677. A. Wohl und M. S. Losanitsch: Über *N*-Äthylnipecotinsäure und -ω-aminopipecolin.

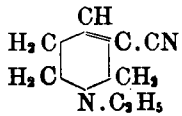
[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Die hier beschriebene Untersuchung *N*-äthylierter Piperidinderivate, hat als Vorstudie für die Bearbeitung der schwerer krystallisierenden, nicht substituierten Piperidinderivate gedient, über die schon weiter oben berichtet ist. Außerdem haben wir, zunächst wieder in dieser Reihe, die Reduktion eines Tetrahydropyridinaldoxims studiert, um zu Piperidinderivaten zu gelangen, die eine Aminogruppe in der Seitenkette haben.

Ausgangspunkt der Arbeit ist also das vor etwa 2 Jahren beschriebene Oxim des Äthyl-tetrahydropyridinaldehyds[1]). Dasselbe liefert, wie loc. cit. bereits mitgeteilt worden ist, mit Thionylchlorid das salzsaure Salz des Nitrils; die Überführung in das freie Nitril und die zugehörige Säure waren damals nicht verfolgt worden.

N-Äthyl-Δ^3-tetrahydropyridincarbonsäurenitril-(3),



Wird das Rohprodukt der Einwirkung von Thionylchlorid auf das Oxim in Wasser gelöst und alkalisch gemacht, so scheidet sich ein Öl ab, das in der Hauptsache aus dem Nitril besteht. Dasselbe reduziert aber die ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung, so daß man annehmen muß, bei der kräftigen Einwirkung des Thionylchlorids sei ein Teil des Oxims in Aldehyd zurückverwandelt worden. Durch Destillation kann man das Nitril nicht reinigen, ebensowenig durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung. Die Darstellung des freien Nitrils gelingt aber bei der Verwendung von ganz reinem salzsauren Salz.

3.5 g salzsaures Nitril werden in wenig Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat übersättigt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Das Nitril stellt eine wasserhelle, sich rotfärbende Flüssigkeit dar. Es siedet bei 51—53° (0.04 mm, Badtemperatur 64°) und löst sich in Wasser, Äther, Alkohol, Aceton und Benzol. Die Ausbeute ist gut.

0.1961 g Sbst.: 0.5038 g CO_2, 0.1555 g H_2O. — 0.1923 g Sbst.: 34.8 ccm N (23.8°, 748 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. C 70.59, H 8.82, N 20.59.
Gef. » 70.07, » 8.81, » 20.49.

---

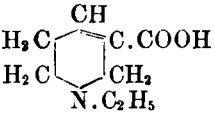
[1]) A. Wohl und M. S. Losanitsch, diese Berichte 38, 4154 [1905].

Das Nitril verbindet sich mit Salzsäure zu Hydrochlorid und mit Goldchloridlösung zu einem schön krystallisierten Goldsalz. Beim Vermischen konzentrierter Lösungen fällt dasselbe erst als Öl aus, das nachher krystallisiert. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem und leicht in Alkohol. Es erleidet schon bei 110° eine geringe Zersetzung und schmilzt bei 144—145° (korr.) unter starkem Schäumen.

0.2929 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.1226 g Au.

$C_8H_{12}N_2.HAuCl_4$. Ber. Au 41.41. Gef. Au 41.65.

N-Äthyl-Δ^3-tetrahydropyridin-carbonsäure-(3),



3.44 g Nitril werden auf dem Wasserbade mit 20 ccm rauchender Salzsäure zur Trockne eingedampft, mit Bariumhydroxyd übersättigt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis Ammoniak mit Neßlers Reagens nicht mehr nachgewiesen werden kann. Nach Fällung des Baryts mit einer etwas keineren Menge Schwefelsäure, als berechnet, wird filtriert, die Lösung, wenn nötig, mit Tierkohle entfärbt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heißem absolutem Alkohol erschöpft. Die filtrierte alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten das salzsaure Salz in Nadeln aus. Durch Eindampfen der Mutterlaugen kann man noch eine kleinere Menge des Hydrochlorids erhalten. Die Ausbeute beträgt ca. 80% der Theorie.

Das schneeweiße Hydrochlorid ist in kaltem und heißem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem absolutem Alkohol schwer, in heißem leichter löslich, in Äther und Aceton ist es unlöslich. Beim Erhitzen erweicht es bei ca. 225° und schmilzt bei 232—233° (korr.) nicht ganz scharf unter Gasentwicklung.

0.1698 g Sbst.: 0.3139 g CO_2, 0.1108 g H_2O. — 0.1160 g Sbst.: 7.6 ccm N (22.4°, 748 mm). — 0.1241 g Sbst.: 0.0940 g AgCl.

$C_8H_{13}NO_2.HCl$. Ber. C 50.13, H 7.31, N 7.31, Cl 18.54.
Gef. » 50.26, » 7.26, » 7.45, » 18.73.

Das Platinsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, in absolutem Alkohol ist es unlöslich. Rasch erhitzt, zersetzt es sich unter starker Gasentwicklung bei 229° (korr.). Ebenso erleidet es schon während des Trocknens bei 105—107° eine geringe Zersetzung.

0.3516 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.0965 g Pt.

$C_{16}H_{26}O_4N_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.08. Gef. Pt 27.45.

Das Goldsalz bildet, aus Wasser krystallisiert, citronengelbe, stumpfe, zu Rosetten vereinigte Prismen. Beim raschen Erhitzen erweicht es bei ca. 205° und schmilzt bei 214—215° (korr.). Es löst sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter, ebenso in Alkohol und Aceton; in Äther ist es unlöslich. Beim längeren Erwärmen der wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich metallisches Gold aus. Zur Analyse wurde vakuumtrockne Substanz verwendet.

0.3187 g Sbst.: 0.1269 g Au.

$C_8H_{13}O_2N.HAuCl_4$. Ber. Au 39.82. Gef. Au 39.84.

N-Äthyl-nipecotinsäure,

Die Reduktion des Tetrahydrosäurehydrochlorids wurde nach Ladenburgs Methode mit metallischem Natrium in absolut-äthylalkoholischer Lösung ausgeführt. Um die Bildung eines Sirups zu vermeiden, ist es notwendig, ganz reines Hydrochlorid zu verwenden, unnötiges, längeres Erhitzen der Lösungen zu unterlassen und ferner die Reduktion in der Siedehitze auszuführen, da sonst der größte Teil der Säure unverändert bleibt. Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen krystallisiert das Produkt sofort, und die Ausbeute beträgt bis 80 % der Theorie.

In 50 ccm absolutem Alkohol werden zunächst 0.5 g metallisches Natrium aufgelöst, 1.92 g Tetrahydrosäurehydrochlorid zugegeben, dann zum Sieden erhitzt und nochmals 4 g metallisches Natrium auf einmal eingetragen. Durch Nachgießen von absolutem Alkohol wird die Reaktion zu Ende geführt, schnell abgekühlt, mit wenig konzenzentrierter Salzsäure sauer gemacht, von ausgeschiedenem Chlornatrium abfiltriert, dasselbe mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen und die absolut-alkoholische Lösung im Vakuum bei 40—50° möglichst konzentriert. Der Auszug des Rückstandes mit kaltem, absolutem Alkohol, wiederum von Natriumchlorid abfiltriert und im Vakuum eingedampft, liefert schneeweiße Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol von Kochsalz frei sind. Nach dem Einengen kann man aus den sirupösen Mutterlaugen durch Aceton noch weitere Mengen reinen Produkts zur Abscheidung bringen.

Das Hydrochlorid dieser Säure krystallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol bei langsamer Krystallisation in Krusten, aus absolutem Alkohol in Nadeln und löst sich in Wasser außerordentlich leicht; in heißem Alkohol ist es löslicher als in kaltem; in Äther und Aceton ist es unlöslich. Beim Erhitzen erweicht es gegen 170° und schmilzt unscharf bei 178° (korr.).

Versetzt man die wäßrige, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Hydrochlorids mit einem Tropfen einer 2-prozentigen wäßrigen Kaliumpermanganatlösung, so nimmt die Farbe nur ganz langsam ab (Unterschied von der Tetrahydrosäure).

Die Analyse vakuumtrockner Substanz ergab folgende Werte:

0.1840 g Sbst.: 0.3356 g CO_2, 0.1374 g H_2O.

$C_8H_{15}O_2N.HCl$. Ber. C 49.61, H 8.27.
Gef. » 49.74, » 8.30.

Das Goldsalz, derbe, zu groben Rosetten vereinigte Prismen, löst sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter, ebenso in Alkohol. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich metallisches Gold aus. Rasch erhitzt, erweicht es bei 150° und schmilzt bei 158° (korr.).

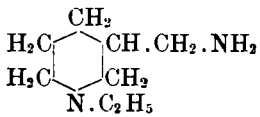
0.2676 g Sbst.: 0.1062 g Au.

$C_8H_{15}O_2N.HAuCl_4$. Ber. Au 39.66. Gef. Au 39.69.

Das Platinsalz krystallisiert erst beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure aus. Es löst sich in kaltem Wasser leicht, in Alkohol schwer und schmilzt unter Schäumen bei 214—215° (korr.).

0.2840 g Sbst.: 0.0781 g Pt.

$C_{18}H_{30}O_4N_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.93. Gef. Pt 27.02.

N-Äthyl-ω-amino-β-pipecolin, 

,

Das freie oder salzsaure Oxim läßt sich in absolutem Alkohol mit metallischem Natrium ebenfalls unter Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an den Kern und unter Reduktion der Oximgruppe zu primärem Amin reduzieren.

Zu 1.54 g in 100 ccm absolutem Alkohol gelöstem Oxim gibt man in der Siedehitze 7 g metallisches Natrium auf einmal zu und führt durch allmählichen Zusatz von absolutem Alkohol die Reaktion zu Ende. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, von Chlornatrium abfiltriert, auf dem Wasserbade der Alkohol abgedampft, der Rückstand alkalisch gemacht, ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abgedampft. Das zurückbleibende Öl, über Bariumoxyd destilliert, geht zwischen 105° und 110° unter 20 mm Druck als farblose Flüssigkeit über. Das Amin löst sich in Wasser, Alkohol und Äther, gibt Isonitrilreaktion, zieht an der Luft Kohlensäure an und raucht mit Salzsäure; das Chlorhydrat kann aber nicht krystallisiert erhalten werden. Da die zur Verfügung stehende Menge Amin zur völligen Reinigung durch wiederholte Destillation nicht ausreichte, wurden die Gold- und Platinsalze dargestellt und untersucht.

Das Goldsalz, $C_8H_{12}N_2.2HAuCl_4 + H_2O$, löst sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heißem Wasser leichter. Es schmilzt bei 184—185° (korr.). Zur Analyse wurde vakuumtrockne Substanz verwendet. Die Krystallwasserbestimmung wurde durch Trocknen der Substanz auf 104° ausgeführt.

0.2186 g Sbst.: 0.0050 g H_2O, 0.1020 g Au. — 0.2366 g Sbst.: 0.0970 g CO_2, 0.0534 g H_2O, 0.1111 g Au.

$C_8H_{18}N_2.2\,HAuCl_4 + H_2O$. Ber. C 11.43, H 2.62, Au 46.93.
Gef. » 11.18, » 2.52, » 46.96, 46.66.

Krystallwasser. Ber. 2.14. Gef. 2.29.

Das Platinsalz, $C_8H_{18}N_2.H_2PtCl_6 + H_2O$, krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser in orangefarbene Tafeln oder kurzen Prismen. Aus warmer verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, schmilzt es bei 239° (korr.). Es löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol, dagegen nicht in absolutem Alkohol, Äther oder Benzol.

0.3309 g Sbst.: 0.0112 g H_2O, 0.1130 g Pt.

$C_8H_{18}N_2.H_2PtCl_6 + H_2O$. Ber. Pt 34.21. Gef. Pt 34.15.

Krystallwasser. Ber. 3.16. Gef. 3.38.

---

678. A. Wohl und M. Lange: Über Phenylamido-acetal.

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

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Chloracetal, $Cl\,CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, mit Anilin im Ölbade erhitzt, reagiert erst über 160°, dann aber unter gleichzeitiger Acetalspaltung, so daß amorphe Produkte entstehen, bei denen die Aldehydgruppe mit in Reaktion getreten ist. Beim Erhitzen mit Natriumacetanilid oder Natriumformanilid tritt keine merkliche Umsetzung ein. Wird aber das Gemenge von Chloracetal mit Formanilid und Natriumalkoholat unter Zusatz von Natriumjodid zur Reaktionsbeschleunigung (vergl. A. Wohl, diese Berichte **39**, 1951 [1906]) im Rohr erhitzt, so erhält man durch Austausch von Chlor gegen den Formanilidrest ein aryliertes Amidoacetal nach folgender Reaktionsgleichung:

$$C_6H_5.NNa.CHO + ClCH_2.CH(OC_2H_5)_2 + [NaJ]$$
$$= NaCl + [NaJ] + C_6H_5.\overset{\overset{\displaystyle CHO}{|}}{N}-CH_2.CH(OC_2H_5)_2.$$

Die Reindarstellung dieses Acetals bot jedoch große Schwierigkeiten, weil dasselbe stets durch mehr oder weniger große Mengen Formanilid verunreinigt war, die sich nicht gut entfernen ließen. Die Versuche, hier ein geeignetes Trennungsverfahren zu finden, wurden abgebrochen, als sich ein anderer, bequemer Weg zum Anilidoacetal fand. Titherley[1]) hat 1897 angegeben, daß Natriumamid mit Anilin unter Ammoniakentwicklung das sonst kaum erhältliche Natriumanilin, $NaHN.C_6H_5$, bildet, und L. Meunier und E. Desparmet[2]) haben

[1]) Chem. Soc. **71**, 464. [2]) Compt. rend. **144**, 273 [1907].