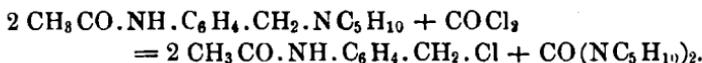


472. B. Kühn: Eine neue Reaction des Phosgens.

(Eingegangen am 12. October.)

Die bis jetzt bekannten Reactionen des Phosgens verlaufen in zwei Richtungen; einmal beruhen sie auf der Affinität des Chlors zu Wasserstoff- oder Metall-Atomen in hydroxylhaltigen Körpern, Aminen, Kohlenwasserstoffen und metallorganischen Verbindungen; zweitens finden sie ihren Ausdruck in der Neigung des Phosgens zum Uebergange in Kohlensäure bei der Einwirkung auf Aldehyde, Ketone und Säureamide, wobei deren Carbonyl-Sauerstoff durch Chlor ersetzt wird.

In Gemeinschaft mit W. Spindler¹⁾ und P. v. Gartzten²⁾ habe ich nun gefunden, dass Phosgen im Stande ist, die Bindung zwischen Kohlenstoff und tertiärem Amin-Stickstoff zu lösen; die hierbei frei werdenden Valenzen werden durch die Bruchstücke des Phosgens $>CO$ und $Cl\ Cl$ gesättigt. Dieser Vorgang hat mit der Hydrolyse grosse Aehnlichkeit und hängt vielleicht mit der Ionisirbarkeit des Phosgens in Lösungen zusammen; wir haben ihn studirt an den Acetyl-Verbindungen des *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzylpiperidins, welche durch Phosgen schon bei gewöhnlicher Temperatur folgendermassen gespalten werden:



Diese Spaltung führt zu den meines Wissens noch nicht bekannten, sehr reactionsfähigen, acetylierten *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzylchloriden, deren Synthese bisher von anderer Seite — wenigstens betreffs der *o*-Bromverbindung — vergeblich angestrebt wurde.

So erhielten Gabriel und Posner³⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *o*-Amidobenzylbromid statt des erwarteten Acetylderivates das isomere μ -Methylphenpentoxazol-Hydrobromat.

Dass die Spaltung der acetylierten Amidobenzylpiperidine nicht durch Salzsäure (etwa als Verunreinigung des Phosgens oder als Product einer Nebenreaction) bewirkt und die Bildung des Dipiperidylcarbamids erst in zweiter Linie durch frei gewordenes Piperidin und Phosgen hervorgerufen wird, geht aus der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf genannte Acetylverbindungen hervor, wobei nur deren Hydrochlorate gebildet werden.

Die acetylierten Amidophenylpiperidine zeigen diese Spaltungsreactionen nicht; ebensowenig konnte das sonst so leicht hydrolysir-

¹⁾ W. Spindler, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1898.

²⁾ P. v. Gartzten, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1898.

³⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 3509.

bare Benzoylpiperidin zerlegt werden; Bedingung ist also die Bindung des Piperidin-Stickstoffes an sauerstofffreien Methan-Kohlenstoff.

Hr. Ed. Bry hat auf meine Veranlassung das Studium dieser Reaction auf andere Verbindungen ausgedehnt.

o-Acetylamidobenzylpiperidin,
 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_3\text{H}_{10}$.

o-Amidobenzylpiperidin (1 g), nach Lellmann und Pekrun¹⁾ bereitet, wird mit Essigsäureanhydrid (3 g) übergossen. Wenn die heftige Erwärmung nachgelassen, wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt und die dunkle Flüssigkeit in kaltem Wasser klar gelöst. Natronlauge scheidet die neue Verbindung als Oel ab. Durch Ausäthern und Umkrystallisiren des festen Aether-Rückstandes aus Ligroin erhält man kleine, weisse Nadeln. Schmp. 76° (uncorr.). Leicht löslich in Säuren und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 72.41, H 8.62, N 12.06.
 Gef. » 71.98, » 8.86, » 12.49.

Einwirkung von Phosgen auf *o*-Acetylamidobenzyl-
 piperidin.

o-Acetylamidobenzylpiperidin (2.5 g) wird in 30 g trockenem Chloroform gelöst, mit 10 ccm toluolischer, 20-procentiger Phosgenlösung vermischt und unter Chlorcalciumverschluss sich selbst überlassen. Nach 24 Stdn. ist der Phosgeneruch vollständig verschwunden; nun wird mit weiteren 10 ccm Phosgenlösung versetzt und nach abermals 24 Stdn. von einem rothbraunen, zähflüssig abgeschiedenen Oel (vorwiegend salzsaures Dipiperidylcarbamid) abfiltrirt und im Wasserbade zur Hälfte eingeeengt. Beim Erkalten scheiden sich kleine, weisse Nadeln ab, welche aus Benzol umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 114°.

Die Analyse deutet auf

o-Acetylamidobenzylchlorid, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOCl}$. Ber. C 58.85, H 5.44, N 7.62, Cl 19.34.
 Gef. » 58.96, » 5.92, » 7.52, » 18.72.

Beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäss verwandelt sich die Verbindung in, einen braunen Syrup, welcher beim Oeffnen des Gefässes Salzsäuredämpfe ausstößt. Die Structur dieses Körpers er giebt sich aus seinem Verhalten gegen Piperidin. Beim Erhitzen einer benzolischen Lösung des Chlorids mit der doppelt molekularen Menge Piperidin erhält man neben salzsaurem Piperidin das oben

¹⁾ Lellmann und Pekrun, Ann. d. Chem. 259, 40—61.

beschriebene, bei 76° schmelzende *o*-Acetylamidobenzylpiperidin glatt zurück, wenn man die Benzollösung eindampft und den öligen Rückstand aus Ligoïn umkrystallisirt.

Das Dipiperidylcarbamid wurde aus seiner salzsauren Lösung durch Natronlauge und Ausäthern als zähflüssiger Syrup erhalten, der nicht erstarren wollte. Wallach und Lehmann¹⁾ gewannen zuerst diese Verbindung aus Piperidylcarbaminsäurechlorid und Piperidin in fester Form vom Schmp. 42—43°.

Wir sahen daher von einer Analyse ab, konnten aber die Verbindung leicht bei der Hydrolyse mit kochender Natronlauge durch ihre Spaltungsproducte, Kohlensäure und Piperidin, identificiren.

p-Acetylamidobenzylpiperidin-Acetat,
 $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NC}_5\text{H}_{10}, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$

p-Amidobenzylpiperidin (10 g), nach Lellmann und Pekrun²⁾ gewonnen, wird mit der gleichen Gemichtsmenge Essigsäureanhydrid übergossen. Beim Erkalten erstarrt die flüssige Reaktionsmasse drusenartig und wird aus Benzol in kleinen, undeutlichen, rhombischen Krystallen erhalten. Schmp. 114°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3.$ Ber. C 65.75, H 8.21, N 9.58.
 Gef. » 66.19, » 8.43, » 9.38.

p-Acetylamidobenzylpiperidin wird aus der wässrigen Lösung seines essigsäuren Salzes durch Natronlauge und Umkrystallisiren aus Benzol durch Zusatz von Ligoïn in Blättchen gewonnen. Schmp. 146°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}.$ Ber. N 12.06. Gef. N 12.12.

Einwirkung von Phosgen auf *p*-Acetylamidobenzylpiperidin.

p-Acetylamidobenzylpiperidin (5 g), in 50 g trockenem Chloroform gelöst, wird, mit 20 ccm 20-procentiger toluolischer Phosgenlösung vermischt, 24 Stdn. unter Chlorcalciumverschluss sich selbst überlassen. Nachdem weitere 20 ccm Phosgenlösung wiederum 24 Stdn. eingewirkt haben, wird von ausgeschiedenem, salzsaurem Dipiperidylcarbamid abfiltrirt und die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Phosgeneruches eingeengt; beim Erkalten scheidet sich das erwartete, aus Benzol in flachen, zugespitzten, rhombischen Nadeln zu erhaltende *p*-Acetamidobenzylchlorid aus. Schmp. 155°.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOCl}.$ Ber. C 58.85, H 5.44, N 7.62, Cl 19.34.
 Gef. » 58.77, » 6.01, » 7.69, » 18.67.

¹⁾ Wallach und Lehmann, Ann. d. Chem. 237, 250.

²⁾ Lellmann und Pekrun, loc. cit.

Beim Erhitzen mit Piperidin in Benzollösung geht es wieder leicht in *p*-Acetylamidobenzylpiperidin vom Schmp. 146° über.

p-Acetylamidobenzylpiperidin-Hydrochlorat entsteht beim Einleiten trocknen Salzsäuregases in eine benzolische oder ätherische Lösung der Acetylbase und wird aus Alkohol-Aether in runden Krystalldrusen erhalten. Schmp. 218°.

$C_{14}H_{21}N_2OCl$. Ber. N 10.42. Gef. N 10.27.

m-Acetylamidobenzylpiperidin wird ebenso wie die *p*-Verbindung aus dem von Lellmann zuerst gewonnenen *m*-Amidobenzylpiperidin mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Es bildet weisse, glänzende Nadelchen aus Benzol Ligoïn. Schmp. 95°.

$C_{14}H_{20}N_2O$. Ber. C 72.41, H 8.62, N 12.06.
Gef. » 72.72, » 8.62, » 11.98.

m-Acetylamidobenzylchlorid wird aus vorstehend beschriebenen Piperidinderivat und Phosgen in derselben Weise gewonnen, wie die isomere *p*-Verbindung. Zu bemerken ist nur, dass beim Einengen der ursprünglichen Phosgen-Chloroform-Lösung das Rohproduct sich ölig abscheidet; wird aber das Oel mit Wasser verrührt, so resultirt festes *m*-Acetylamidobenzylchlorid, welches aus Benzol-Ligoïn in Nadeln vom Schmp. 89° krystallisirt.

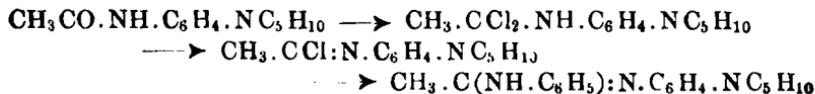
$C_9H_{10}NOCl$. Ber. C 58.85, H 5.44, N 7.62.
Gef. » 58.97, » 5.53, » 7.62.

o-Acetylamidophenylpiperidin. Essigsäureanhydrid (8 g) wirkt auf *o*-Amidophenylpiperidin (5 g) von Lellmann unter starker Erwärmung ein. Natroulauge scheidet aus dem in Wasser gelösten Reactionsproduct die Acetylbase ölig ab; ihre ätherische Lösung hinterlässt ein dunkelgrünes Oel, welches nicht erstarrt. Beim schnellen Destilliren unter gewöhnlichem Druck geht bei 340° ein hellgelbes Oel über, welches, ohne zu erstarren, im Exsiccator dunklere Farbe annimmt. Die Analyse weist auf die erwartete Acetylverbindung hin.

$C_{13}H_{18}N_2O$. Ber. C 71.55, H 8.25.
Gef. » 71.67, » 8.33.

Einwirkung von Phosgen auf *o*-Acetylamidophenylpiperidin.

Hierbei bildet sich das entsprechende Amidchlorid, welches unter Verlust von Salzsäure in ein Imidchlorid übergeht; Letzteres wurde nicht isolirt, sondern durch Anilin in das Aethenyldiphenylpiperidylamidin übergeführt:



o-Acetylamidophenylpiperidin (4 g), in 20 g Chloroform gelöst, wird mit 16 ccm toluolischer Phosgenlösung vermischt; unter schwacher Erwärmung beginnt aus dem unter Chlorcalciumverschluss befindlichen Gemisch langsame Kohlensäureentwicklung. Am nächsten Tage wird 4 Stdn. auf 40° erwärmt und dann bei Wasserbadhitze das etwa noch vorhandene Phosgen vertrieben. Nach Zusatz von überschüssigem Anilin (5 g) wird 1 Std. auf dem Dampfbade erhitzt. Die salzsaure Lösung des syrupösen Rückstandes wird ausgeäthert und dann mit Natronlauge alkalisch gemacht; man erhält hierbei ein Gemenge von Anilin und dem neuen Amidin; Ausäthern und 5-stündiges Erhitzen des Aether-Rückstandes auf 100° liefert eine beim Erkalten erstarrende Masse, welche aus Alkohol (96-proc.) in hellbraunen Nadeln erhalten wird. Schmp. 135°.

$C_{19}H_{23}N_3$. Ber. C 77.81, H 7.84, N 14.33.

Gef. » 77.45, » 8.09, » 14.40.

Das Amidin bildet gut krystallisierende Salze, wie z. B. ein Hydrochlorat, Pikrat und Platinat.

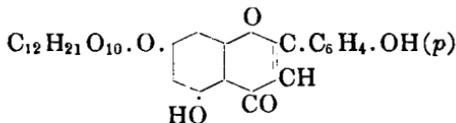
Phosgen hat also den Piperidinrest vom Benzolkern nicht abgespalten.

Berlin. Dr. Kühn's Laboratorium.

473. E. Vongerichten: Ueber Apiin.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In meiner letzten Mittheilung über Petersilienglucoside¹⁾ wird für Apiin die folgende Constitutionsformel in Vorschlag gebracht:



Nach der schönen Synthese des 1.3.4'-Trioxyflavons und dessen Identificirung mit Apigenin durch J. Czajkowski, St. von Kostanekki und J. Tambor²⁾ sind die Beweise für die Berechtigung dieser Annahme leicht zu erbringen. Es handelt sich hier nur noch um die Frage nach der Stellung des Zuckerrestes am Apigenin. In Letzterem lassen sich nach A. G. Perkin³⁾ zwei von den drei vorhandenen Hydroxylen alkyliren, das dritte Hydroxyl in Orthostellung zur Carboxyl-Gruppe widersteht, entsprechend den früheren Beobachtungen von

¹⁾ Diese Berichte 33, 2334.

²⁾ Diese Berichte 33, 1988.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 805.