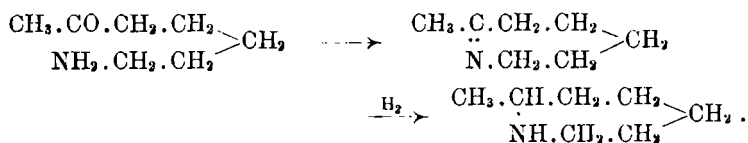


Das Jodäthylat der Base wurde durch Erwärmen der wäßrigen Lösung mit Chlorsilber in das Chloräthylat verwandelt und aus diesem ein schön krystallisiertes Platinsalz dargestellt. Es beginnt sich bei 243° zu zersetzen und schmilzt bei ca. 250°.

0.2213 g Sbst.: 0.0610 g Pt.

$[C_7H_{15}N(C_2H_5)_3Cl]_3PtCl_4$. Ber. Pt 27.37. Gef. Pt 27.56.

Nachdem diese Arbeit bereits geschrieben war, fielen mir die sehr interessanten Arbeiten von Gabriel¹⁾: »Zur Kenntnis der ϵ -Aminoketone« und »Reduktion von ϵ -Aminoketonen« wieder in die Hände, und es drängte sich mir bei ihrem Studium die Ansicht auf, daß wir hier genau den gleichen Fall der Darstellung von Aminen aus Ketonen vor uns haben, nur findet die Reaktion intramolekular statt und die entstehenden Amine sind cyclischer Natur. Man kann den Vorgang vergleichen mit einer intramolekularen Alkylierung am Stickstoff und die Bildung des 2-Methyl-hexamethylenimins dürfte dann folgendermaßen zu formulieren sein:



323. Karl Löffler und Hans Remmler:

Synthese des 8-Methyl-conidins und einiger Derivate des α' -Methyl- α -äthylol-piperidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Königs und Happe²⁾ hatten durch Kondensation von α, α' -Lutidin mit Formaldehyd das α' -Methyl- α -äthylol-pyridin erhalten. Löffler und Thiel³⁾ haben diese Kondensation wiederholt und dabei das α, α' -Diäthylol-pyridin gewonnen. In der vorliegenden Arbeit wurden diese beiden Alkamine durch Reduktion in die Piperidinderivate übergeführt und aus diesen einige Derivate, unter anderen das 8-Methyl-conidin, dargestellt. Gleichzeitig haben wir in Anlehnung an Arbeiten von Auwers⁴⁾ und seinen

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1259 [1909].

²⁾ Diese Berichte **36**, 2907 [1903].

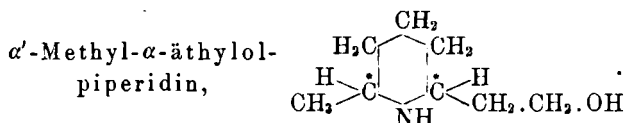
³⁾ Diese Berichte **42**, 132 [1909].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **360**, 2.

Schülern bei den Amido-phenolen Versuche über die intramolekulare Wanderungsfähigkeit der Acetylgruppe in Piperidylalkinen angestellt.

Kondensation von α, α' -Lutidin mit Formaldehyd.

Die Gewinnung des zu unserer Untersuchung notwendigen Lutidins geschah nach dem von Ahrens¹⁾ angegebenen Verfahren. Das durch das Quecksilbersalz gereinigte α, α' -Lutidin sott bei 143—144° und 755 mm. Die Kondensation wurde im wesentlichen in der von Königs und Happe angegebenen Weise durchgeführt. α, α' -Lutidin wurde mit 2 Mol. Formaldehyd in 35-proz. wäßriger Lösung in geschlossenen Röhren auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das unveränderte α, α' -Lutidin mit Wasserdampf abgetrieben und die stark nach Formaldehyd riechende Lösung des α' -Methyl- α -äthylol-piperidins salzsauer gemacht. Um den Formaldehyd zu entfernen, haben wir mehrfach mit Chloroform geschüttelt. Dann wurde die Base mit Natron in Freiheit gesetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat wurde die Base im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge, etwa 80 % des gesamten Kondensationsproduktes, ging bei 16 mm Druck und 126—128° über. Nach nochmaligem Destillieren erstarrte das α' -Methyl- α -äthylolpyridin in der Vorlage. Als Rückstand verblieb ein höher siedendes Produkt, das α, α' -Di-äthylolpyridin, das unter 16 mm Druck bei 185—195° sott und erst nach sehr langem Stehen im Eisschrank krystallisierte.



85 g α' -Methyl- α -äthylolpyridin wurden mit metallischem Natrium und mit absolutem Alkohol nach Ladenburg in Portionen zu je 15 g reduziert. Nach dem Zerstören des Natriumalkoholats mit Wasser wurde der Alkohol scharf abdestilliert und die auf der Natronlauge schwimmende ölige Schicht mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Stangen-Pottasche getrocknet und destilliert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde fraktioniert destilliert. Die Base sott von 225—235° und nach nochmaliger Destillation erstarrte der zwischen 226—232° übergende Teil in der Vorlage, blieb aber mit geringen Mengen Sirup durchsetzt. Da die reduzierte Base einen höchst inkonstanten Siedepunkt und noch sirupöse Konsistenz zeigte, lag die Vermutung nahe, daß hier zwei stereoisomere

¹⁾ Diese Berichte 38, 158 [1905].

Formen vorliegen, da ja das Molekül des α' -Methyl- α -äthylolpiperidins zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Der Versuch bestätigte diese Mutmaßung. Das Gemisch der beiden Formen wurde 8 Stunden mit absolutem Äther gekocht und das mit Äther in Lösung gegangene α' -Methyl- α -äthylolpiperidin abgesaugt. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten schöne, glänzend weiße Krystalle, die noch zweimal bis zum konstanten Schmelzpunkt von 95—96° aus absolutem Äther umkrystallisiert wurden. Ausbeute 45—50 g.

0.1106 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.1144 g H₂O.

C₈H₁₇NO. Ber. C 67.03, H 11.98.

Gef. » 67.07, » 11.57.

Krystallform rhombisch.

Das Goldsalz fiel in gelben Flocken aus und wurde mit wenig Wasser gewaschen. Es ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. Schmp. 104°.

0.1691 g Sbst.: 0.0693 g Au.

C₈H₁₇ON, HCl, AuCl₃. Ber. Au 40.81. Gef. Au 40.98.

Das Platinsalz wurde erhalten durch Hinzufügen der berechneten Menge Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base. Über Schwefelsäure bildeten sich schöne, breite, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmp. 180—181° unter vorhergehendem Sintern ohne Zersetzung.

0.2212 g Sbst.: 0.0616 g Pt.

(C₈H₁₇ON, HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 27.99. Gef. Pt 27.85.

Das Pikrat wurde erhalten durch Zusammenfügen der berechneten Menge Pikrinsäure und Alkin in warmer, alkoholischer Lösung. Es krystallisierte über Schwefelsäure in kurzen, feinen Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht, in Äther sehr schwer löslich sind. Schmp. 126—127° glatt. Aus Alkohol umkrystallisiert, entstanden breite Blättchen, die ebenfalls bei 127° schmolzen.

Die stereoisomere Base konnte nicht in genügender Menge in freiem Zustand erhalten werden. Ihre Existenz geht jedoch aus der Verschiedenheit ihrer Salze von denen der ersten Form hervor. Aus der Mutterlauge der aus Äther umkrystallisierten ersten Form wurde das Lösungsmittel verdampft, und es blieb eine dickflüssige, nach dumpfem Stroh riechende Flüssigkeit zurück. Diese wurde mit Alkohol aufgenommen und zwecks Reinigung ins Pikrat übergeführt. Es schieden sich aus der alkoholischen Flüssigkeit lange Nadeln aus, die bei 174° schmolzen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt bei 187° konstant und erheblich höher als bei der stereoisomeren Base. Das erhaltene Pikrat genügte, um die Salze zu charakterisieren. Es wurde fein zerrieben und mit Salzsäure 1:1 zerlegt. Das salzsaure Salz wurde nach Entfernung der Pikrinsäure stark eingedampft und daraus das Gold- und Platinsalz dargestellt.

Das Goldsalz fiel ebenso wie das der ersten Form als ein gelbes Krystallpulver beim Hinzufügen von Goldchloridlösung 1:10 aus. Es zeigte etwa die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, aber einen um 4—5° niederen Schmelzpunkt. Es schmolz glatt und ohne Zersetzung bei 99—100°.

0.1606 g Sbst.: 0.0648 g Au.

$C_8H_{17}NO, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 40.81. Gef. Au 40.3.

Das Platinsalz bildet kurze, körnige Krystalle, die einen um 18° höheren Schmelzpunkt zeigten als das Platinsalz der ersten Form. Es schmolz bei 198—199° ohne Zersetzung.

0.1333 g Sbst.: 0.0367 g Pt.

$(C_8H_{17}ON, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.99. Gef. Pt 27.53.

Das hier vorliegende α -Methyl- α -äthylol-piperidin ist den Schierlingsalkaloiden, dem Conhydrin und Pseudoconhydrin, isomer, und es war daher von Interesse festzustellen, welche Wirkung es in physiologischer Hinsicht ausübt.

Das Alkin ist relativ ungiftig; auch 0.2 g intravenös beigebracht, töten ein mittelgroßes Kaninchen noch nicht. Bei Fröschen ist eine zentrale, betäubende Wirkung zu konstatieren. Die Base hat anscheinend auch einen gewissen Einfluß auf den Ablauf der Blutgerinnung.

Man sieht daraus, daß auch hier die Einführung einer Hydroxylgruppe in das Piperidinmolekül die Wirkung dieser allgemein sehr starken Gifte bedeutend erniedrigt — eine Tatsache, die bereits von Albahary und Löffler¹⁾ beim Conhydrin und Pseudoconhydrin, die gleichfalls Oxyconiine sind, konstatiert worden ist. So zeigte das Conhydrin erst bei einer Dosis von 0.4 g auf 100 g Tiergewicht Vergiftungserscheinungen, welche noch nicht den Tod des Tieres herbeiführten. Pseudoconhydrin besaß bei gleicher Dosis überhaupt keine Giftwirkung, während bei Coniin das Tier schon durch 0.005 g nach 29 Minuten unter Asphyxie getötet wurde.

Dieses Alkin besitzt, wie die Strukturformel zeigt, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Es sind daher, da die zwei inaktiven Formen isoliert worden sind, noch 4 optisch aktive Formen möglich. Es wurde deshalb versucht, die in größerer Menge erhaltene Form vom Schmp. 95—96° in die optischen Komponenten zu spalten. Äquivalente Mengen Alkin und *d*-Weinsäure wurde in konzentrierter wäßriger Lösung zusammengebracht. Der entstandene Sirup war aber trotz wochenlangen Stehens im Exsiccator nicht zum Krystallisieren zu bringen, so daß eine Trennung in die optisch-aktiven Komponenten nicht gelang.

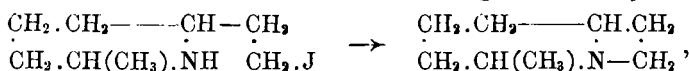
¹⁾ Compt. rend. 146, 996.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das α' -Methyl- α -äthylol-piperidin.

8 g des α' -Methyl- α -äthylolpiperidins wurden mit 40 g rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor 5 Stunden auf 135° im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte die Röhre beim Öffnen starken Druck; der Inhalt war zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt. Dieses jodwasserstoffsäure Jodid wurde in heißem Wasser gelöst und vom Phosphor filtriert. Es krystallisiert in schönen, derben, weißen Nadeln, die sich an der Luft schnell bräunen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz es bei 192 — 193° glatt. Es ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich.

8-Methyl-conidin.

Das jodwasserstoffsäure Jodid wurde in Wasser gelöst und mit 50-prozentiger Natronlauge erwärmt. Dabei spaltet sich aus der freien Jodbase Jodwasserstoff ab unter Bildung von 8-Methylconidin,



das als ölige Schicht neben einer harzigen Masse auf der Lauge schwamm. Die leicht flüchtige Base wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat stark alkalisch gemacht und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. In früheren Arbeiten wurden zur Reindarstellung der Conidine die Pikrate benutzt. Auch in diesem Fall leistete das Pikrat gute Dienste. Die ätherische Lösung wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung bis zur neutralen Reaktion versetzt. Es fiel das Pikrat als feines Krystallpulver aus, das abgesaugt und aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisiert, prächtige, spießartige Nadeln bildete, die nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 237° zeigten. Das Pikrat wurde zur Entfernung der Pikrinsäure zunächst mit Salzsäure 1:1 verrieben, die ausgeschiedene Pikrinsäure abgesaugt und in dem Filtrat die noch in geringer Menge gelöste Pikrinsäure durch Schütteln mit Äther entfernt. Sodann wurde das salzsaure Salz mit Kali zerlegt, die Base überdestilliert und das stark alkalisch gemachte Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Kali getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt des 8-Methylconidins lag konstant bei 156° .

0.1232 g Sbst.: 0.3456 g CO_2 , 0.1295 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 76.68, H 12.10.

Gef. » 76.51, » 11.76.

Die Base ist eine dünne, farblose Flüssigkeit, die den unangenehmen charakteristischen Conicein-Geruch besitzt. Sie ist in Wasser

schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich und gegen verdünnte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung in der Kälte beständig.

Das spez. Gewicht ist $d_4^{15} = 0.8931$.

Das Goldsalz wurde erhalten aus der Base durch Hinzufügen von Salzsäure und der berechneten Menge Goldchloridlösung 1:10. Es fiel als amorphes Krystallpulver aus und wurde mit Wasser gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei 191—192°.

0.1078 g Sbst.: 0.0462 g Au.

$C_8H_{15}N, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 42.40. Gef. Au 42.80.

Platinsalz. 0.2 g reines Conidin wurde mit Salzsäure versetzt und die berechnete Menge Platinchlorid hinzugefügt. Das Platinsalz fiel sofort in kleinen, breiten Nadeln vom Schmp. 198° aus.

0.0983 g Sbst.: 0.0288 g Pt.

Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.29.

Jodäthylat des 8-Methyl-conidins. Zum Nachweis, daß die Base tertiär ist, wurde ein Teil in Äther gelöst, mit Jodäthyl versetzt und stehen gelassen. Es schied sich allmählich das Additionsprodukt in Flocken ab. Das Jodäthylat schmolz bei 202° unter Zersetzung und Aufschäumen.

Dieses Jodäthylat des 8-Methylconidins wurde in das Chloräthylat umgewandelt, und zwar wurde es zunächst mit frisch gefälltem Silberchlorid in der Kälte geschüttelt und dann auf dem Wasserbad erhitzt. Die Halogensilbersalze wurden abfiltriert und das Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Es schieden sich kleine, körnige Krystalle ab, die bei 210 $\frac{1}{2}$ ° schmolzen.

0.0848 g Sbst.: 0.0230 g Pt.

$(C_{10}H_{20}N.Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.20. Gef. Pt 27.12.

Bildung des α' -Methyl- α -vinyl-piperidins aus dem α' -Methyl- α -äthylol-piperidin mittels Phosphorpentoxyd.

13 g α' -Methyl- α -äthylolpiperidin wurden mit 65 g Phosphorpentoxyd innig vermischt und in einem geräumigen Kolben im Wasserstoffstrom im Ölbad langsam erwärmt. Bei etwa 80° trat die Reaktion ein, die sich durch Sintern und Bräunen der Masse kundgab. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Temperatur auf 130° gesteigert. Das überschüssige Pentoxyd wurde sodann mit kaltem Wasser zerstört. Darauf wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurde solange destilliert, bis das Destillat nur schwach alkalisch reagierte. Sodann wurde Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzugefügt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das salzsaure Salz des α' -Methyl- α -vinylpiperidins ist in Wasser äußerst leicht löslich; es wurde daher aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und trockenem Aceton dreimal umkrystallisiert. Es bildete schneeweiße, feine Nadeln, die bei 242 $\frac{1}{2}$ —243° unter vorhergehen-

dem Sintern schmolzen. Beim Umkrystallisieren zeigte sich in den Mutterlaugen des salzsauren Salzes nach längerem Stehen eine immer intensiver werdende Rotfärbung, ähnlich der Farbe des Kaliumpermanganats, die sich nach etwa 24 Stunden über Rotviolett in Grün umwandelte. Diese Farbe wurde beim Waschen des salzsauren Salzes mit Aceton entfernt, so daß immer ein rein weißes, an der Luft beständiges, salzsaures Salz resultierte. Diese Rotfärbung hat auch A. W. v. Hofmann¹⁾ beim salzsauren Salze des γ -Coniceins beobachtet.

Ein Teil des salzsauren Salzes wurde zur Darstellung des Platin- und Goldsalzes verwandt, die Hauptmenge wurde in Wasser gelöst und unter starker Kühlung mit konzentrierter Natronlauge versetzt. Die abgeschiedene, leicht flüchtige Base wurde mit Wasserdampf destilliert, so lange als das Destillat noch alkalisch reagierte. Sie wurde unter Kühlung mit reinem Kali abgeschieden, getrennt und die Lauge, die noch etwas Base gelöst enthielt, dann dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, die salzsaure Lösung eingeengt, mit Kali versetzt und die abgeschiedene Base mit der Hauptmenge vereinigt. Die gesamte Base wurde mit Kali auf dem Wasserbade im zugeschmolzenen Rohre getrocknet und destilliert. Sie ging konstant bei 150° über.

0.1030 g Sbst.: 0.2902 g CO_2 , 0.1088 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 76.68, H 12.10.
Gef. » 76.84, » 11.82.

Die Base ist dünnflüssig und farblos. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich; sie entfärbte verdünnte, schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung momentan.

Das spezifische Gewicht ist $d_4^{15} = 0.8381$.

Das Pikrat wurde durch Hinzufügen der äquimolekularen Menge alkoholischer Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung der Base gewonnen. Es krystallisierte in tafelförmigen, schönen Blättchen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 123° glatt schmolzen.

Platinsalz. 0.2 g der salzsauren Base wurden in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Platinchloridlösung versetzt. Über Schwefelsäure fiel das Platinsalz in rhombischen Krystallen aus, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich waren. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten lange, schöne Nadeln, die bei 176° schmolzen.

0.1624 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

$(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 29.52. Gef. Pt 29.43.

¹⁾ Diese Berichte 18, 9 [1885].

Oxydation des α' -Methyl- α -äthylol-piperidins zur
 α' -Methyl- α -piperidyl-essigsäure.

Koenigs und Happe¹⁾ hatten durch Oxydation des α -Äthylol-piperidins mit 5-prozentiger Chromsäurelösung die Piperidylessigsäure erhalten und hatten damit festgestellt, daß in der Seitenkette des Piperidinringes die endständige Alkoholgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt werden kann, ohne daß die ganze Seitenkette oxydiert wird. In gleicher Weise wurde das α' -Methyl- α -äthylolpiperidin oxydiert, und es zeigte sich, daß sowohl die Seitenkette, als auch die Methylgruppe völlig intakt blieben.

6.5 g Alkin wurden in 26 g Wasser gelöst und 2.3 g Schwefelsäure hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde mit der Lösung von 15 g Chromsäure in 22.5 g Schwefelsäure und 300 g Wasser, das in drei Teilen stündlich hinzugefügt wurde, auf dem Wasserbade 8 Stunden erhitzt. Die überschüssige Chrom- und Schwefelsäure wurde mit der berechneten Menge Baryt gefällt, so daß die Lösung schwach sauer blieb. Der Niederschlag, sowie die Auskochungen wurden mit dem Pukallschen Tonfilter abgesaugt und die letzten Reste der Schwefelsäure durch Kochen mit überschüssigem Bariumcarbonat entfernt. Das klare, neutrale Filtrat wurde bis fast zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft und die letzten Reste Wasser über Schwefelsäure entzogen. Die Säure schied sich als ein gelblichweißes Pulver ab, das in Wasser äußerst leicht und in Alkohol leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt lag bei 214°. Aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisiert, fiel die Säure in schönen, weißen, filzartigen Nadeln aus, die bei 219—220° schmolzen; der Schmelzpunkt änderte sich auch durch mehrfaches Umkrystallisieren nicht mehr.

0.1562 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.1321 g H₂O.

C₈H₁₅O₂N. Ber. C 61.10, H 9.61.

Gef. » 61.74, » 9.46.

Das salzsaure Salz wurde erhalten durch Hinzufügung verdünnter Salzsäure zur wäßrigen Lösung. Es krystallisierte über Schwefelsäure ähnlich wie die Säure selbst, ist in Wasser spielend, in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 192—206° unter Zersetzung.

Das Goldsalz. 0.2 g salzsaures Salz wurden in wenig Wasser gelöst und die berechnete Menge Goldchloridlösung hinzugefügt. Über Schwefelsäure krystallisierten schöne Nadeln, die in Wasser leicht löslich waren und den Schmp. 129—131° zeigten.

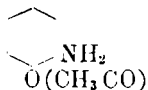
0.1648 g Sbst.: 0.0648 g Au.

(C₈H₁₅O₂N, HCl)AuCl₃. Ber. Au 39.66. Gef. Au 39.36.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 2904 [1903].

Versuche über intramolekulare Umlagerung der Acetylgruppe bei Piperidinbasen.

In einer Reihe von Arbeiten haben Auwers¹⁾ und seine Schüler gezeigt, daß sich bei acetylierten *o*-Amidophenolen vom Typus:



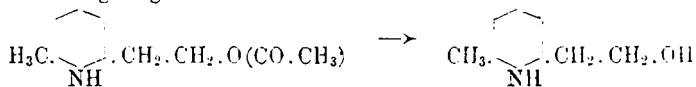
unter bestimmten Bedingungen eine intramolekulare Umlagerung in dem Sinne vollzieht, daß die in der Phenolgruppe den Wasserstoff ersetzende Acetylgruppe an den Stickstoff wandert und die Phenolgruppe sich rekonstruiert.

Tschunke²⁾ fand, als er das jodierte Conhydrin acetylierte und es mit Kaliumcarbonat verseifte, um Conhydrin zurückzugewinnen, daß eine Verseifung nur teilweise stattgefunden hatte. Er fand einen Körper, der neutral reagierte, so daß die Vermutung nahe lag, daß auch hier die Acetylgruppe an den Stickstoff gewandert sei.

Obwohl Auwers ausdrücklich angibt, daß Wanderungen nur stattfinden bei Phenol-Abkömmlingen, nicht aber bei den *O*-Ethern aromatischer Aminoalkohole, schien es nach der von Tschunke gemachten Beobachtung doch nicht unwahrscheinlich, daß auch bei Piperidin-Basen unter gewissen Bedingungen eine intramolekulare Umlagerung stattfindet.

Es wurde zunächst das Jodid des α' -Methyl- α -äthylol-piperidins mit der bimolekularen Menge Silberacetat 12 Stdn. anfangs gelinde, sodann auf 100° erhitzt. Das Silberacetat wurde frisch dargestellt, da das käufliche die acetylierende Wirkung teilweise verliert. Das gebildete Silberjodid und das überschüssige Silberacetat wurden abfiltriert und das noch gelöste Silberacetat durch vorsichtiges Hinzufügen von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion gefällt. Diese salzsaure abfiltrierte Lösung wurde in zwei Teilen verarbeitet.

1. Die salzsaure Lösung wurde mit einem Überschuß von konzentrierter Pottaschelösung versetzt, dabei trat deutlich Conicein-Geruch auf. Die Lösung wurde viermal mit Äther ausgeschüttelt, mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Unter 30 mm Druck ging bei 100—110° ein dickflüssiges Öl über, das in der Vorlage spontan kristallisierte. Der umkristallisierte Körper zeigte Geruch, Schmelzpunkt und Eigenschaften des α' -Methyl- α -äthylolpiperidins und reagierte stark alkalisch. Es war also keine Umlagerung zu dem *N*-acetylierten Alkin, sondern eine Verseifung eingetreten:



¹⁾ Ann. d. Chem. 360, 2.

²⁾ Diss., Breslau 1909.

2. Da es wahrscheinlich war, daß die Umlagerung besser in der Wärme vor sich geht, so wurde die salzsaure Lösung des in der Seitenkette acetylierten Alkins am Rückflußkühler 8 Stunden mit Kaliumcarbonat gekocht. Es wurde dann in der oben beschriebenen Weise verfahren. Das Produkt war ebenfalls das α' -Methyl- α -äthylolpiperidin vom Schmp. 95—96°.

Acetylierung des α' -Methyl- α -äthylol-piperidins mit zwei Mol. Essigsäureanhydrid in der Wärme.

Da eine Acetylierung des Alkins über das Jodid mit Silberacetat auf dem oben beschriebenen Wege nicht gelungen war, wurde versucht, das Alkin direkt zu acetylieren. Es wurden 3 g α' -Methyl- α -äthylolpiperidin in der zweifach molekularen Menge Essigsäureanhydrid unter starker Kühlung in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben gelöst und mit Steigrohr zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wurde mit Wasser in die Säure übergeführt und das acetylierte Alkin mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt. Es schwamm als gelbes Öl auf der Carbonatlösung, das durch viermaliges Ausschütteln mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Glaubersalz wurde der Äther verdampft und ein Teil des acetylierten Körpers unter gewöhnlichem Druck destilliert; er sott bei 290—300°. Da das Destillat nach Essigsäure roch und gelblich gefärbt war, so daß wahrscheinlich eine Zersetzung stattgefunden hatte, wurde der Hauptteil im Vakuum destilliert. Bei 25 mm Druck und 190—200° ging eine farblose, dicke Flüssigkeit über. Die mittlere Fraktion der wiederholten Destillation wurde zur Analyse genommen.

0.1388 g Subst.: 0.3233 g CO₂, 0.1138 g H₂O.

Monoacetylderivat. Ber. C 64.78, H 10.36.

Diacetylderivat. » » 63.36, » 9.33.

Gef. » 63.53, » 9.17.

Die Analyse stimmte demnach auf das am Stickstoff und in der Seitenkette acetylierte α' -Methyl- α -äthylol-piperidin.

Das spez. Gewicht dieses Körpers ist $d_4^{15} = 1.703$.

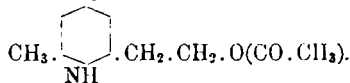
Verseifung des Diacetylalkins mit einprozentiger alkoholischer Salzsäure.

Um zu sehen, in welcher Stellung die Acetylgruppe am stabilsten ist und um so event. zu einem Monoacetylderivat zu gelangen, haben wir das Diacetylalkin in einprozentiger alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade zwei Stunden gekocht. Es zeigte sich jedoch, daß beide Acetylgruppen sich verseift hatten; es wurde das α' -Methyl- α -Äthylolpiperidin zurückgewonnen.

Acetylierung des α' -Methyl- α -äthylol-piperidins mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid in der Kälte.

2.2 g Essigsäureanhydrid wurden in 3 g α' -Methyl- α -äthylolpiperidin unter starker Kühlung bei Gegenwart von Eisessig allmählich eingetragen und dann 12 Stunden in den Eisschrank gestellt. Das etwa unveränderte Anhydrid

wurde mit Wasser zerstört. Bei Zufügen von konzentrierter Kaliumcarbonatlösung schied sich eine gelbe, ölige Schicht ab, die in Äther durch mehrfaches Ausschütteln aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Glaubersalz getrocknet und das Acetylderivat nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Es ging bei 25 mm Druck und 105–110° als eine leichte Flüssigkeit über, die stark alkalisch reagierte, stabile Salze bildete und Kaliumpermanganat nicht entfärbte. Dieses Alkin war demnach in der Seitenkette acetyliert und mußte folgende Konstitution haben:



0.1128 g Sbst.: 0.2665 g CO₂, 0.1022 g H₂O.

C₁₀H₁₉O₂N. Ber. C 64.78, H 10.36.

Gef. » 64.43, » 10.13.

Das Goldsalz beweist ferner die obige Konstitution. Es wurde erhalten durch Zusammenfügen des vorsichtig schwach salzsaur gemachten Acetylderivates mit der berechneten Menge Goldchloridlösung 1:10. Es fiel als klare, ölige Flüssigkeit aus, die sich nach etwa 12 Stunden in drusenförmig angeordnete Krystalle umwandelte. Es schmolz bei 118°.

0.2203 g Sbst.: 0.0827 g Au.

(C₁₀H₁₉O₂N, HCl)AuCl₃. Ber. Au 37.54. Gef. Au 37.58.

Versuch, das in der Seitenkette acetylierte α' -Methyl- α -äthylolpiperidin in das *N*-Acetylderivat umzulagern.

Durch die Acetylierung des Alkins mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid ist festgestellt worden, daß die Acetylgruppe mehr Neigung hat, in die Alkoholgruppe einzutreten, als das Wasserstoffatom am Stickstoff zu substituieren. Es wurde nunmehr versucht, durch Kochen mit stark umlagernden Mitteln, wie z. B. Eisessig, eine intramolekulare Umlagerung herbeizuführen. Das in der Seitenkette acetylierte Alkin wurde mit Eisessig 7 Stunden auf 100° erwärmt. Die Base wurde in der oben beschriebenen Weise abgeschieden, in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Es resultierte aber das Ausgangsprodukt, eine intramolekulare Wanderung war nicht eingetreten.

Dieser und der vorhergehende Versuch beweisen, daß die Acetylgruppe bei der einfachen Einführung in das α' -Methyl- α -äthylolpiperidin nur in die Alkoholgruppe eintritt, und daß sie nicht wanderungsfähig ist.

Ob diese Tatsache für alle Piperidylalkine gilt, bleibt eine offene Frage, zumal ja die Methylgruppe in α' -Stellung, wie wir bei der Bildung des 8-Methylconidins gesehen haben, befähigt ist, im Molekül Veränderungen hervorzubringen.