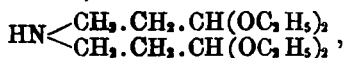


**673. A. Wohl und M. S. Losanitsch: Über Tetrahydro-
pyridin-aldehyd-3 und Piperidin-aldehyd-3.**

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Die nachstehend beschriebene Untersuchung geht aus von dem Imido-dipropionacetal,



welches im wesentlichen nach den früheren Angaben von Wohl und seinen Mitarbeitern¹⁾ dargestellt wurde. Aus dem über 175° (14 mm) siedenden Anteile läßt sich auch die tertiäre Triacetalbase isolieren.

Für den Zweck dieser Arbeit galt es, möglichst gute Ausbeuten an sekundärer Base zu erzielen und die Bildung von tertiärer zurückzudrängen. Vollständig gelingt dies nicht, denn selbst bei der Anwendung eines großen Überschusses an Ammoniak (auf 1 Mol. Acetal 7 Mol. Ammoniak) bildeten sich doch nicht unbeträchtliche Mengen davon.

1 Mol. Chlorpropionacetal²⁾ wird mit 6 Mol. Ammoniak, in soviel absolutem Alkohol gelöst, daß die Normalität 9—12 beträgt, im eisernen

¹⁾ Diese Berichte **33**, 4161 [1905].

²⁾ Das Chlorpropionacetal wird nach der Vorschrift von A. Wohl und Emmerich (diese Berichte **33**, 2763 [1900]) aus Acrolein, Alkohol und Salzsäuregas bereitet, das Acrolein durch Destillation von Dynamitglycerin mit Borsäure. Bei der dafür vor einer Reihe von Jahren von A. Wohl und C. Neuberg mitgeteilten Vorschrift (diese Berichte **32**, 1352 [1899]) ist die Ausbeute zu hoch angegeben worden, und es ist mir trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, die Ursache der früheren Angabe aufzuklären. Der Irrtum ist inzwischen von verschiedenen Seiten bemerkt und erörtert worden, so von Nef (Ann. d. Chem. **335**, 191) und von Lockemann und Liesche (Journ. f. prakt. Chem. [2] **71**, 474).

Trotzdem sich aber übereinstimmend mit den Feststellungen der letztgenannten Autoren die wirklichen Ausbeuten nicht höher stellen als nach dem älteren Verfahren mit Kaliumbisulfat, und die Reindarstellung des Acroleins wegen Beimengung von Aldehyd sogar schwieriger ist, möchte ich doch für präparative Arbeiten, die von einem Rohacrolein ausgehen können, das Borsäureverfahren nach wie vor als das bequemere empfehlen. Ich habe danach im Laufe der Zeit mehrere hundert Kilo Glycerin verarbeiten lassen und bin der Ansicht, daß die im anderen Falle notwendige Reinigung des Acroleins von schwefliger Säure mittels Bleioxyd eine so überaus lästige Operation darstellt, daß deren Beseitigung auch ohne Erhöhung der Ausbeute einen erheblichen Vorteil bietet.

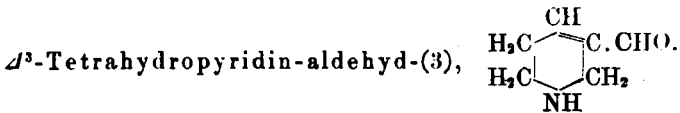
Autoklaven, der sich in einem Ölbad befindet, auf 110—112° (Ölbadtemperatur) 8—10 Stunden erhitzt und, wie früher beschrieben, weiter verarbeitet. Das Chloracetal muß vollständig verbraucht sein, sonst findet während der Fraktionierung noch weitere Umsetzung unter Freiwerden von Salzsäure statt, die Destillate werden mehr oder weniger stark gefärbt und lassen sich durch bloße Destillation nicht reinigen. Bei der fraktionierten Destillation des Gemenges aller drei Acetalbasen wird die erste Rohfraktion im gewöhnlichen Vakuum bis ca. 145° (12—16 mm); die zweite im hohen Vakuum bis 110° (0.1—0.2 mm), die dritte darüber aufgefangen. 250 g Chloracetal ergaben, im Mittel aus 11 Versuchen, von der ersten Fraktion 100 g, von der zweiten 70 g, von der dritten 15 g und dazu 15 g eines stark zersetzten Rückstandes. Es tritt manchmal ein überaus lästiges Schäumen und Spritzen auf. Gleiche Fraktionen verschiedener Darstellungen werden für sich nochmals fraktioniert.

Die sekundäre Base erhält man so als vollständig farblose, blauviolett fluoreszierende Flüssigkeit, die mit der Zeit schwach gelblich wird. Die manchmal gelbe oder sogar rote Farbe derselben rührt wahrscheinlich von unvollständiger Zersetzung der Chlorhydrate bei der Behandlung mit Alkali her, kann durch wiederholtes Destillieren allein nicht beseitigt werden, wohl aber durch eine Wiederholung der Behandlung mit Alkali.

Wie aus den oben angegebenen Mengen der Rohfraktionen zu ersehen ist, bilden sich nach diesem Verfahren auch beträchtliche Mengen primärer Acetalbase. Diese läßt sich auf sekundäre und tertiäre verarbeiten, indem man drei Teile β -Amidopropionacetal mit einem Teil Chlorpropionacetal 8—10 Stunden lang auf 110—115° erhitzt.

Die tertiäre Base stellt ein citronengelbes, dickflüssiges Öl dar, das sich mit gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischt; auf Wasser schwimmt es, ohne sich darin merklich zu lösen. K_{p11} . 209—210° (Bad 230°), $K_{p0.06}$. 127—128° (Bad 160—190°), Steighöhe ca. 12 cm¹). Bezüglich Analyse und weiterer Untersuchung dieser Base vergleiche die nachstehende Arbeit von A. Wohl und E. Grosse.

¹) Eine solche Siedepunktangabe kann für den Identitätsnachweis nicht im gleichen Sinne dienen, als eine Angabe des Siedepunkts unter höherem Druck, weil die abgelesene Temperatur, bei der Destillation unter ca. 0.3 mm, wesentlich beeinflusst wird von der Steighöhe der Dämpfe, Schnelligkeit des Übergehens, Badtemperatur und anderen Umständen, deren konstantes Einhalten große Unsicherheit bietet; vergl. die diesbezüglichen Untersuchungen von Krafft (diese Berichte 38, 262 [1905]).



Zur hydrolytischen Spaltung des Imidodipropionacetals und darauf folgenden Kondensation wurde die doppelte Menge rauchender Salzsäure, die zur Salzbildung nötig ist, angewendet.

In einen tarierten, weiten Destillationskolben mit kurzem Hals, beschickt mit 15 ccm rauchender, mit Kältemischung abgekühlter Salzsäure, werden 28 g Base langsam eingetropf, das teilweise ausgeschiedene salzsaure Salz durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, im Vakuum bei 45—50° zu ziemlich dicker Konsistenz eingedampft, auf 80—90° erhitzt, wobei es dünnflüssig wird und wiederum im Vakuum bei 50° eingedampft; die Masse erstarrt meist direkt zum Krystallkuchen, der noch 2,5—4 g Wasser enthält. Bleibt die Krystallisation aus, so wird der genügend eingeengte Sirup mit einem kleinen, für sich zur Krystallisation gebrachten Teile geimpft und in Ruhe belassen. Kratzen und Schütteln führt zu äußerst feiner Krystallbildung und macht das Absaugen unmöglich. Auch gut auskrystallisiertes Produkt verschmiert, wenn es in verschlossenem Gefäße länger als nötig steht, deshalb sind alle diese Operationen schnell hinter einander auszuführen. Der Krystallbrei wird scharf abgesaugt oder in der Zentrifuge abgeschleudert, mit Alkohol nachgewaschen und aus heißem, absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an mehr oder weniger gefärbtem Rohprodukt beträgt 50—60 %, bestenfalls 75 % der Theorie. Das Gelingen der Operation hängt aber von der Beachtung aller Umstände ab und erfordert deshalb einige Übung. Die sekundäre Base soll möglichst rein sein; es scheint, daß schon kleine Mengen primärer Base darin starke Färbung verursachen und die Krystallisation hemmen. Durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Aceton, das sehr wenig Wasser enthält, wird das Salz schneeweiß erhalten. Wenn es sich um die Darstellung weniger reiner Produkte handelt oder das Rohprodukt nicht zu stark verunreinigt ist, so ist es vorteilhafter, statt des zeitraubenden Umkrystallisierens aus Aceton dasselbe aus heißem Alkohol vorzunehmen.

Der salzsaure Aldehyd krystallisiert in Nadeln, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, fast ebenso leicht in heißem Alkohol, in kaltem viel weniger, in Äther oder trockenem Aceton gar nicht; in Aceton, das auf 100 ccm 1 ccm Wasser enthält, ist das Salz in der Siedehitze etwas löslich. Es reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und schmilzt unter Zersetzung bei 144—145° (korr.).

0.3268 g Sbst.: 0.3195 g AgCl.

$C_6H_9ON.HCl$. Ber. Cl 24.07. Gef. Cl 24.17.

Oxim-Chlorhydrat. 1.5 g salzsaurer Aldehyd, in wenig Wasser gelöst, wurden mit einer konzentrierten Lösung von 0.7 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, worauf die Krystallisation schnell erfolgte. Die erste Krystallisation betrug 80% der Theorie, aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere kleine Mengen gewinnen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (ein Volumen Alkohol und ein Volumen Wasser) wird es vollständig farblos; es löst sich leicht in kaltem Wasser und heißem, verdünntem Alkohol, in absolutem Alkohol oder Äther ist es unlöslich. Zur Darstellung dieses Oxims kann auch das Rohprodukt von der hydrolytischen Spaltung des Acetals, ohne daß es zur Krystallisation gebracht ist, Verwendung finden. (Ausbeute 70%.) Es zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 252° (korr.).

0.2548 g Sbst.: 0.2272 g AgCl.

$C_6H_{11}ON_2Cl$. Ber. Cl 21.85. Gef. Cl 22.01.

Das freie Oxim wird aus seinem Chlorhydrat erhalten, indem man die konzentrierte wäßrige Lösung mit überschüssigem gepulvertem Kaliumcarbonat versetzt und die Krystallisation durch Kühlen mit Eis vervollständigt. Das durch Absaugen von den alkalischen Mutterlauen erhaltene Gemisch von Oxim und Kaliumcarbonat wird im Vakuum getrocknet und mit heißem Benzol am Rückflußkühler einige Male ausgekocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Oxim in farblosen, zu Rosetten vereinigten Krystallen aus. Es löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol, weniger in kaltem Wasser, Aceton oder Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin. Das zweimal aus wenig Wasser umkrystallisierte Produkt erweicht beim langsamen Erhitzen bei 142° und schmilzt bei 144.5—145.5° (korr.).

0.1387 g Sbst.: 26.4 ccm N (17.8°, 748.5 mm).

$C_6H_{10}ON_2$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.01.

Der Darstellung und Isolierung des freien Aldehyds standen erhebliche Schwierigkeiten im Wege. Versetzt man eine konzentrierte wäßrige, gut abgekühlte Lösung des Hydrochlorids mit fein gepulvertem Kaliumcarbonat, so tritt sofort ein aminartiger Geruch auf, ohne eine Ölabscheidung, wie dies bei den am Stickstoff substituierten Aldehyden der Fall ist, und es scheiden sich nach einiger Zeit amorphe Produkte aus. Bei wiederholtem Ausschütteln nimmt Äther etwas Aldehyd auf, die ätherischen Auszüge reduzieren die Fehlingsche Lösung und die ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, und hinterlassen nach Abdampfen des Äthers einen Sirup, der fest wird und sich in Äther nicht mehr löst; dagegen ist er in Alkohol, Benzol oder warmem Wasser, noch leichter in Chloroform löslich. Ebenso wenig

wie hierbei, gelang es, Aldehyd in reinem Zustande zu gewinnen durch die Einwirkung berechneter Mengen einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat. Hier wird ein dicker Sirup erhalten, von reduzierenden Eigenschaften, der aber nicht fest wird und dessen Zusammensetzung auf eine einfache Formel nicht zurückzuführen ist (Analyse I.). Endlich wurde im Diäthylamin, worin der Aldehyd löslich ist, das geeignete Mittel zur Isolierung gefunden.

5.0 g reiner salzsaurer Aldehyd werden portionsweise in 15 ccm mit Eis abgekühltes Diäthylamin eingetragen und, um die Bildung von Klumpen zu vermeiden, verrührt. Die Umsetzung erfolgt augenblicklich und der Aldehyd befindet sich in der Lösung. Nach dem Absaugen vom ausgeschiedenen Diäthylaminchlorhydrat und Nachwaschen mit Diäthylamin wird das Filtrat im Vakuum bei 25–30° eingedampft, wobei der Aldehyd als schaumige, spröde, gelbliche Masse zurückbleibt, die alle Aldehydeigenschaften besitzt, aber keineswegs ein reines Produkt darstellt (Analyse II.). Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt in Chloroform gelöst, mit einer kleinen Menge absolutem, über Natrium getrocknetem Äther versetzt, solange dunkle, harzige Massen sich ausscheiden, abfiltriert, reichlich mit Äther versetzt und in verkorktem Erlenmeyer-Kolben einige Zeit belassen. Dabei schied sich der polymere Aldehyd als gelbliches, amorphes Produkt aus, das abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde (Analyse III.). Die Analyseergebnisse waren unbefriedigend, aber eine Wiederholung der beschriebenen Umfällung führte nun (Analyse IV.) zu dem analysenreinen Aldehyd. Die Analyse V. drückt die Zusammensetzung eines ebenfalls zweimal aus Chloroform mit Äther gefällten Produkts aus, das von einer anderen Darstellung stammt.

Analyse des freien Aldehyds.

1. 0.2616 g Sbst.: 0.6160 g CO₂, 0.2268 g H₂O.
2. 0.1753 g Sbst.: 0.4278 g CO₂, 0.1334 g H₂O. — 0.1357 g Sbst.: 16.6 ccm N (25°, 742 mm). — 0.1851 g Sbst.: 0.4520 g CO₂, 0.1481 g H₂O.
3. 0.1396 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.1005 g H₂O.
4. 0.1538 g Sbst.: 0.3672 g CO₂, 0.1105 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 18.9 ccm N (22.2°, 757 mm).
5. 0.1513 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.1129 g H₂O.

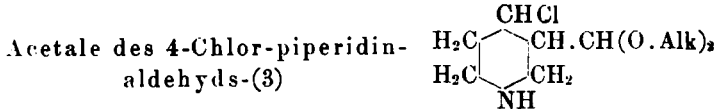
	Gef.			Gef.		Ber. für C ₆ H ₉ ON	
	Rohprodukte			gereinigte Produkte			
	I.	II.	III.	IV.	V.		
C	64.22	66.56	66.60	65.70	65.11	65.04	64.86
H	9.63	8.46	8.59	8.00	7.98	8.29	8.11
N	—	—	13.68	—	12.73	—	12.61

Durch die Übereinstimmung der Analysen IV. und V. wird erwiesen, daß nicht etwa eine zufällige Kompensation von Verunreinigungen vorliegt, sondern daß auf diesem Wege der freie Tetrahydropyridinaldehyd in polymerer Form regelmäßig und in reinem Zustande zugänglich ist.

Derselbe ist eine schwach gelblich gefärbte Substanz, die sich in Alkohol, Methylalkohol, noch leichter in Chloroform löst; mit wenig Wasser übergossen, geht er sehr langsam in die Lösung, die sirupös ist, stark alkalisch reagiert und Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines dichten Silberspiegels reduziert. Aus dem amorphen Aldehyd wird das bereits beschriebene Chlorhydrat des Aldehyds regeneriert, wofür sich auch unreinere Produkte eignen. Die salzsaure Lösung hinterläßt dabei einen Sirup, der erst durch Impfen mit dem Chlorhydrat, dann aber sofort in charakteristischen langen, dünnen Nadeln krystallisiert. Es wurde vorgezogen, die Identifikation mit dem besser krystallisierenden salzsauren Oxim durchzuführen, da die Reindarstellung des Aldehydchlorhydrats aus Sirupen mit großen Verlusten verbunden ist. Mit der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, scheidet die Lösung des freien Aldehyds in Salzsäure das salzsaure Oxim aus, das sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als identisch mit dem schon beschriebenen Oxim erwies, wie an Löslichkeitsverhältnissen, Krystallform, Schmelzpunkt und Mischprobe geprüft wurde.

0.1248 g Sbst.: 18.2 ccm N (19.8°, 760 mm).

$C_6H_{11}O_2NCl$. Ber. N 17.23. Gef. N 17.00.



Das Diäthylacetal wurde zunächst aus dem salzsauren Aldehyd auf dieselbe Weise erhalten, wie das analoge am Stickstoff äthylierte Chloracetal¹⁾, nur mit dem Unterschiede, daß die Reinigung des Aldehyds mit Bisulfidlösung weggelassen werden konnte, da der neben Chloracetal gleichzeitig auftretende sirupöse freie Aldehyd nicht destillierbar ist und infolge dessen im Destillationskolben als dunkel gefärbter Rückstand hinterbleibt. Viel bequemer ließ sich dann aber das Chloracetal unmittelbar aus dem mit Säure behandelten Imidodipropionacetal ohne vorherige Isolierung des salzsauren Aldehyds erhalten.

Die Diacetalbase wird hydrolytisch gespalten und weiter behandelt, wie es oben bei der Darstellung des salzsauren Aldehyds geschildert worden ist. Der Krystallbrei oder der Syrup (aus 28 g Base), der noch ca. 2—4 g Wasser enthält, wird in der Wärme mit 50 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, mit Kältemischung abgekühlt, mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und über

¹⁾ Diese Berichte 38, 4168 [1905].

Nacht stehen gelassen. Nach Entfernung eines erheblichen Teils Salzsäure durch Evacuieren mit der Wasserstrahlpumpe trägt man den Kolbeninhalt portionsweise in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von Natriumäthylat (aus 20 g Natrium) langsam ein, versetzt vorsichtig mit Wasser und verdampft im Vakuum bei ca. 40—50°. Das schwach braun gefärbte, auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Öl wird im Scheidetrichter abgehoben, die wäßrige, durch ausgeschiedenes Chlornatrium getrübe Schicht dreimal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge mit dem abgehobenen Öl über Kaliumcarbonat 12 Stunden belassen, der Äther abgedampft und der Rückstand in hohem Vakuum destilliert, ohne Beachtung des manchmal sehr lästigen Spritzens und des Thermometerganges, da infolge der erforderlichen Überhitzung des Bades das sonst einheitliche Destillat innerhalb weiter Grenzen übergeht. Es verbleibt ein beträchtlicher, stark gefärbter, die Fehlingsche Lösung reduzierender Rückstand. Bei der zweiten Destillation geht das Chloracetal konstant bei 74° (0.15 mm Bad 105°, Steighöhe 6 cm) ohne nennenswerten Vorlauf über; Ausbeute 62% der Theorie.

Das wasserhelle Öl mischt sich mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Petroläther, in Wasser ist es wenig löslich.

0.2909 g Sbst.: 0.1867 g AgCl.

$C_{10}H_{20}O_2NCl$. Ber. Cl 16.2. Gef. Cl 15.87.

Durch Erhitzen des Chlorpiperidinaldehyd-diaethylacetals mit Natriummalonsäuremethylester, Natriummalonsäureäthylester, Natriumcyanessigester, Natriummalonitril, Natriumacetessigester und Kaliumacetessigester in alkoholischer Lösung mit und ohne Jodnatrium gelingt es nicht, faßbare Verbindungen zu erhalten, ebensowenig wie aus dem Chlorpiperidinaldehyd-dimethylacetal und Cyankalium oder aus dem weiter unten beschriebenen Benzoyl- γ -chlorpiperidinaldehyd-diäthylacetal und Natriummalonsäureäthylester, Natriummalonsäuremethylester oder Natriumcyanessigester. Die Ursache dieser unerwarteten negativen Resultate ergab sich, als durch Titration festgestellt wurde, daß aus diesen chlorhaltigen Basen beim Kochen in alkoholischer Lösung eine Salzsäureabspaltung eintritt, die durch die Anwesenheit von Jodnatrium noch begünstigt wird und in allen Fällen mit größerer Geschwindigkeit erfolgt als der erwartete Austausch des Halogens gegen eine Kohlenstoffbindung. Es ergab sich dann weiter, daß das völlig klare Chloracetal beim Stehen nach einigen Wochen dickflüssig wird, eine gelbe Farbe annimmt und mit Silbernitrat Chlor als Ion nachweisen läßt; es tritt also auch unter diesen Umständen bereits eine ganz allmähliche Salzsäureabspaltung bei gewöhnlicher Temperatur ein, die in der Hitze beträchtlich beschleunigt wird.

Die Abspaltung der Salzsäure erfolgt noch weit leichter, wenn an Stelle der Acetalgruppe die freie Aldehydgruppe tritt und hier sogar in salzsaurer Lösung; aus diesem Grunde ließ sich durch die hydrolytische Spaltung des Chloracetals kein Chloraldehyd erhalten,

sondern es entsteht lediglich das Hydrochlorid des Tetrahydropyridinaldehyds (Schmp. 144—145°, Mischprobe). Es scheint, daß die spontane Salzsäureabspaltung aus den 4-Chlorderivaten dieser Körperklasse allgemein auftritt, wenn das 3-Kohlenstoffatom eine reaktive Gruppe trägt, denn sie erfolgt eben so leicht auch bei dem später zu beschreibenden Nitril.

	Acetal	erhitzt mit	unter Zusatz von	Stunden	Temperatur	HCl-Abspaltung
1.	2.2 Chlorpiperidin-äthylacetal	5 ccm Methylalkohol	—	8	100	10.0 %
2.	»	»	1.5 NaJ	8	100	30.0 »
3.	1.18 <i>n</i> -Methylchlorpiperidinäthylacetal	»	0.75 NaJ	4	125—130	32.0 »
4.	»	»	»	8	100	5.5 »
5.	1.63 <i>n</i> -Benzoylchlorpiperidinäthylacetal	10 ccm Methylalkohol	»	8	100	0 »
6.	»	»	»	4	130—140	9.5 »

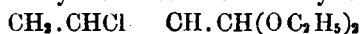
Auf demselben Wege, wie die zuvor beschriebene Verbindung, wurde auch das Dimethylacetal, jedoch nur in einer Ausbeute von 25 % der Theorie, erhalten. Es ist ein wasserhelles, in Wasser und in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lösliches Öl und siedet bei 68—69° (0.15 mm, Bad 100°).

0.3523 g Sbst.: 0.2611 g AgCl.

$C_8H_{16}O_2NCl$. Ber. Cl 18.35. Gef. Cl 18.33.

Es spaltet beim Stehen Salzsäure ab; mit rauchender Salzsäure behandelt, entsteht das Tetrahydroaldehydchlorhydrat. (Schmp. 144—145°, Mischprobe.)

N-Methylderivat des Diäthylacetals,



Es war von Interesse, auch in einer Verbindung mit tertiärem Stickstoff die Beweglichkeit des Chloratoms festzustellen. Als Ausgangsmaterial diente das methylierte Imidodiacetal, $CH_3 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$ das von der weiter unten folgenden Arbeit von A. Wohl und A. Johnson her zur Verfügung stand; es wurde nach dem für die Äthylverbindung früher beschriebenen Verfahren¹⁾ gearbeitet und das Chloracetal in einer Ausbeute von 68 % erhalten; Sdp. 66° (0.13 mm, Bad 80—90°); es besitzt alle Eigenschaften der anderen Chloracetale.

¹⁾ Diese Berichte 38, 4169 [1905].

0.1979 g Sbst. : 0.1218 g AgCl.

Ber. Cl 15.07. Gef. Cl 15.22.

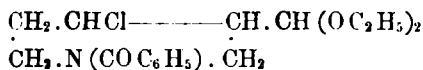
Durch hydrolytische Spaltung mit Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des Arecaidinaldehyds (vergl. die oben erwähnte Arbeit), das nach dem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol bei 194—195° (korr.) schmilzt. Zu weiterer Sicherheit wurde das Salz noch als Oximchlorhydrat, Schmp. 241° (korr.) (Mischprobe), identifiziert.

0.2666 g Sbst.: 0.2394 g AgCl.

$C_{11}H_{22}O_2NCl$. Ber. Cl 21.98. Gef. Cl 22.20.

Nach 4-stündigem Erhitzen auf 130° in methylalkoholischer Lösung mit wasserfreiem Jodnatrium ist es dunkel geworden, die Titration ergibt eine Umsetzung zu 32 % (unter Nr. 3 obiger Tabelle verzeichnet).

N-Benzoylderivat des Diäthylacetals,



Das Benzoylchloroacetal entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man auf 8.9 g mit überschüssiger Sodalösung vermisches und mit Eis gekühltes Chloroacetal 5.6 g Benzoylchlorid einwirken läßt. Das Reaktionsprodukt, mit Äther ausgezogen, mit Kaliumcarbonat von kleineren Mengen Wasser befreit, liefert nach Abdunsten des Äthers einen Sirup, der beim Aufbewahren im Eisschrank nach ein paar Tagen fest wird.

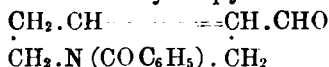
Die weiche, schwach gelb gefärbte Masse, die unscharf zwischen 35—40° schmilzt, löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und läßt sich nicht umkrystallisieren; in Wasser ist es ganz unlöslich. Es reduziert meist noch etwas die Fehlingsche Lösung. Beim Erhitzen für sich oder mit wasserfreiem Jodnatrium spaltete sich Salzsäure ab, aber langsamer, als es bei den letzt beschriebenen Verbindungen der Fall war.

0.3415 g Sbst.: 0.1396 g AgCl.

Ber. Cl 10.91. Gef. Cl 10.11.

Durch die Hydrolyse mit Salzsäure entsteht:

N-Benzoyl- Δ^3 -tetrahydropyridinaldehyd-(3),



Die Darstellung erfolgt zweckmäßig direkt aus dem leicht zugänglichen Imidodiäcetal $\text{HN}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$. Zu 9.3 g dieser Base, mit 3 ccm Pyridin¹⁾ versetzt, wird 4.7 g (4.0 ccm) Benzoylchlorid unter Kühlung zugetropt, dann mit 3 ccm rauchender Salzsäure ver-

¹⁾ Ebenso gut kann man Kaliumcarbonat anwenden.

setzt und auf dem Wasserbade erwärmt bis zum Dünflüssigwerden. Die Krystallisation wird zumeist erst durch Impfen ausgelöst, oder wenn man das Reaktionsprodukt mit etwas Äther überschichtet und sich selbst überläßt; die Anregung geht dann von den durch Verdunsten des Äthers entstandenen Krystallen aus. Der dunkle Krystallbrei wird abgesaugt, durch Waschen mit Wasser von Pyridinsalzen befreit und entweder aus viel Wasser oder, nach Trocknen im Vakuum, aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute nahezu quantitativ.

Der benzoyleerte Aldehyd ist farblos, reduziert die Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Ligroin oder Äther wenig, in Wasser noch weniger und in Petroläther ist er unlöslich. Schmp. 90.5—91.5° (korr.).

0.1814 g Sbst.: 0.4808 g CO₂, 0.0982 g H₂O — 0.1483 g Sbst.: 8.3 ccm N (17.1°, 758 mm).

C₁₃H₁₃O₂N. Ber. C 72.56, H 6.05, N 6.51.

Gef. » 72.29, » 6.02, » 6.57.

N-m-Nitrobenzoyl-tetrahydropyridinaldehyd,



Zu 14.0 g sekundärer Diacetalbase, mit 5 ccm Pyridin versetzt, werden unter Kühlung mit Wasser 9.3 g fein pulverisiertes *m*-Nitrobenzoylchlorid allmählich zugegeben. Das Reaktionsprodukt von sirupöser Konsistenz, nach ein paar Stunden mit 5 ccm rauchender Salzsäure versetzt, gibt nach einigem Umrühren eine dicke Flüssigkeit. Die vollständige Hydrolyse und Kondensation erfolgt schnell beim Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Dünflüssigwerden und darauf folgenden Festwerden der gelbbraunen Masse; dieselbe wird abgesaugt, mit Wasser von Pyridinsalzen befreit, getrocknet, von *m*-Nitrobenzoesäure durch Übergießen mit kaltem Aceton und scharfes Absaugen befreit, dann aus ziemlich viel siedendem Aceton unter Entfärben mit Tierkohle umkrystallisiert und so farblos in einer Ausbeute von 60% der Theorie erhalten.

Prismen, in kaltem Wasser nicht, in heißem wenig, in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform leichter löslich, unlöslich in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, sintert bei 160° und schmilzt bei 161—162° (korr.); reduziert die Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. In starker Salzsäure ist die Verbindung löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser als Öl aus, das bald zu in Rosetten gruppierten Nadeln erstarrt.

0.1960 g Sbst.: 0.4330 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 18.4 ccm N (21.4°, 735 mm).

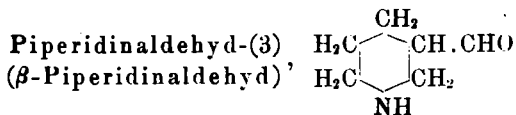
C₁₃H₁₂O₄N₂. Ber. C 60.00, H 4.61, N 10.77.

Gef. » 60.25, » 4.53, » 10.82.

Die Verbindung wurde 48 Stunden im Rohr mit flüssiger Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur belassen. Das Reaktionsprodukt ist bromhaltig, zersetzt sich schon beim Stehen im Chlorcalcium-exsiccator unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure; mit Wasser erwärmt, schmilzt es bei ca. 50°, um wiederum zu erstarren, wobei der *m*-Nitrobenzoylaldehyd regeneriert wird (Mischprobe).

Es gelang nicht, unter gleichzeitiger Salzsäureanlagerung diesen Aldehyd zu acetalisieren, wie dies bei den analog konstituierten nicht säuresubstituierten Aldehyden beobachtet worden war. Bei allen derartigen Versuchen wird der Aldehyd quantitativ zurückgewonnen. Beim Erhitzen des Aldehyds mit absolut-alkoholischer Salzsäure im Rohr auf 100° spaltete sich *m*-Nitrobenzoesäure als Äthylester ab, der durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Schmelzpunkt des *m*-Nitrobenzoesäureäthylesters gehen stark auseinander. E. Kopp gibt 47°¹⁾ und Chancel²⁾ 42° an; deshalb wurde der Ester aus Kahlbaum-schem *m*-Nitrobenzoylchlorid und Äthylalkohol zum Vergleich dargestellt und nach wiederholtem Umkrystallisieren der Schmelzpunkt bei 41° (ganz langsam erhitzt) gefunden.

Durch die Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf Chlorpiperidinacetal wurde ein Sirup erhalten, offenbar benzoilyliertes Acetal, da es bei der Hydrolyse denselben Aldehyd gab.



Um nach Baeyer³⁾ Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen, werden 10 g Chlorpiperidinacetal, in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, in der Siedehitze unter Zufügen der weiter nötigen Menge absoluten Alkohols mit 25 g metallischem Natrium reduziert, die abgekühlte Flüssigkeit mit Wasser versetzt, der Alkohol im Vakuum abgedampft, das auf der Oberfläche der stark alkalischen Flüssigkeit schwimmende Öl abgehoben, die wäßrige Schicht mit Äther ausgeschüttelt, die mit dem abgehobenen Öl vereinigten ätherischen Auszüge über Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand im hohen Vakuum destilliert; Ausbeute 80 % der Theorie und darüber.

Das Piperidindiäthylacetal ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter 0.15 mm bei 55° (Bad 80–85°), unter 8.5 mm bei 104.5–

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 1847/48, 737.

²⁾ Ann. d. Chem. 72, 275.

³⁾ Diese Berichte 12, 459 [1879].

105° siedet, sich mit Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischt und an der Luft Kohlensäure anzieht; Fehling'sche Lösung wird erst nach Hydrolyse mit Salzsäure reduziert.

0.2077 g Sbst.: 0.4872 g CO₂, 0.2094 g H₂O.

C₁₀H₂₁O₂N. Ber. C 64.17, H 11.23.

Gef. > 63.97, > 11.20.

Platinsalz des β -Piperidinaldehyds, (C₆H₁₁ON)₂.H₂PtCl₆. Durch die Hydrolyse des Piperidinacetals mit rauchender Salzsäure entsteht ein Sirup von reduzierenden Eigenschaften, aber das Piperidin-aldehyd-chlorhydrat konnte nicht daraus krystallisiert erhalten werden; deshalb wurde sein Platinsalz dargestellt und untersucht.

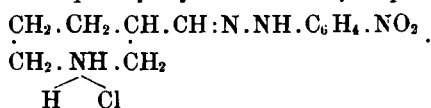
Ein Teil Acetal wurde in zwei Teile mit Eis abgekühlter Salzsäure langsam eingetropft, auf dem Wasserbade kurz erwärmt, mit einer etwas größeren als der berechneten Menge Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Nach einiger Zeit scheiden sich harte, am Boden der Krystallisierschale fest haftende, orange Nadeln oder Rhomboeder aus, die aus verdünnter Salzsäure, beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure, umkrystallisiert werden. In Wasser oder verdünnter Salzsäure ist das Platinsalz mehr löslich in der Hitze als in der Kälte, aber es fällt beim Erkalten der Lösung amorph aus; in Alkohol, Äther oder Aceton ist es unlöslich, beim Erhitzen zersetzt es sich, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 168—178°.

0.4081 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.3342 g CO₂, 0.1404 g H₂O. — 0.3146 g Sbst. (auf 105° getrocknet): 0.0958 g Pt.

C₁₂H₂₂O₂N₂.H₂PtCl₆. Ber. C 22.65, H 3.77, Pt 30.66.

Gef. > 22.34, > 3.82, > 30.45.

Salzsaures *m*-Nitrophenylhydrazon des β -Piperidinaldehyds,



Das mit rauchender Salzsäure wie üblich gespaltene Piperidinacetal wurde mit einer mit berechneter Menge Salzsäure neutralisierten, konzentrierten Lösung von *m*-Nitrophenylhydrazin, die vom ausgeschiedenen Harz abfiltriert war, versetzt. Die Lösung trübt sich infolge des öligen Ausscheidens des Nitrophenylhydrazons, das nach einigem Stehen in Eis krystallinisch wird. Umkrystallisiert aus Alkohol ist es goldgelb, löst sich in Alkohol und Wasser, nicht in Äther, und zersetzt sich beim Erhitzen unter starkem Schäumen bei 232—233° (korr.).

0.1727 g Sbst.: 29.6 ccm N (18.0°, 741 mm).

C₁₂H₁₇O₂N₄Cl. Ber. N 19.68. Gef. N 19.60.

Freier Aldehyd. Da das Hydrochlorid nicht krystallisiert, mußte die sirupöse Lösung desselben auf anderem Wege für die Um-

setzung mit Diäthylamin ganz trocken erhalten werden. Dazu wird ein Teil Piperidinaldehyd-diäthylacetal in die doppelte Menge abgekühlter rauchender Salzsäure eingetropft, auf 50—60° erwärmt, mit ausgeglühtem Sand vermischt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kalk bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft. Es ist zweckmäßig, den immer dicker werdenden Sirup von Zeit zu Zeit umzurühren, wodurch das Entweichen von Salzsäure beschleunigt wird und die Bildung von am Boden der Krystallisierschale fest haftenden Krusten vermieden bleibt. Das fast trockne, aber etwas hygroskopische Produkt wird im Achatmörser fein zerrieben und wiederum über Schwefelsäure und Kalk im Vakuumexsiccator getrocknet. Die völlig trockne Masse in abgekühltes, über Natrium destilliertes Diäthylamin allmählich eingetragen, löst sich sofort unter Niederfallen des Sandes und Abscheidung von Diäthylaminchlorhydrat. Die Lösung wird abgesaugt, das Filtrat im Vakuum bei 25—30° abgedampft. Der schaumige Rückstand ist schwach gelb gefärbt und bei sorgfältiger Durchführung obiger Arbeitsweise ganz oder bis auf verschwindende Spuren chlorfrei. Dieser Piperidinaldehyd ist täuschend ähnlich dem schon besprochenen Tetrahydroaldehyd; er löst sich in Wasser langsam; diese Lösung reagiert alkalisch, besitzt einen schwachen, eigentümlichen Geruch, reduziert die Fehlingsche Lösung und die ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und erwärmt sich beim Ansäuern mit Salzsäure; die eingedampfte salzsaure Lösung krystallisiert nicht. Die Reinigung dieses Aldehyds ist wie die des Tetrahydroaldehyds besonders umständlich und zeitraubend, da ein Urteil über den erzielten Fortschritt bei den verschiedenen fraktionierten Fällungen nur durch jedesmalige Elementaranalyse möglich ist; es sind im ganzen so ca. 20 Analysen der Substanz ausgeführt worden. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, daß der Aldehyd in bimolekularer Form vorliegt.

I. 0.1833 g Sbst.: 0.4407 g CO₂, 0.1620 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 18.0 ccm N (17°, 749 mm).

II. 0.1963 g Sbst.: 0.4501 g CO₂, 0.1596 g H₂O. — 0.0800 g Sbst.: 8.9 ccm N (19.0°, 753.5 mm). — 0.0831 g Sbst. in 7.2 g Wasser: $\Delta = 0.104^\circ$, in 10.8 g Wasser: $\Delta = 0.068^\circ$.

III. 0.1895 g Sbst.: 0.4510 g CO₂, 0.1582 g H₂O. — 0.1973 g Sbst. in 10.06 g Wasser: $\Delta = 0.158^\circ$, in 15.00 g Wasser: $\Delta = 0.116^\circ$.

Ber. (C ₆ H ₁₁ ON) ₂ .	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	68.72	62.54	64.91
H	9.73	9.03	9.28
N	12.39	12.90	13.07
Mol.-Gew.	226	205, 209	230, 210.

Von den angeführten drei Analysen, mit denen die anderen, hier überangenen innerhalb der üblichen Fehlergrenze übereinstimmen, bezieht sich I. auf das im Vakuum erhaltene Rohprodukt, II. auf einmaliges und III. auf zweimaliges Fällen aus Chloroform mit Äther.

Wenn auch die Werte für diese nicht durch Krystallisation gereinigte Substanz mit der Theorie nicht besonders gut stimmen, so kann doch kein Zweifel sein, daß der freie Piperidinaldehyd in bimolekularer Form vorliegt. Das ergibt sich weiter auch daraus, daß aus dem amorphen Produkt das schon früher beschriebene Piperidinaldehydchlorplatinat regeneriert werden konnte. Versetzt man eine schwach saure Lösung des Aldehyds mit Platinchlorwasserstoffsäure, so fallen allerdings amorphe Produkte aus, ist die Lösung aber genügend stark sauer und war sie vorher erhitzt, so erfolgt keine Ausscheidung, und es wird beim Eindampfen dieser Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure das Platinsalz erhalten, das sich nach Art der Ausscheidung, der Krystallform und der Löslichkeitsverhältnisse wie durch Analyse mit dem früher beschriebenen identisch erwies.

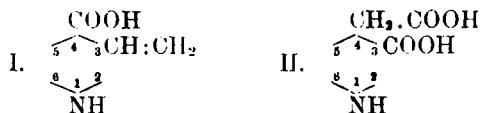
0.3575 g auf 105° bis Gewichtskonstanz getrockneter Sbst.: 0.1099 g Pt.
 $C_{12}H_{22}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.66. Gef. Pt 30.74.

674. A. Wohl und M. S. Losanitsch: Synthese der racemischen Cincholoiponsäuren.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Der oxydative Abbau des Chinins und Cinchonins liefert als Spaltungsstücke Verbindungen, die sich einerseits von einem Chinolin-kern, andererseits vom Piperidin ableiten; die letzteren werden als Loiponderivate bezeichnet. Die Struktur der zur Loiponreihe gehörigen Säuren, insbesondere des Merochinens (I) und der Cincholoiponsäure (II) sind von Skraup und Königs aus weiterem Abbau er-



schlossen worden. Für die Synthese, deren Inangriffnahme Königs¹⁾ vor mehr als 10 Jahren ankündigte, hat sich das Gebiet bisher nicht zugänglich erwiesen.

¹⁾ Diese Berichte **28**, 3157 [1895]; **30**, 1332 [1897].