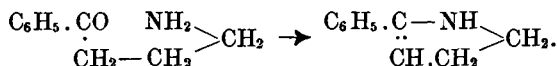


348. S. Gabriel: Über δ -Amino-ketonderivate.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 6. Juni 1908.)

Aus der letztthin¹⁾ gegebenen Zusammenstellung ist ersichtlich, daß das γ -Aminoketon $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, im Gegensatz zu den α - und β -Aminoketonen, die Tendenz zeigt, sofort intramolekular Wasser abzuspalten und in Phenyl-pyrrolin überzugehen.



Wie sich höhere Aminoketone, in denen die Gruppen NH_2 und CO durch mehr als 3 Methylengruppen getrennt sind, verhalten, blieb noch ungewiß, da Repräsentanten dieser Körperklassen meines Wissens unbekannt sind.

Ich habe nun solche Verbindungen nach dem von mir kürzlich beschriebenen Verfahren²⁾ darzustellen versucht und zwar sowohl

das δ -Aminoketon $C_6H_5.CO.(CH_2)_4.NH_2$,

wie das ε -Aminoketon $C_6H_5.CO.(CH_2)_5.NH_2$.

Mit ersterem, bezw. seinen Derivaten, beschäftigt sich die vorliegende Untersuchung, von letzterem ist in der anschließenden Mitteilung die Rede.

δ -Phthalimido-valeriansäure, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.CO_2H$.

25 g γ -Phthalimidopropyl-malonester, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.CH < (CO_2R)_2$ ³⁾, werden mit 60 ccm durch etwas Jodphosphonium entfärbter Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° am Luftkühlrohr etwa 20—25 Minuten lang gekocht, wonach die Entwicklung von Jodäthyl aufhört. Gleichzeitig entweicht auch schon etwas Kohlensäure. Man verdünnt nun die Lösung mit ca. 400 ccm Wasser, entfärbt die durch etwas Jod bräunlich gewordene Emulsion mit Schwefligsäure und schüttelt sie 2—3-mal mit Äther aus. Beim Verdunsten der Auszüge bleibt ein allmählich erstarrendes Öl — Gemisch von Phthalimidopropylmalonsäure und Phthalimidovaleriansäure — zurück, das man in einem Reagensglase bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung auf ca. 168° (Cumoldampf) erhitzt. Jetzt erstarrt die Schmelze schnell und völlig beim Erkalten und liefert beim Umkrystallisieren aus 100 Teilen siedenden Wassers δ -Phthalimido-valeriansäure, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.COOH$, in kleinen Stäbchen und Rechtecken vom Schmp. 117°

¹⁾ Diese Berichte 41, 1127 [1908]. ²⁾ loc. cit. und 41, 242, 513 [1908].

³⁾ Ebenda 23, 1768 [1890]; 24, 1365 [1891].

— Die Ausbeuten stellen sich etwa wie folgt: 50 g Brompropylphthalimid geben 70 g rohen Phthalimido-propylmalonester, dieser liefert 40 g Rohgemisch von Phthalimido-propylmalonsäure und Phthalimido-valeriansäure; daraus werden nach Abspaltung der Kohlensäure 30 g rohe δ -Phthalimido-valeriansäure, die man zweckmäßiger wie folgt reinigt: sie wird mit einer Lösung von 10 g Soda in 50 ccm kaltem Wasser anhaltend verrührt, wobei sie größtenteils in Lösung geht. Man filtriert nun vom harzigen Anteil ab, schüttelt zur Klärung mit Tierkohle und schlägt durch Ansäuern aus dem Filtrat die gewünschte Säure als schneeweißen Krystallbrei (18.5 g) nieder. Demnach beträgt die Ausbeute, bezogen auf Brompropylphthalimid (50 g), 40 % der Theorie.

Die Säure wurde als Silbersalz, $C_{13}H_{12}NO_4Ag$, analysiert: dieses fällt in langen, silberglänzenden Nadeln aus, wenn man 0.3 g der Säure durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat löst, die filtrierte Lösung auf 80 ccm verdünnt und siedend heiß mit 0.3 g Silbernitrat (in Lösung) versetzt. Bei 100° getrocknet, enthielten 0.2644 g des Salzes: 0.0812 g Ag.

$C_{13}H_{12}NO_4Ag$. Ber. Ag 30.51. Gef. Ag 30.72.

δ -Phthalimido-valerylchlorid, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.CO.Cl$.

Werden je 4.8 g der genannten Säure und Phosphorpentachlorid — beides fein pulverisiert — im Destillationskolben gemengt, so verflüssigt sich das Gemisch sehr bald. Durch Erwärmen im Wasserbade vervollständigt man die Umsetzung und destilliert im Vakuum bei 100° das entstandene Phosphoroxychlorid ab. Das rückständige, gelbliche Öl erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse (M), die aus heißem Petroläther in schneeweißen Blättchen vom Schmp. 78—81° anschießt und aus dem genannten Chlorid $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.CO.Cl$ besteht, wie die folgende Umsetzung zeigt.

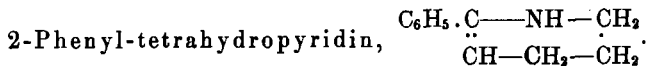
Das Rohprodukt M wird in 50 ccm trockenem Benzol gelöst, mit 5 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und am Luftkühlrohr 1 Stunde lang gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Salzsäureentwicklung eine rotbraune Lösung entsteht. Nach dem Erkalten fügt man vorsichtig verdünnte Salzsäure hinzu und bläst das Benzol mit Wasserdampf ab, worauf das im Kolben verbliebene suspendierte, bräunliche Öl beim Erkalten allmählich erstarrt. Das Rohprodukt (5—6 g) krystallisiert aus 25 ccm siedendem Alkohol in schneeweißen, langen, teils spitzen Stäbchen vom Schmp. 94—95° (3.5 g). Sie sind das erwartete

δ -Phthalimido-valerophenon, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_4.CO.C_6H_5$.

0.1820 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{19}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.48.

In der Absicht, das zugehörige Aminoketon zu gewinnen, erhitzte ich 8.5 g Phthalylverbindung mit je 30 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure im Xylolbade (138°) drei Stunden lang. Alsdann wurde der Rohrinhalt mit Alkali übersättigt und Wasserdampf eingeleitet. Dabei ging ein farbloses Öl über, das dem Wasser alkalische Reaktion erteilt und ähnlich den Oxazolinen einen petersilienähnlichen Geruch aufweist. Die Destillate wurden, so lange sie Lackmus bläuten, gesammelt und samt den Öltropfen nach dem Übersättigen mit Salzsäure eingedampft. Das dabei hinterbleibende krystallinische Chlorhydrat (5 g) gibt mit festem Kali die neue Base als Öl, das zwischen 275—277° (F. g. i. D.) bei 751.5 mm Druck übergeht. Die wasserhelle Base (2 g) erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch krystallinisch und schmilzt wieder bei ca. 18°. An der Luft färbt sie sich allmählich gelb bis bräunlich. Sie ist, wie die Analysen erkennen lassen, nicht das δ -Aminovalerophenon, sondern das um 1 Mol. Wasser ärmere



0.1475 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 755 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. N 8.80. Gef. N 9.09.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus rauchender Salzsäure in schneeweißen Nadelchen und Stäbchen, die unter vorheriger Sinterung, bei 86—87° schmelzen.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, fällt in orangeroten, sechseckigen Platten aus, die bei ca. 190° sintern, bei 191—192° schäumen, dann wieder fest werden, danach auf neue erweichen und bei 202° eine rotbraune, fast klare Schmelze geben.

0.3426 g Sbst.: 0.0910 g Pt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 26.79. Gef. Pt 26.56.

Das Chloraurat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{H} \cdot \text{AuCl}_4$, bildet eine Emulsion, wenn man 0.2 g Chlorhydrat in 5 ccm Wasser mit 5 ccm 10-prozentiger Chlorgoldlösung versetzt, und erstarrt bald krystallinisch. Über Kalk getrocknet, sintert es von 110° an und schmilzt bei 118° zu einer trüben, rotbraunen Flüssigkeit.

0.4529 g Sbst.: 0.1785 g Au.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NAuCl}_4$. Ber. Au 39.49. Gef. Au 39.41.

Das Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, fällt aus sehr verdünnter, heißer Lösung in verästelten, langen, gelben Nadeln aus, die von 160° ab sintern und bei 181° zu einem blutroten Schaum schmelzen.

0.1622 g Sbst.: 0.3126 g CO_2 , 0.0600 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. C 52.58, H 4.12.

Gef. » 52.57, » 4.11.

Ebenso wie die Hydrierung des 2-Phenylpyrrolins, $C_{10}H_{11}N$, zu 2-Phenylpyrrolidin, $C_{10}H_{13}N^1$), gelingt die

Reduktion des 2-Phenyl-tetrahydropyridins.

die man zweckmäßig ohne vorausgehende Reindarstellung der Tetrahydrobase wie folgt vornimmt: 11.5 g δ -Phthalimidovalerophenon werden, wie oben angegeben, mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr 3 Stunden lang bei 138° (Xyloldampf) erhitzt, der Rohrinhalt auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, mit rauchender Salzsäure verrührt und sodann von der Phthalsäure abfiltriert. Das salzsaure Filtrat, mit Zinn versetzt und $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, scheidet allmählich ein gelblichweißes Zinnsalz ab. Man kocht das Ganze mit Wasser auf, gießt die Lösung vom Zinn ab, übersättigt sie mit Kalilauge und destilliert (zweckmäßig aus einer Kupferblase zur Vermeidung des Stoßens). Die mit dem Wasser übergehende Base erstarrt teils im Destillat und teilweise im Kühler zu schneeweißen Krystallen von piperidinähnlichem Geruch. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gedeckt und auf Ton getrocknet (2.4 g). Eine Probe derselben zerfloß nach kurzer Zeit im Exsiccator, erstarrte aber wieder allmählich an der Luft oder sofort auf Zusatz eines Tropfens Wasser zu schneeweißen Krystallen. Die Base krystallisiert also mit Wasser und ist wasserfrei ein farbloses Öl.

Die an der Luft getrocknete hydratische Base schmilzt unter vorheriger Sinterung bei 60 — 61° zu einer milchigen Flüssigkeit; bei höherem Erhitzen spaltet sie Wasser ab, wird klar und siedet alsdann bei 255 — 255.5° (F. g. i. D.) unter einem Druck von 767 mm. Sie löst sich in viel Wasser mit alkalischer Reaktion.

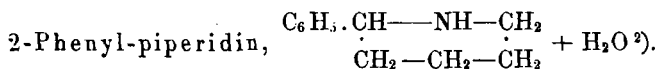
Die Analyse der Hydratbase lieferte folgende Zahlen:

0.1501 g Subst.: 0.4052 g CO_2 , 0.1245 g H_2O .

$C_{11}H_{17}NO$. Ber. C 73.74, H 9.49.

Gef. » 73.62, » 9.22,

und bestätigte also das Vorliegen von



Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N \cdot HCl$, wurde aus wenig heißem Spiritus durch Zusatz von Äther beim Abkühlen in Form zarter Nadeln vom Schmp. 196 — 197° erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 40, 2649 [1907].

²⁾ Die isomeren Basen 4-Phenylpiperidin und 1-Phenylpiperidin siedend bei 255 — 257° (727 mm) resp. 248 — 250° ; ersteres schmilzt bei 57.5 — 58° (Beilstein 4, 8, 207).

0.1490 g Sbst.: 0.1066 g AgCl.

$C_{11}H_{15}N.HCl$. Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 17.69.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von 10-prozentiger Platinchloridlösung als gelbliche, bald zu derben, krystallinischen Platten erstarrende Emulsion aus. Die Krystalle schäumen unter vorheriger Sinterung bei ca. 197° mit brauner Farbe auf.

0.3497 g Sbst.: 0.0937 g Pt.

$(C_{11}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.64. Gef. Pt 26.79.

Das Chloraurat, $C_{11}H_{15}N.HAuCl_4$, scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von Goldchlorid in gelben, länglichen Stäbchen ab, die unter vorheriger Sinterung bei $159-160^\circ$ zu einer gelbroten Flüssigkeit schmelzen.

0.3625 g Sbst.: 0.1414 g Au.

$C_{11}H_{15}N.HAuCl_4$. Ber. Au 39.32. Gef. Au 39.00.

Das Pikrat erhält man durch Übergießen der Base mit wäßriger Pikrinsäure als eine nur sehr allmählich zu derben, kugelförmigen Krystallen erstarrende Emulsion. Es löst sich beim Erwärmen in Wasser und krystallisiert beim Erkalten sehr langsam und schwierig wieder aus. Die bei 100° getrocknete Substanz sintert bei 114° und schmilzt bei $115-116^\circ$ zu einer trüben, gelben Flüssigkeit, die bei $116-117^\circ$ klar wird.

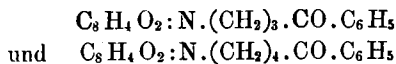
Hrn. Dr. Albert Lieck bin ich wiederum für sachkundige Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

349. S. Gabriel und J. Colman: Über ein ϵ -Amino-keton.

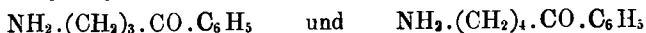
[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 6. Juni 1908.)

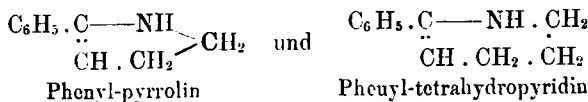
Die vorangehende Arbeit und frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß aus den Phthalylverbindungen sowohl der γ - wie der δ -Aminoketone:



bei der Hydrolyse nicht die entsprechenden Aminoketone



hervorgehen, sondern die um 1 Mol. Wasser ärmeren cyclischen Basen



sich bilden.