

605. J. Abel: Ueber α -Naphtylpiperidin.

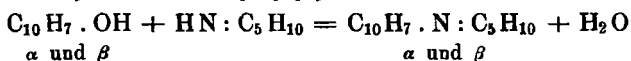
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. December.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Halogenatome im aromatischen Kern ausserordentlich fest haften und sich durch eine sehr geringe Reactionsfähigkeit auszeichnen; sie sind derart fest gebunden, dass sie kaum in glatter Umsetzung gegen Hydroxyl, Amid, Cyan u. s. w. ausgetauscht werden können. Um so interessanter war daher die Mittheilung Lellmann's¹⁾, dass die Halogenbenzole, namentlich Jod und Brombenzol mit Piperidin verhältnissmässig glatt reagiren unter Bildung von ν -Phenylpiperidin.

$C_6H_5 \cdot Br + 2HN : C_5H_{10} = C_6H_5 \cdot N : C_5H_{10} + C_5H_{10}NH \cdot HBr$
wenn beide Körper im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 250—260° erhitzt werden. Das vom krystallisirten bromwasserstoffsauen Piperidin getrennte Filtrat, welches nicht unbeträchtliche Mengen von unangegriffener Base und Brombenzol enthält liefert nach wiederholter fractionirter Destillation ziemlich reines ν -Phenylpiperidin. Diese Verbindung, ihrer Constitution nach nahe verwandt dem Dimethylanilin, lud in verschiedenen Richtungen zum näheren Studium ein, und es erschien wünschenswerth, eine bequemere Darstellungsmethode für diesen Körper zu finden.

Es war das Nächstliegende, die Reaction zwischen Piperidin und Phenol zu studiren, namentlich unter Mitwirkung wasserentziehender Mittel, um so mehr als es ja gelingt, ganz bedeutende Mengen von Anilin aus Phenol zu erhalten durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak auf hohe Temperatur²⁾. Phenol und Piperidin liefern beim Erhitzen wenig ν -Phenylpiperidin, und auch die Nitrophenole, bei welchen eine grössere Reactionsfähigkeit vermuthet werden durfte, scheinen wenig glatt auf die Base einzuwirken. Ungleich besser reagiren die beiden Naphtole, deren Hydroxyle, wie man weiss, viel leichter gegen den Amidrest austauschbar sind als das des Phenols; namentlich lässt sich das β -Naphtol, in geeigneter Weise mit Ammoniak behandelt, so gut in die Amidverbindung überführen, dass dieses Verfahren ja in der Technik zur Gewinnung des β -Naphtylamins benutzt wird. Wohl noch leichter reagiren die beiden Naphtole mit dem Piperidin. Durch Erhitzen derselben mit Piperidin im zugeschmolzenen Rohr — ohne Zusatz von Chlorzink etc. — erhält man die entsprechenden Naphtylpiperidine:



¹⁾ Diese Berichte 20, 680. Diese Berichte 21, 2279.

²⁾ Merz und Müller, Diese Berichte 19, 2901.

Die Reaction verläuft fast quantitativ und dürfte deshalb dieses Verfahren zur Darstellung der ν -Naphtylpiperidine der von Lellmann¹⁾ angegebenen Gewinnungsmethode aus α - bzw. β -Bromnaphthalin und Piperidin vorzuziehen sein.¹

α -Naphtylpiperidin: Je 8.5 g Piperidin und 14.4 g α -Naphthol wurden in geschlossenen Röhren 4—5 Stunden auf 250—260° erhitzt. Der Röhreninhalt stellte ein hellgelbes zähflüssiges Oel dar, durchsetzt von kleinen Wassertröpfchen, während sich die Hauptmenge des abgespaltenen Wassers auf der Oberfläche abgeschieden hatte. Das Reactionsproduct wurde in Aether gelöst, worauf die ätherische Lösung zur Entfernung noch unveränderten α -Naphthols wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt wurde. Hierauf wurde die Base dem Aether mit Salzsäure entzogen, dann wieder durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. In ätherischer Lösung mit Aetzkali getrocknet und vom Aether befreit, hinterbleibt sie als braun gefärbte ölige Flüssigkeit.

Die Base siedet unter Atmosphärendruck bei hoher Temperatur fast unzersetzt; unter einem Druck von 35 mm destillirt sie grösstentheils bei 215° als hellgelbes, wunderschön blau fluorescirendes Oel, welches sich ausserordentlich schnell an der Luft bräunt und auch im zugeschmolzenen Rohr allerdings langsamer, dunkelt. Es hat einen schwachen aromatischen Geruch. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroïn, Kohlenstofftetrachlorid, Aethylalkohol und Amylalkohol und zwar mit mehr oder weniger starker Fluorescenz. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N$.

Procente: C 85.31, H 8.06.

Gef. » » 84.93, 84.95, » 8.29, 8.13.

Chlorhydrat: Die Base löst sich in concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf. Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt ein dicker brauner Syrup, welcher auch über Kalk nicht fest wird; er löst sich leicht in Alkohol, und aus dieser Lösung kann das Chlorhydrat durch Aether in farblosen Krystallen gefällt werden, welche bei 178—179° schmelzen. Ebenso leicht lässt sich das salzsaure Salz aus der ätherischen Lösung der Base durch Salzsäuregas fällen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$.

Procente: Cl 14.34.

Gef. » » 14.11.

Das Platinsalz ist ein wenig charakteristischer, hell gelbbraun gefärbter, schwer löslicher Niederschlag.

¹⁾ Lellmann und Büttner, diese Berichte 23, 1383.

Das Goldsalz scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zu der stark salzsauren Lösung der Base als hellgelbe, anfangs klebrige bald fest werdende Masse ab, welche grosse Neigung zur Zersetzung und Abscheidung von Gold hat. Schnell abgesaugt und im Vacuum über Kalk getrocknet ist es ein gelbes Pulver, welches bei 128—129° schmilzt und in Wasser und concentrirter Salzsäure ausserordentlich schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7N \cdot C_5H_{10} \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$.

Procente: Au 34.51.

Gef. » » 34.49.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure gleich oder nach kurzer Zeit ab, und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 179—180°.

Ferrocyankaliumlösung liefert ein in farblosen Krystallen ausfallendes Ferrocyanat, welches am Licht ziemlich beständig ist, aber schon beim Kochen mit Wasser zersetzt wird.

Das Quecksilbersalz fällt beim Vermischen der entsprechenden Lösungen als weisser amorpher, anfangs klebriger Niederschlag aus, welcher in heisser concentrirter Salzsäure löslich ist und beim Erkalten wieder als Oel ausfällt.

Aus den eingehenden Untersuchungen Bamberger's wissen wir, dass der Naphtalinkern bei geeigneter Behandlung mit Reducionsmitteln Wasserstoff aufnimmt, so dass Hydroproducte entstehen. Die beiden Naphtylamine liefern durch kräftige Reducion mit Natrium in alkoholischer Lösung, indem 4 Wasserstoffatome addirt werden, Tetrahydronaphtylamine und eine ähnliche Umwandlung erfahren die alkylirten Basen. Es war zu erwarten, dass sich auch α -Naphtylpiperidin, welches als Pentamethylen- α -Naphtylamin aufzufassen ist, verhältnissmässig glatt zu der Tetrahydroverbindung reduciren liess, und in der That war diese Umwandlung leicht zu erreichen.

Reducion des α -Naphtylpiperidins.

Tetrahydro- α -Naphtylpiperidin.

Eine kochende Lösung von 15 g α -Naphtylpiperidin in 200 g absolutem über Kalk getrockneten Amylalkohol lässt man durch einen Tropftrichter zu 25 g Natrium hinzufließen, welches sich in einem langhalsigen, mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befindet, und durch Erhitzen auf dem Sandbade zum Schmelzen gebracht war. Man sorgt durch Wärmezufuhr dafür, dass der Amylalkohol im Sieden bleibt, und sobald die Reaction schwächer wird, fügt man heissen Amylalkohol in kleinen Portionen hinzu. Nach dem Verschwinden des Natriums wird die heisse, hellgelb gefärbte Lösung in Wasser gegossen, um die Bildung von festem Natriumamylat zu ver-

hindern. Der grössere Theil der Base befindet sich in dem Amylalkohol; die untere wässrige Lösung von Natriumhydroxyd enthält nur geringe Mengen derselben, welche ev. durch Wasserdampf abgetrieben werden können. Man hebt die amyalkoholische Schicht ab, säuert mit conc. Salzsäure an und destillirt den Alkohol bis zur beginnenden Krystallausscheidung ab. Durch Waschen mit Aether sind die letzten Reste von Amylalkohol zu entfernen. Vortheilhafter ist es, den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufzunehmen und die Lösung zur Entfernung des Amylalkohols wiederholt mit Aether auszuschütteln. Schliesslich wird die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen, durch Aetzkali getrocknet und hinterbleibt dann nach dem Abdestilliren des Aethers als braunes dickflüssiges Oel.

Tetrahydro- α -naphtylpiperidin destillirt unter 63 mm Druck grösstentheils bei 218° unzersetzt als hellgelbes, nicht stark, aber unangenehm riechendes, nicht fluorescirendes Oel, welches langsam eine bräunliche Färbung annimmt. Es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich, so gut wie unlöslich in Wasser; verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. In alkoholischer Lösung reducirt es Silbernitrat schon in der Kälte. Nach den Analysen hält die Base mit grosser Hartnäckigkeit geringe Mengen Wasser zurück.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N$.

Procente: C 83.72. H 9.77.

Gef. » » 83.64, 83.48, 83.67, » 10.23, 10.27, 10.11.

Das Chlorhydrat ist schwer krystallinisch zu erhalten; es scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base als weisser amorpher, schnell klebrig werdender Niederschlag aus.

Platinsalz fällt als orangegelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, welcher in Wasser nicht, in heisser conc. Salzsäure schwer löslich ist; aus letzterer ist es in kleinen glänzenden Krystallen zu erhalten. Schmp. 190—192°.

Ber. für $(C_{15}H_{21}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 23.16.

Gef. » » 23.05.

Goldsalz. Schwefelgelbes krystallinisches Pulver, welches aus conc. Salzsäure umkrystallisirt, zarte goldgelbe Blättchen bildet. Schmp. 148—149°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{21}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: Au 35.38.

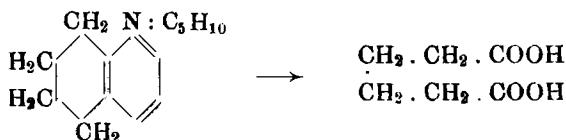
Gef. » » 35.33, 35.34.

Das Ferrocyanat ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, das Quecksilbersalz eine weisse amorphe Masse. Im Gegensatz zu

der nichtreducirten Base liefert diese Hydroverbindung kein schwer lösliches Pikrat.

Nach den Untersuchungen Bamberger's suchen die Wasserstoffatome, welche bei der Reduction der Naphtylamine aufgenommen werden, stets nur einen Benzolkern auf und verteilen sich nicht zu je zweien auf beide, doch verhalten sich die α - und β -Verbindungen verschieden. Bei der Reduction von β -Naphtylamin und seinen Alkylderivaten entsteht ein Gemisch von aromatischen und alicyclischen Tetrahydronaphtylaminen, indem theils der nichtsubstituirt theils der substituirt Kern 4 Wasserstoffatome aufnimmt; die correspondirenden Basen der α -Reihe reagiren insofern anders, als sie den eintretenden Wasserstoff ausschliesslich in dem nichtsubstituirt, stickstofffreien Kern binden unter Bildung aromatischer Tetrahydronaphtylamine. Die beiden Arten von Hydroproducten unterscheiden sich sehr scharf von einander ¹⁾.

α -Naphtylpiperidin lieferte bei der Reduction — wie zu erwarten war — ausschliesslich aromatisches Tetrahydro- α -naphtylpiperidin. Der Körper ist eine schwache Base, welche nicht im Stande ist, Kohlensäure zu binden, und welche alkoholische Silberlösung schon in der Kälte reducirt. Der Ort der Wasserstoffaddition konnte ferner durch Oxydation nachgewiesen werden. Oxydation: 4 g Base wurden in 300 ccm verdünnter Sodalösung suspendirt; hierzu wurde langsam eine Lösung von 14 g Kaliumpermanganat gegossen und zwar so, dass neue Mengen erst hinzugefügt wurden, wenn das Oxydationsmittel verbraucht war. Die Entfärbung tritt anfangs, namentlich bei kräftigem Durchschütteln, sehr schnell, schliesslich langsamer ein. Man filtrirt vom Braunstein ab, kocht denselben wiederholt mit Wasser aus und concentrirt die mit Salzsäure neutralisirten Filtrate. Nachdem die Flüssigkeit alkalisch gemacht war, um die der Oxydation entgangene Base mit Aether aufzunehmen, wurde angesäuert und nun so oft mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch von der entstandenen Säure aufnahm. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein hellgelber Rückstand, welcher aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bei 149° schmolz. Es war also bei der Oxydation normale Adipinsäure entstanden.



Ar. Tetrahydro- α -Naphtylpiperidin.

Adipinsäure.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 22, 767; Bamberger und Müller, diese Berichte 22, 1295; Bamberger und Helwig, diese Berichte 22, 1311; Bamberger und Kitschelt, diese Berichte 23, 876.

Das Tetrahydro- α -Naphthylpiperidin zeigt nach Untersuchungen von Hrn. Prof. Geppert keinerlei mydriatische Wirkungen bei Hunden, Katzen oder Kaninchen ¹⁾.

Das β -Naphthylpiperidin verhält sich bei der Reduction ganz ähnlich wie die α -Verbindung, worüber in nächster Zeit berichtet werden soll.

606. S. Bookman: Ueber β - und γ -Aethoxybutylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. December.)

Da der Plan und die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung von Hrn. Prof. S. Gabriel bereits in diesen Berichten ²⁾ mitgetheilt worden sind, begnüge ich mich damit, die experimentellen Einzelheiten nachzutragen.

I. Darstellung des β -Aethoxybutylamins und Di- β -Aethoxybutylamins aus Aethylchloräther.

Zur Darstellung des Aethylchloräthers, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, habe ich die von Lieben ³⁾ vorgeschlagene Methode benutzt. Es wurden jedesmal 50 g Zinkäthyl (1 Mol.) in absoluten Aether (ca. 50 ccm) gegossen und hernach aus einem Tropftrichter die berechnete Menge Dichloräther ($116.5 \text{ g} = 2 \text{ Mol.}$) sehr langsam einfließen gelassen.

Die eintretende Reaction war innerhalb der ersten Stunde äusserst heftig, so dass stark gekühlt werden musste; später konnte die Kühlung unterbleiben und der Dichloräther schneller hinzugefügt werden.

Im Verlauf der ersten Stunde war ungefähr ein Drittel des Dichloräthers verbraucht worden, und es hatte sich die Flüssigkeit nur sehr schwach gelb gefärbt. In $1\frac{3}{4}$ Stunden war die Reaction vollendet, und nach zweistündigem Stehen konnte das Rohmaterial in der von Lieben beschriebenen Weise weiter verarbeitet werden. Nach dem Stehenlassen wurde, den Angaben des genannten Autors entgegen, eine Gasentwicklung bei Zusatz von Wasser nicht beobachtet.

Hat man das Product mit Kali behandelt, so soll nach Lieben direct destillirt werden; ich habe es vorgezogen, mit Wasserdampf abzublase, weil beim directen Destilliren die Flüssigkeit stark zu

¹⁾ Bamberger und Filehne, diese Berichte 22, 777.

²⁾ Diese Berichte 27, 3510.

³⁾ Ann. Chem. 123, 130; 146. 188.