eigenschaften stimmen mit geringfügigen Abweichungen mit denen der  $\gamma$ -Truxillpiperididsäure überein. Der Methyl-ester bildet aus Aether umkrystallisirt Nadeln vom Schmp. 151°.

|   |          |                             |
|---|----------|-----------------------------|
|   | Gefunden | Ber. für $C_{24}H_{27}NO_3$ |
| N | 3.84     | 3.70 pCt.                   |



ebenfalls aus dem Anhydrid und Piperidin dargestellt. In kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei  $224^\circ$  schmelzen.

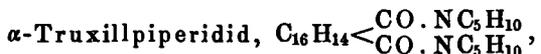
|   |          |      |                             |
|---|----------|------|-----------------------------|
|   | Gefunden |      | Ber. für $C_{22}H_{25}NO_3$ |
|   | I.       | II.  |                             |
| C | 75.64    | —    | 76.03 pCt.                  |
| H | 7.30     | —    | 6.88 >                      |
| N | —        | 3.85 | 3.85 >                      |

Die  $\beta$ -Truxillpiperididsäure zerlegt sich leichter als ihre Isomeren durch verdünnte Salzsäure oder anhaltendes Kochen mit Alkalien. Von der  $\beta$ -Truxillsäure unterscheidet sich die  $\beta$ -Truxillpiperididsäure durch die leichte Löslichkeit ihres Baryumsalzes in Wasser.

Die Dipiperidide der Truxillsäuren werden gewonnen, indem man zu den entsprechenden in Benzol gelösten Säurechloriden die berechnete Menge Piperidin vorsichtig zusetzt, wobei man die auftretende sehr beträchtliche Wärmeentwicklung durch Abkühlen mässigt.

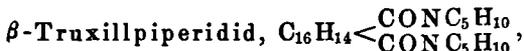
Neben den Piperididen entstehen dabei auch grössere Mengen Piperididsäuren, namentlich dann, wenn man bei der Reaction kein Verdünnungsmittel angewandt, sondern die reagirenden Körper direct auf einander zur Wirkung gebracht hat. Nur das  $\alpha$ -Truxillsäurechlorid gab lediglich Dipiperidid.

Die Dipiperidide der Truxillsäuren ähneln einander sehr. In Wasser sind sie nicht, dagegen in Alkohol löslich. Sie zeigen schwach basischen Charakter.



stellt ein weisses Krystallpulver vom Schmp.  $259^\circ$  dar. Mit Salzsäure auf  $250^\circ$  erhitzt, zerlegt es sich unter Bildung von salzsaurem Piperidin und  $\alpha$ -Truxillsäure. Gegen Alkalien ist es auch in der Siedehitze sehr beständig.

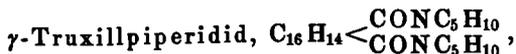
|   |          |      |                               |
|---|----------|------|-------------------------------|
|   | Gefunden |      | Ber. für $C_{28}H_{34}N_2O_2$ |
|   | I.       | II.  |                               |
| C | 77.87    | —    | 78.14 pCt.                    |
| H | 8.25     | —    | 7.90 >                        |
| N | —        | 6.54 | 6.51 >                        |



in Alkohol sehr leicht löslich; aus einer stark verdünnten alkoholischen Lösung fällt es in Prismen aus, die bei  $180^\circ$  schmelzen. Mit schwach

saurem Wasser auf 120° erhitzt, zerfällt es in salzsaures Piperidin und  $\beta$ -Truxillsäure.

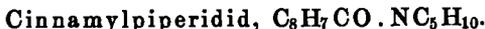
|   |          |                               |
|---|----------|-------------------------------|
|   | Gefunden | Ber. für $C_{28}H_{34}N_2O_2$ |
| N | 6.70     | 6.51 pCt.                     |



krystallisirt in schönen, seidglänzenden weissen Nadeln. Schmp. 248°. Mit verdünnter Salzsäure auf 175° im Rohr erhitzt, giebt es salzsaures Piperidin und  $\alpha$ -Truxillsäure (s. o.).

|   |          |                               |
|---|----------|-------------------------------|
|   | Gefunden | Ber. für $C_{28}H_{34}N_2O_2$ |
| N | 6.64     | 6.51 pCt.                     |

Schliesslich habe ich zum Vergleich mit den Piperididen der Truxillsäuren noch die Einwirkung von Piperidin auf Zimmtsäureanhydrid untersucht.



Es entsteht beim Verreiben eines Moleküls Zimmtsäureanhydrid mit zwei Molekülen Piperidin neben zimmtsäurem Piperidin. Letzteres entfernt man durch Auslaugen des Reactionsproductes mit kaltem Wasser und krystallisirt den unlöslichen Rückstand durch Lösen in Alkohol und freiwillige Verdunstung des Lösungsmittels. Man erhält so das Cinnamylpiperidid in schönen weissen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 122°.

|   |          |      |                           |
|---|----------|------|---------------------------|
|   | Gefunden |      | Ber. für $C_{14}H_{17}NO$ |
|   | I.       | II.  |                           |
| C | 78.01    | —    | 78.14 pCt.                |
| H | 8.32     | —    | 7.90 >                    |
| N | —        | 6.67 | 6.51 >                    |

Das Cinnamylpiperidin ist in kalten Alkalien unlöslich und auch in der Siedehitze gegen dieselben sehr beständig. Sein basischer Charakter äussert sich durch seine Löslichkeit in Salzsäure. Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte absolut alkoholische Lösung, aus welcher es dann beim Verdunsten des Alkohols in wasserhellen Säulchen anschießt, die an der Luft verwittern und stark Salzsäure verlieren.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.