

Diese Arbeit ist mit Mitteln ausgeführt worden, die mir die Freiburger Wissenschaftliche Gesellschaft zur Verfügung gestellt hat. Ich möchte auch an dieser Stelle der Wissenschaftlichen Gesellschaft meinen besten Dank aussprechen.

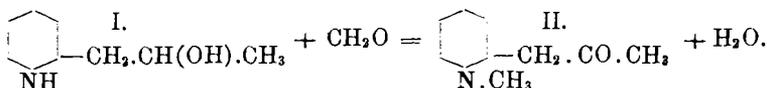
Hess.

189. K. Hess und A. Eichel: Über die Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine der Pyrrolidyl- und Piperidin-Reihe. VI. Mitteilung. Einwirkung von Formaldehyd auf 1-(α -Piperidyl)-propan-2-ol.

[Aus dem Chem. Institut der Naturw.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 13. August 1917.)

In der II. Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir die Einwirkung von Formaldehyd auf 1-(α -Piperidyl)-propan-2-ol (I.) beschrieben und dem Reaktionsprodukt, dem die Zusammensetzung $C_9H_{17}NO$ zukam, in Analogie mit einigen vorbeschriebenen Fällen die Konstitution eines tertiären Aminoketons II gegeben:



Wir haben dann kürzlich²⁾ durch Oxydation des 1-(α -*N*-Methylpiperidyl)-propan-2-ols mit Chromsäure und Eisessig ein Keton erhalten, das mit dem durch Einwirkung von Formaldehyd gewonnenen Produkt hätte identisch sein müssen. Wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht, sind die beiden Substanzen verschieden:

	Sdp.	Pikrat
1-(α - <i>N</i> -Methylpiperidyl)-propan-2-ol	104—109° 16 mm	136—137°
Fragliche Base	99—102° 16 mm ³⁾	160—161°

Die Einwirkung von Formaldehyd war also bei dieser Base anders verlaufen wie z. B. im Falle der Hygrinbildung⁴⁾ durch Einwirkung von Formaldehyd auf 1-(α -Pyrrolidyl)-propan-2-ol.

¹⁾ B. 48, 1904 [1915].

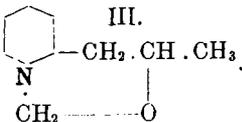
²⁾ B. 50, 361 [1917].

³⁾ Der damals mitgeteilte Siedepunkt ist etwas zu niedrig angegeben.

⁴⁾ B. 46, 4104 [1913].

Wir haben nun zunächst feststellen können, daß bei der Wiederholung des Versuches unter den damals angegebenen Bedingungen die Einwirkung von Formaldehyd auf 1-(α -Piperidyl)-propan-2-ol eine Verbindung liefert, die ihre Entstehung der Kondensation von zwei Molekülen Formaldehyd und einem Molekül Base unter Austritt von zwei Molekülen Wasser verdankt. Wir haben den Versuch wohl ein Dutzendmal wiederholt, in der Hoffnung, das damalige Kondensationsprodukt auf diesem Wege erhalten zu können. Wie wir auch variierten, immer entstand nur die Base, an deren Bildung 2 Moleküle Formaldehyd teilgenommen hatten. Brachte man die der Kondensation von nur je 1 Molekül entsprechende Menge Formaldehyd und Base in Reaktion, so wurde neben der aus zwei Molekülen Formaldehyd hervorgegangenen Base nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Es ist also nur einem unaufgeklärten Zufall zu verdanken, daß wir damals das Reaktionsprodukt aus 1 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Base unter den angegebenen Bedingungen haben isolieren können. Die Bildung eines Reaktionsproduktes aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Base, die also selbst bei Unterschluß von Formaldehyd erfolgt, scheint die Ursache dafür zu sein, daß in diesem Falle nicht eine Reaktion erfolgen konnte, wie wir sie z. B. bei der Bildung des Hygrins aus 1-(α -Pyrrolidyl)-propan-2-ol haben beobachten können.

Wir haben nun zunächst versucht, die damals erhaltene Base, die aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Hydramin entstanden war, wieder zu gewinnen. Es ist dies leicht möglich, wenn man bei Zimmertemperatur die berechneten Mengen Aldehyd und Base in wäßriger Lösung zusammengießt. Durch seine Eigenschaften, Mischschmelzpunkt der Pikrate usw. konnte die Identität des Reaktionsproduktes mit dem früheren Präparat erbracht werden. Gemäß dieser leichten Bildungsweise und der Verschiedenheit von 1-(α -*N*-Methylpiperidyl)-propan-2-on glauben wir dieser Base die Konstitution eines anhydrid-

artigen Typus geben zu können:  III. Bei höherer

Temperatur spalten sich nun 2 Mol. dieser Base so, daß das eine Molekül unter Abgabe eines Formaldehydrestes in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird, das andere einen weiteren Formaldehydrest aufnimmt. Es ergibt sich nun die Frage nach der Konstitution dieser Base. Zunächst war an folgende Umsetzungsmöglichkeit zu denken, die eine Erweiterung der 1.2-Hydraminspaltung auf 1.3-Derivate bedeutet hätte:

0.1142 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.1184 g H₂O. — 0.1404 g Sbst.: 0.3662 g CO₂, 0.1440 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 747 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₀H₁₉NO (169.17). Ber. C 70.93, H 11.32, N 8.28.

C₉H₁₇NO (155.15). » » 69.70, » 11.04, » 9.03.

Gef. » 71.03, » 11.60, » 8.54.

» » 71.13, » 11.48.

Pikrat. 0.5 g Base wurden mit einer Auflösung von 0.76 g Pikrinsäure in 15 ccm absolutem Alkohol zusammengegeben. Das Pikrat fiel sofort in Ausbeute von 0.8 g aus. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol hatte es den konstanten Schmp. 190°, Weichwerden bei 186°.

0.1184 g Sbst.: 0.2082 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1016 g Sbst.: 0.1756 g CO₂, 0.0494 g H₂O.

C₁₆H₂₂N₄O₈ (398.27). Ber. C 48.21, H 5.57.

C₁₅H₂₀N₄O₈ (384.20). » » 46.85, » 5.25.

Gef. » 47.97, 48.26, » 5.46, 5.44.

Pikrolonat. 0.31 g Base, in 3 ccm Alkohol gelöst, wurden mit einer Auflösung von 0.55 g Pikrolonsäure in 8.5 ccm Alkohol zusammengebracht. Beim Einstellen in Eiswasser wurde das Pikrolonat krystallin erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 193°. Ausbeute 0.3—0.4 g. Vor der Analyse wurde 2 Stdn. bei 100° getrocknet.

0.1119 g Sbst.: 0.2273 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₂₀H₂₇N₅O₆ (433.26). Ber. C 55.39, H 6.28.

C₁₉H₂₅N₅O₆ (419.25). » » 54.38, » 6.01.

Gef. » 55.40, » 6.02.

Jodmethylat. 1 g Base wurde mit 5 ccm Methylalkohol und dem 3-fachen Überschuß an Jodmethyl (2.8 g) versetzt. Die Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Das Jodmethylat wurde in Wasser gelöst und mit Chlorsilber in das Chlorid verwandelt. Dieses wurde in Form seines Goldsalzes zur Analyse gebracht.

1.08 g Sirup wurden in 22 ccm Wasser so lange mit frisch gefälltem Chlorsilber digeriert, bis kein Jod mehr in Lösung nachzuweisen war. Die auf wenige ccm eingeengte wässrige Lösung wurde dann mit 10-prozentiger Goldchloridlösung versetzt, wobei das Aurat zunächst als Öl, dann beim Abkühlen aber schnell als schöne Krystallmasse erhalten wurde. Ausbeute 1.3 g. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol hatte die leuchtend gelbe Krystallmasse den konstanten Schmelzpunkt von 98°, unter vorhergehendem Sintern bei 90°.

0.1374 g Sbst.: 0.1254 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 0.0380 g Au. — 0.0903 g Sbst.: 0.0982 g AgCl.

C₁₁H₂₉ONAuCl₄ (523.22). Ber. C 25.22, H 4.24, Au 37.69, Cl 27.11.

C₁₀H₂₆ONAuCl₄ (509.21). » » 23.58, » 3.96, » 38.73, » 27.86.

Gef. » 24.95, » 4.23, » 37.66, » 26.90.

Spaltung mit Semicarbazid.

1 g Base wurde mit 0.72 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0.66 g Kaliumacetat in 2 ccm Wasser gelöst und mehrere Tage bei Zimmer-temperatur sich selbst überlassen. Die mit konzentriertem Alkali versetzte Lösung wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen die Base im Vakuum destilliert. Sdp. 117—119°, Öl 145—148°, 23 mm Druck. Wie Analyse und Eigenschaften des Öles zeigten, ist dieses die entsprechende sekundäre Hydraminbase.

0.1004 g Sbst.: 0.2482 g CO₂, 0.1085 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 17.3 ccm N (14°, 728 mm, über H₂O abgelesen).

C₈H₁₇NO (143.15). Ber. C 67.14, H 11.89, N 9.78.

Gef. » 67.42, » 12.09, » 9.60.

Auch wenn Formaldehyd und Base in dem genau berechneten molekularen Verhältnis zusammengegeben wurden, entstand bei Temperaturen schon um 100° unter Gewinnung der sekundären Hydraminbase nur die zweifach kondensierte Base. 3 g Base in 4 ccm Wasser gelöst, bis zur sauren Reaktion mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wurden mit genau 1 Mol. 40-prozentiger Formalinlösung (1.59 g) zusammengebracht. Nachdem 4 Stunden von 110—118° erhitzt worden war, wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Rohr zeigte keinen Druck, der Inhalt war gelb verfärbt. Beim Alkalisieren mit 5 ccm 50-prozentiger Kalilauge schied sich ein braunes Öl ab. Sdp. 104—107° bei 16 mm (Ölbad 123—134°). Ausbeute 1.07 g. Zurückgewonnene Hydraminbase Sdp. 111—114° bei 16 mm (Ölbad 134—150°). Ausbeute 0.95 g.

Spaltung des Kondensationsproduktes aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Base mit Alkali.

2 g Base wurden mit 20 ccm 10-prozentiger Kalilauge versetzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde im Äther-Extraktionsapparat über Nacht ausgezogen und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 1.2 g.

0.1142 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.1153 g H₂O. — 0.1372 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 744 mm, über H₂O abgelesen).

C₉H₁₇NO (155.15). Ber. C 69.70, H 11.04, N 9.03.

C₁₀H₁₉NO (169.16). » » 70.95, » 11.32, » 9.92.

Gef. » 69.85, » 11.30, » 8.69.

Pikrat: 0.127 g Base wurden mit 4.02 ccm einer alkoholischen kalt-gesättigten Pikrinsäurelösung zusammengegeben. Das Pikrat fiel sofort krystallinisch aus. Ausbeute 0.2 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte es den Schmp. 192—193° unter vorhergehendem Weichwerden.

0.1230 g Sbst.: 16.25 ccm N (23°, 736 mm, über H₂O abgelesen).

C₁₅H₂₀N₄O₈ (384.20). Ber. N 14.59. Gef. N 14.34.

Einwirkung von Formaldehyd auf 1-(α -Piperidyl)-propan-2-ol.

(Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Base.)

2 g Base wurden mit 1.48 g 40-prozentiger Formalinlösung zusammengegeben, wobei Erwärmung eintrat, und 2 Tage bei Zimmer-temperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschah in der üblichen Weise. Sdp. 108—111° bei 28 mm, Ölbad 134—145°.

0.0846 g Sbst.: 0.2116 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₉H₁₇NO (155.15). Ber. C 69.70, H 11.04.

Gef. » 69.83, » 11.24.

Pikrat: 0.905 g Base und 287 ccm kaltgesättigte Pikrinsäurelösung ergaben 1.6 g Pikrat, das sofort krystallin ausfiel. Nach zweimaligem Umlösen aus heißem Alkohol zeigte es den Schmp. 162—163° nach vorhergehendem Weichwerden. In unserer früheren Mitteilung gaben wir für den Schmp. dieser Base 160—161° an. Eine Mischung aus beiden Präparaten ergab keine Depression.

Berichtigungen.

Jahrg. 50, Heft 13, S. 1197, 32 mm v. o. lies: »dl. Coniin« statt »r-Coniin«.

» 50, » 13, » 1197, 138 mm v. o. lies: »215—216°« statt »115—116°«
und »213°« statt »113°«.

» 50, » 13, » 1199, 20 mm v. o. lies: »Schmp. Chlorhydrat 215—216°,
216—217°, 213°« statt »115—116°, 116—117°, 113°«.