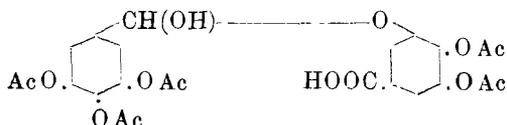


Nierenstein, welcher auf Grund zahlreicher Arbeiten über das Tannin eine Konstitutionsformel desselben aufgestellt hatte, der jedoch durch Untersuchungen anderer Forscher die Grundlage entzogen wurde, glaubte durch Verseifung des Acetyl-leukotannins, dem er die Formel eines acetylierten Halbacetals des Gallusaldehyds und der Gallussäure:



zuschrieb, den Gallusaldehyd als Spaltprodukt aufgefunden zu haben.

Er hat ihn durch Methylierung in den bekannten Trimethylgallusaldehyd übergeführt und von letzterem mehrere Derivate dargestellt und analysiert. Als wir den synthetischen reinen Gallusaldehyd in den Händen hatten, vermochten wir die Angaben Nierensteins nachzuprüfen und mußten feststellen, daß die Art und Weise, wie der »Gallusaldehyd« von ihm isoliert wurde, entgegengesetzt der ist, welche die Eigenschaften des Aldehyds verlangen.

Nierenstein hat 10 g Acetyl-leukotannin mit 300 ccm Wasser und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure verseift. Theoretisch könnten, falls die Formel des Acetyl-leukotannins zutreffend ist, ca. 3 g Gallusaldehyd entstehen. Die Flüssigkeit, die im günstigsten Falle 1% Aldehyd enthalten könnte, wurde mit Soda versetzt, Kohlensäure eingeleitet und aufgeköcht. Hierbei schied sich eine harzige Masse (2 g) ab, die den Gallusaldehyd darstellte.

Da der von uns dargestellte Aldehyd in Wasser und Alkalicarbonat leicht löslich ist (er ist stärker sauer als Essigsäure), so muß bezweifelt werden, daß die beobachtete harzige Ausscheidung aus Gallusaldehyd bestand.

63. Ludwig Lautenschläger und Arvid G. T. Onsager: Zur Synthese des α -Piperidyl-äthylalkins.

{Aus der Pharmazeutischen Abteilung des Chem. Instituts der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 14. Januar 1918.)

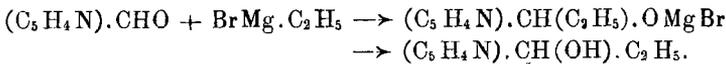
Gelegentlich einer Experimentaluntersuchung C. Englers¹⁾, die der Ermittlung der Konstitution des Conhydrins und des *ps*-Conhydrins gewidmet ist, und an der wir uns auf seine Anregung beteiligt haben, haben wir das α -Piperidyl-äthylalkin auf neuem Wege synthetisch

¹⁾ Ch. Z. 1917, 376.

erhalten¹⁾. Dieses Alkin, α -(C₅H₉:NH).CH(OH).C₂H₅, ist von Engler und Bauer²⁾ durch Reduktion des α -Pyridyl-äthylketons dargestellt worden, welches letzteres sich bei der trocknen Destillation von α -picolinsaurem Calcium mit propionsaurem Calcium reichlich bildete.

Wir erhielten das Alkin bei der Hydrierung des α -Pyridyl-äthylalkins, α -(C₅H₄N).CH(OH).C₂H₅, das ebenfalls schon früher von Engler und Bauer (a. a. O.) als ein Reduktionsprodukt des α -Pyridyl-äthylketons beschrieben worden ist, zu dessen Darstellung uns jedoch Pyridin- α -aldehyd als Ausgangsmaterial diente.

Pyridin- α -aldehyd entsteht nach Lénárt³⁾ in 20-proz. Ausbeute bei der Einwirkung von Ozon auf Stilbazol, das sich bekanntlich in bester Ausbeute bei der Kondensation von α -Picolin und Benzaldehyd mittelst Chlorzinks bildet. Wir ließen auf Pyridin- α -aldehyd Äthylmagnesiumbromid einwirken und spalteten die entstehende Magnesiumverbindung mit Säure:



Die Ausbeute an Alkin aus Aldehyd betrug 63% der Theorie.

Durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung geht dieses α -Pyridyl-äthylalkin in das schon erwähnte, von Engler und Bauer beschriebene α -Pyridyl-äthylketon über, wie die Identität der Phenylhydrazin-Verbindungen zeigt.

Durch Hydrierung des α -Pyridyl-äthylalkins mit Natrium in absolutem Alkohol entstand das α -Piperidyl-äthylalkin, das bekanntlich nach Engler und Bauer aus Petroläther in einer schwerlöslichen Modifikation, Blättchen vom Schmp. 99—100°, und einer leichtlöslichen Modifikation, Nadeln vom Schmp. 69—70°, kristallisiert.

α -Pyridyl-äthylalkin aus Pyridin- α -aldehyd durch Grignardierung.

Zu 6.7 g Magnesiumspänen und einigen Körnchen Jod wurden in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben eine Lösung von 43.8 g reinen, trocknen Bromäthyls in 150 ccm absolutem Äther zuge tropft. Der Kolben wurde in heißem Wasser bis zum Siedebeginn des Äthers erwärmt, worauf die Reaktion stürmisch von selbst weiter verlief. Durch weiteres halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Reaktion beendet und schließlich in Eiswasser gekühlt. Diese Lösung wurde tropfenweise unter guter Kühlung in eine Mischung von 30 g Pyridin- α -aldehyd in 60 ccm absolutem Äther allmählich unter

¹⁾ Onsager, Dissert., Karlsruhe 1917.

²⁾ B. 24, 2533 [1891]; 27, 1776 [1894].

³⁾ A. 410, 95 [1915].

Umschütteln eingetragen. Es bildete sich ein dicker, gelber Brei. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde nun $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit Eis und Wasser, darauf zur Zerlegung der Magnesiumverbindung mit 42 ccm konzentrierter Salzsäure, wobei sich zwei Schichten bilden. Um aus der salzsauren Lösung des Alkins die Base frei zu gewinnen, wurde mit Natronlauge übersättigt, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert und eine konstant siedende Fraktion bei 135° und 49 mm aufgefangen. Der Siedepunkt des Alkins bei gewöhnlichem Druck wurde bei $214\text{--}216^{\circ}$ gefunden. Ausbeute aus 30 g Aldehyd 19 g Alkin.

0.2604 g Sbst.: 0.6669 g CO_2 , 0.1904 g H_2O . — 0.2771 g Sbst.: 0.7113 g CO_2 , 0.2016 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 70.07, H 8.03.
Gef. » 69.84, 69.99, » 8.18, 8.14.

Oxydation des α -Pyridyl-äthylalkins zum α -Pyridyl-äthylketon.

8 g α -Pyridyl-äthylalkin wurden in 240 ccm Eisessig gelöst und auf $60\text{--}70^{\circ}$ erwärmt, sodann mit einer Lösung von 4 g Chromsäure in 20 ccm Eisessig und 4 ccm Wasser versetzt. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt war, wurde mit Natronlauge ein dunkel gefärbtes Öl abgeschieden, das mit Äther aufgenommen und mit Pottasche getrocknet wurde. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde fraktioniert und auf Keton geprüft. Die Fraktion bis 180° (2.7 g) gab keine Reaktion mit Phenylhydrazin. Fraktion $180\text{--}210^{\circ}$ (3.2 g) gab mit Phenylhydrazin ein Reaktionsprodukt, das zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 143° zeigte.

0.1543 g Sbst.: 25.9 ccm N (22° , 758 mm). — 0.1872 g Sbst.: 31.2 ccm N (22° , 758 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.56, 18.74.

α -Piperidyl-äthylalkin aus α -Pyridyl-äthylalkin.

20 g α -Pyridyl-äthylalkin wurden in 180 ccm absolutem Alkohol gelöst und in einem 2-l-Rundkolben am Rückflußkühler mit 78 g metallischem Natrium versetzt. Die Reaktion trat sofort ein und verlief sehr stürmisch, wobei sich die Flüssigkeit stark braun färbte. Durch weiteren Zusatz von Alkohol und Erwärmen auf dem Wasserbad gingen die letzten Reste des Natriums in Lösung. Hierauf wurde mit Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Der überschüssige

Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht und das dabei ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Die Lösung mit frisch geglühter Pottasche getrocknet und der Rückstand nach Abdestillieren des Äthers fraktioniert.

Folgende sechs Fraktionen wurden getrennt aufgefangen: bis 180° (2 g); 180—190° (2 g); 190—200° (1.4 g); 200—212° (1.5 g); 212—227° (3.2 g); 227—231° (1.0 g); Rückstand schweres, braunes Öl (1.4 g). Alle Fraktionen mit Ausnahme der zwei ersten erstarrten ganz oder teilweise. Aus der vierten Fraktion wurde 1 g festes Produkt gewonnen, aus der fünften 3 g, aus der sechsten 0.7 g. Gesamtausbeute aus 20 g α -Pyridyl-äthylalkin: 4.7 g α -Piperidyl-äthylalkin. Nach dem Trocknen auf Ton zeigte der Körper einen Schmelzpunkt von 58°.

Das Rohprodukt wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Hierbei fielen weiße Krystallblättchen vom Schmp. 99—100° aus. Aus der Mutterlauge krystallisierten beim Verdunsten des Lösungsmittels Nadeln vom Schmp. 69—70° aus. Die Elementaranalyse ergab in allen Fällen die für das α -Piperidyl-äthylalkin theoretisch berechneten Werte.

Blättchen, Schmp. 99—100°: 0.1732 g Sbst.: 0.4271 g CO₂, 0.1874 g H₂O. — 0.1532 g Sbst.: 0.3771 g CO₂, 0.1646 g H₂O.

C₈H₁₇ON. Ber. C 67.09, H 11.91.
Gef. » 67.25, 67.13, » 12.11, 12.02.

Nadeln, Schmp. 69—70°: 0.1465 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.1577 g H₂O. — 0.1253 g Sbst. 0.3077 g CO₂, 0.1359 g H₂O.

C₈H₁₇ON. Ber. C 67.09, H 11.91.
Gef. » 67.14, 66.99, » 12.04, 12.13.

Aus dem Vorlauf bei der Destillation des α -Piperidyl-äthylalkins konnte noch *rac.* Coniin gewonnen werden. Es wurden die beiden ersten Fraktionen wiederholt rektifiziert, wobei aus 4 g Flüssigkeit 2.2 g vom Sdp. 167—168° gewonnen werden konnten. Zur Identifizierung des Körpers wurde eine Probe in das salzsaure Salz übergeführt und die Krystalle als salzsaures α -Propyl-piperidin nachgewiesen. Schmp. 204—206°.

0.1832 g Sbst.: 0.5082 g CO₂, 0.2209 g H₂O. — 0.1949 g Sbst.: 0.5395 g CO₂, 0.2339 g H₂O.

C₈H₁₇N. Ber. C 75.54, H 13.39.
Gef. » 75.65, 75.50, » 13.49, 13.34.

Mit wenig Wasser erwärmt, gab es auch die bei Coniin auftretende Trübung.

Exz. Engler, auf dessen Veranlassung wir uns mit obigen Fragen beschäftigten, sind wir für die Förderung der Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.