

lösen ihn auf. Bei starkem Abkühlen fällt die Substanz in weißen Flocken aus, doch läßt sich unter dem Mikroskop keine Krystallstruktur unterscheiden. Ein Versuch, die Substanz durch Abfiltrieren und abermaliges Auflösen in Alkohol zu reinigen, schlug fehl, da übergroße Hygroskopizität die Oberfläche des abgesaugten Produktes sofort wieder in einen Sirup verwandelte. Als schwerlösliches Salz wurde das Calciumsalz hergestellt. Der Sirup wurde in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und zum Kochen erhitzt. In der Hitze gab man Calciumchlorid zu, worauf sich das schwerlösliche Salz sofort abschied. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und calciumchloridfrei gewaschen. Das Calciumsalz gab leider keine einwandfreien Analysenergebnisse, doch kann angenommen werden, daß die erwartete Substanz vorliegt.

0.2642 g Sbst.: 4.82 ccm n_{10} -Bromat-Lsg. — 0.2105 g Sbst.: 3.8 ccm n_{10} -Bromat-Lsg. $C_{14}H_{20}O_5N_3CaAs$. Ber. As (sek. Salz) 17.63. Gef. As (sek. Salz) 17.18, 17.05.

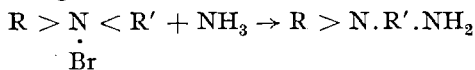
Die Versuche werden fortgesetzt.

Hamburg, Chem. Abtlg. d. Instituts für Schiffs- und Tropen-Krankheiten.

281. Julius v. Braun und Friedrich Zobel: Die relative Festigkeit cyclischer Basen (XI).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 12. Juli 1926.)

Die Umwandlung von Bis-immoniumbromiden mit Ammoniak, die nach der Gleichung:

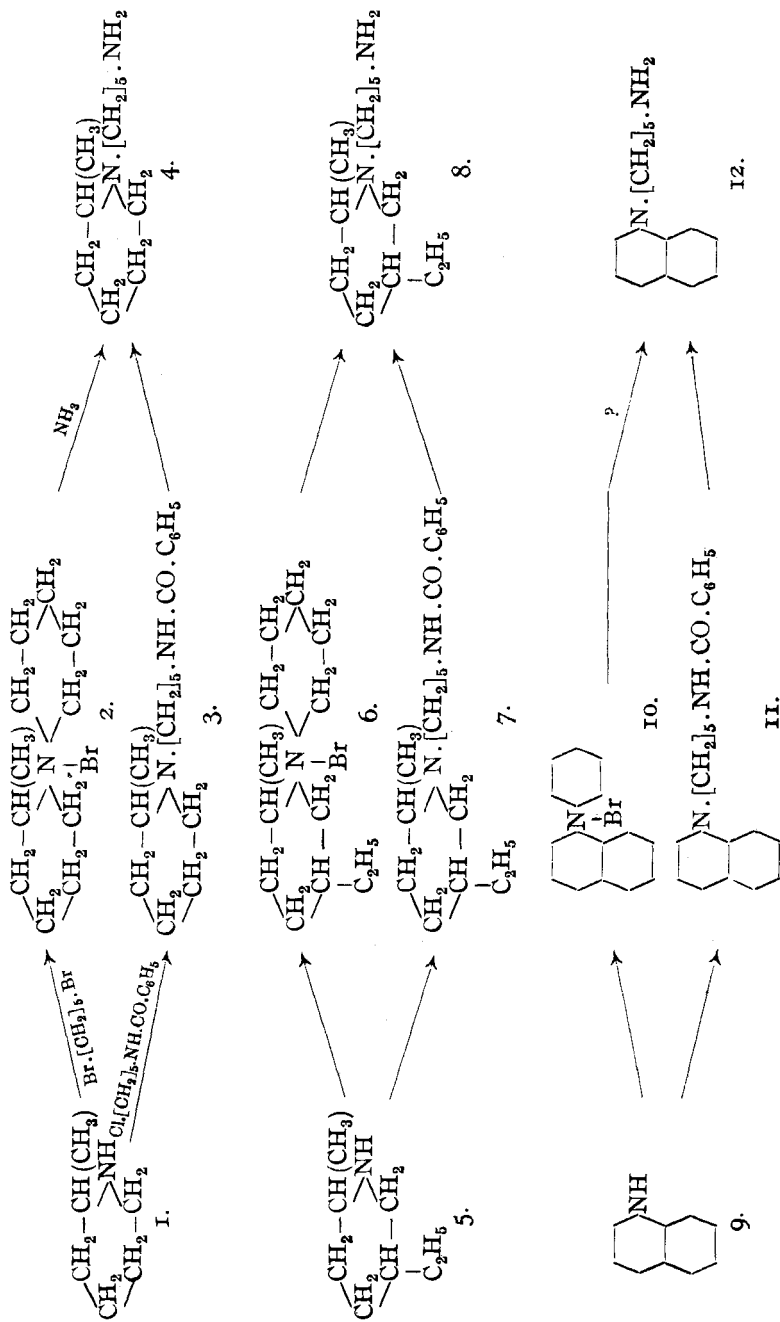


verläuft, führt bei einer Ungleichheit der beiden Hälften des Spiran-Gebildes zur Aufspaltung desjenigen Ringes, der sich auch bei Anwendung anderer Aufspaltungsverfahren als der weniger fest zusammengefügte erweist¹⁾; bei dieser Übereinstimmung der Ergebnisse kann also die Methode wohl mit sehr hohem Grad von Wahrscheinlichkeit als eine Methode angesehen werden, die in ganz allgemeiner Form ein Urteil über die relative Festigkeit von stickstoff-haltigen Ringgebilden auch in Fällen gestattet, wo eine Kontrolle durch unabhängige Verfahren (Hofmannsche und Bromcyan-Aufspaltung) aus experimentellen Gründen kaum durchführbar erscheint. Das ist insbesondere dort der Fall, wo es sich um den Vergleich eines mit *C*-Alkyl-Resten versehenen, stickstoff-haltigen Ringes mit einem alkyl-freien, wie z. B. Pipecolin und Piperidin, handelt. Die sichere Entscheidung darüber, ob bei der thermischen Spaltung des Pipecolinium-piperidinium-hydroxyds, $C_6H_{12} > N < C_5H_{10}$ ein ungesättigtes, monocyclisches



Amin $C_6H_{12} > N \cdot C_5H_9$ oder $C_5H_{10} > N \cdot C_6H_{11}$ gebildet wird, stößt auf zu große experimentelle Schwierigkeiten; die Möglichkeit, in einwandfreier und durchsichtiger Weise zahlreiche primär-tertiäre Diamine $R > N \cdot R' \cdot NH_2$ (wie z. B. $C_6H_{12} > N \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$) zu synthetisieren, muß dagegen vielfach zu einer Beantwortung der Frage führen.

¹⁾ J. v. Braun und F. Zobel, A. 445, 247 [1925].



Vor kurzem²⁾ wurde nun auf diesem Wege das Coniinium-piperidinium-bromid $C_8H_{16} > N < C_5H_{10}$ untersucht, und es wurde die bemerkens-

werte Tatsache festgestellt, daß hier nur der Piperidin-Ring der Auflösung anheimfällt, daß die Einführung des Propylrestes in seine Ringkohlenstoff-Kette ihn demnach festigt. Es erhob sich in Anschluß daran die Frage, ob man es hier mit einem Sonderfall zu tun hat, oder ob ganz allgemein die Alkylierung im Ring die Festigkeit einer Ringbase erhöht. Zur Beantwortung dieser Frage zogen wir drei Piperidin-Derivate heran: das α -Pipicolin (I), das Kopellidin (5) und das Dekahydro-chinolin (9), wandelten sie durch Behandlung mit 1,5-Dibrom-pentan in die Bis-immoniumbromide 2, 6 und 10 um und unterwarfen diese der Einwirkung von Ammoniak. Auf der anderen Seite gliederten wir an den Stickstoff der drei Ausgangs-Imine mit Hilfe von *N*- ϵ -Chloramyl-benzamid den Rest $-[CH_2]_5.NH.CO.C_6H_5$ an und entfernten die Benzoylgruppe durch Verseifung.

In der Dekahydro-chinolin-Reihe erwies sich leider das Endprodukt 12 so wenig befähigt, gut charakterisierte Derivate zu bilden, daß wir die Identität der zwei über 10 und 11 entstehenden Verbindungen nicht mit voller Sicherheit erweisen konnten, wenn wir sie auch für sehr wahrscheinlich halten. Einwandfrei ließ sich die Identität der auf zwei Wegen gebildeten Verbindungen 4 und 8 in der Pipicolin- und Kopellidin-Reihe zeigen, und wenn man noch das beim Coniin gefundene Resultat hinzunimmt, so darf man wohl für den Piperidin-Ring den allgemeinen Satz aufstellen, daß die Alkylierung seiner Kohlenstoffatome sein Gefüge festigt. Es erscheint uns in hohem Maße bemerkenswert, daß selbst die einmalige Einführung eines so kleinen Restes wie der Methylgruppe diese Wirkung hervorbringt. Wir zweifeln nicht daran, daß nach derselben Methode auch andere Ringsysteme (der Pyrrolidin-, Tetrahydro-*i*-chinolin-Ring usw.) sich werden prüfen lassen, und es ist nur zu bedauern, daß z. Zt. noch keine Aussicht besteht, in einigermaßen zuverlässiger Weise dasselbe Problem für reine Kohlenstoff-Ringe zu lösen.

Beschreibung der Versuche.

Der α -Pipicolin-Ring.

Die als Ausgangsmaterial angewandte Base wurde aus sorgfältig über das Quecksilbersalz gereinigtem Picolin durch Reduktion, Überführung des gebildeten α -Pipicolins in die Benzoylverbindung, scharfes Abpressen dieser letzteren auf Ton und Verseifung gewonnen. Wenn man sie mit dem doppelten Vol. Chloroform verdünnt, mit 1 Mol. 1,5-Dibrom-pentan versetzt (wobei schwache Erwärmung auftritt), einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Hauptmenge des Chloroforms abdestilliert, dann nach dem Alkalisich-machen den Rest des Chloroforms und das unverbrauchte α -Pipicolin zwecks Wiedergewinnung mit Wasserdampf abtreibt und den fast klaren Destillationsrückstand mit Alkali sättigt, so scheidet sich das erst ölige, alsbald erstarrende Bromid 2 ab, das leicht in der üblichen Weise gereinigt

²⁾ l. c.

werden kann. Es ist hygroskopisch, spielend löslich in Alkohol, etwas weniger in Chloroform und schmilzt bei 257°.

0.1316 g Sbst.: 0.0993 g AgBr. — $C_{11}H_{22}NBr$. Ber. Br 32.20. Gef. Br 32.11.

Erwärmt man α -Pipicolin (2 Mol.) mit ε -Chloramyl-benzamid (1 Mol.) auf dem Wasserbade, so beginnt die Krystallisation nach etwa 1 Stde. Man läßt 10 Stdn. in der Wärme stehen, löst den festen Kolbeninhalt in verd. Salzsäure, von der er klar aufgenommen wird, macht alkalisch, treibt das überschüssige Pipicolin mit Wasserdampf ab und erhält im Rückstand das N - ε -Benzamido-amyl-pipicolin als dickes, braunes, auch bei Eiskühlung nicht erstarrendes Öl, das unter 13 mm bei 260° ohne Anzeichen einer Zersetzung fast farblos überdestilliert (ca. 80%). Die Derivate sind sämtlich ölig. Bei 5-stdg. Verseifen mit konz. Salzsäure bei 130° und der üblichen Aufarbeitung erhält man das N - ε -Aminoamyl-pipicolin (4), das als farbloses, leicht in Wasser lösliches, schwach basisch riechendes Öl bei 120–122° unter 13 mm destilliert. Die Dichte (d_4^{18}) ist gleich 0.895.

0.1361 g Sbst.: 0.3560 g CO_2 , 0.1602 g H_2O .

$C_{11}H_{24}N_2$. Ber. C 71.66, H 13.13. Gef. C 71.40, H 13.17.

Die Salze (Chlorhydrat, Pikrat, Platinsalz), die Acetylverbindung, p -Nitrobenzoylverbindung, der Phenyl-sulfoharnstoff usw. sind leider alle ölig. In reinem, wohl charakterisiertem Zustand ließ sich jedoch erfreulicherweise das quartäre Di-Jodmethylat und das entsprechende Platinsalz gewinnen. Das erstere erhält man zunächst in öligem Form, kann es aber durch zweimalige Behandlung mit Alkohol-Äther fest fassen. Durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus wenig Alkohol, von dem es ebenso wie von Wasser leicht gelöst wird, gewinnt man es in Form eines feinen Krystallpulvers vom Schmp. 278°.

0.1563 g Sbst.: 0.1500 g AgJ. — $C_{15}H_{34}N_2J_2$. Ber. J 52.22. Gef. J 51.9.

Das Platinsalz scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des dem Jodid entsprechenden Chlorids erst nach einiger Zeit in Form charakteristischer, zu kugligen Aggregaten vereiniger Krystallnadeln ab und schmilzt bei 271–272°.

0.1190 g Sbst.: 0.0358 g Pt. — $C_{15}H_{34}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.50. Gef. Pt 30.78.

Wenn man das α -Pipicolinium-piperidinium-bromid mit der 5-fachen Menge konz. Ammoniaks 16 Stdn. auf 180–190° erhitzt und die fast farblose Flüssigkeit mit Alkali übersättigt, so erhält man die Hälfte des angewandten Bromids unverändert zurück und daneben ein in Äther gehendes, basisches Produkt, von dem der größte Teil sich schon bei niedrigerer Temperatur verflüchtigt und als Gemisch von Piperidin und Pipicolin erweist. Der viel kleinere Teil siedet unter 12 mm bei 120–122°, besitzt die Zusammensetzung des N - ε -Aminoamyl-pipicolins und ließ sich damit durch das soeben erwähnte Dijodmethylat, das die gleichen Löslichkeits-Eigenschaften und den gleichen Schmelzpunkt besaß, identifizieren.

Die weitere Identifizierung geschah durch das ihm entsprechende Platinsalz, das sich in derselben charakteristischen Weise nach einiger Zeit absetzte und bei 270° schmolz (gef. Pt 30.70).

Der Kopellidin-Ring³⁾.

Von den beiden raumisomeren Kopellidinen, die wir kürzlich⁴⁾ als A-Kopellidin und B-Kopellidin bezeichnet haben, wählten wir für unsere Versuche die A-Verbindung, die sich leichter als die isomere rein

³⁾ Bearbeitet von Dr. M. Kühn.

⁴⁾ B. 56, 1565 [1923].

fassen läßt. Wir halten es für ganz sicher, daß die *cis*- resp. *trans*-Stellung des Äthyl- und Methyl-Restes in den beiden Basen auf die Festigkeit des Ringes im Vergleich zum Piperidin ohne nennenswerten Einfluß ist.

Das A-Kopellidinium-piperidinium-bromid (6) wird genau so wie die Verbindung 2 dargestellt und am besten durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gereinigt. Es stellt ein feines, weißes Krystallpulver vom Schmp. 253° dar.

0.1250 g Sbst.: 4.53 ccm n_{10} -AgNO₃-Lösung.
C₁₃H₂₈NBr. Ber. Br 28.99. Gef. Br 29.26.

N-ε-Aminoamyl-A-kopellidin (8) wird entsprechend der Verbindung 4 durch 15-stdg. Erwärmen von A-Kopellidin (2 Mol.) mit ε-Chloramyl-benzamid (1 Mol.) auf dem Wasserbade und Verseifen der dickölgigen, keine krystallisierten Derivate liefernden Benzoylverbindung 7 gewonnen. Es siedet unter 13 mm bei 145—147° und stellt wie das Pipecolin-Derivat ein fast geruchloses, farbloses, in Wasser merklich lösliches Öl von der Dichte (d_4^{15}) 0.888 dar.

0.1125 g Sbst.: 0.3017 g CO₂, 0.1342 g H₂O.
C₁₃H₂₈N₂. Ber. C 73.51, H 13.29. Gef. C 73.14, H 13.35.

Auch hier sind die Derivate bis auf das Jodmethylat und das ihm entsprechende Platinsalz wenig krystallisationsfreudig und zur Charakterisierung ungeeignet. Das Di-Jodmethylat dagegen kann, wenn die Base durch Destillation sorgfältig gereinigt worden ist, als ein verhältnismäßig schnell fest werdendes Öl erhalten werden, das in kaltem Alkohol so wenig löslich ist, daß es sich aus wenig Alkohol gut umkrystallisieren läßt. Schmp. 238—239°.

0.0884 g Sbst.: 0.0792 g AgJ. — C₁₇H₃₈N₂J₂. Ber. J 48.42. Gef. J 48.43.

Weniger charakteristisch als in der Pipecolin-Reihe ist das Platinsalz, das in ziemlich konz. Lösung sofort als feines, ockergelbes Pulver ausfällt, sich bei 240° dunkel färbt und bei 250° unter Gasentwicklung schmilzt.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromid 6 findet eine Umsetzung noch langsamer als beim Piperidinium-pipecolinium-bromid statt, denn beim 19-stg. Erwärmen auf 190° können zwischen 80 und 90% des Ausgangsbromids zurückgewonnen werden. Das äther-lösliche, basische Umsetzungsprodukt liefert beim Destillieren, nachdem zunächst Piperidin und Kopellidin sich verflüchtigt haben, unter 13 mm ein um 140° siedendes, basisches Öl, das den Geruch und die Zusammensetzung des *N*-ε-Aminoamyl-kopellidins besitzt.

0.0942 g Sbst.: 10.70 ccm N (22°, 754 mm). — C₁₃H₂₈N₂. Ber. N 13.20. Gef. N 13.04.

Die Identität mit dieser Base konnte einwandfrei mit Hilfe des Di-Jodmethylats erwiesen werden, wobei allerdings darauf geachtet werden mußte, daß jede Spur des im Vorlauf überdestillierenden Kopellidins ferngehalten wird. Unter diesen Umständen erstarrt das quartäre Jodid restlos, schmilzt dann scharf bei 239° (ber. 48.42 J, gef. 48.26 J) und liefert ein mit dem vorhin beschriebenen vollkommen identisches Platinsalz.

Der Dekahydro-chinolin-Ring.

Dekahydro-chinolin und 1.5-Dibrom-pentan reagieren miteinander energischer als dies beim Pipecolin und Kopellidin der Fall ist. Die Aufarbeitung ist die übliche, nur scheint das quartäre Bromid 10 durch Alkali etwas leichter als die Bromide 6 und 2 angegriffen zu werden, so daß

man hierauf Rücksicht nehmen muß. Das Dekahydro-chinolinium-piperidinium-bromid ist leicht in Wasser löslich und schmilzt bei 225°.

0.1939 g Sbst.: 0.1262 g AgBr. — $C_{14}H_{20}NBr$. Ber. Br 27.73. Gef. Br 27.70.

Auch die Umsetzung des Dekahydro-chinolins mit ϵ -Chloramylbenzamid vollzieht sich schneller als in den beiden vorhin behandelten Reihen. Die dickölige, nicht krystallisierende Verbindung 11 liefert beim Verseifen mit Salzsäure das *N*- ϵ -Aminoamyl-dekahydro-chinolin als ein ziemlich geruchloses, farbloses, dickes, in Wasser nur wenig lösliches Öl, dessen Dichte wesentlich höher ist ($d_4^{17} = 0.956$) als die der zwei anderen Aminoamyl-Basen.

0.1151 g Sbst.: 0.3152 g CO_2 , 0.1342 g H_2O .

$C_{14}H_{20}N_2$. Ber. C 74.93, H 12.60. Gef. C 74.67, H 13.0.

Die Salze, Acidylverbindungen und sonstige Derivate der Base, die wir in zahlreichen Vertretern darzustellen versuchten, erwiesen sich alle als ölig bzw. (wie z. B. der Phenyl-thioharnstoff) als amorph und unscharf schmelzend; nur dickölig konnten wir ferner das Produkt der erschöpfenden Methylierung fassen, dessen Platinsalz sich zwar analytisch rein erwies ($C_{18}H_{38}N_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.27. Gef. Pt 28.0), jedoch amorph war und sich von 235° bis gegen 268° verfärbte und zersetzte.

Eine Base von ganz ähnlichen Eigenschaften ihrer Derivate erhielten wir, als wir das Bromid 10 in der beschriebenen Weise der Einwirkung von Ammoniak unterwarfen. Der äther-lösliche Teil des Reaktionsproduktes, der nach dem Abdestillieren des Piperidins und Dekahydro-chinolins im Vakuum um 170° siedete und die Zusammensetzung $C_{14}H_{23}N_2$ besaß, ließ die Isolierung keines einzigen krystallisierten Salzes zu, gab ein öliges Jodmethylat und ein, wie vorhin beschrieben, unscharf schmelzendes, diesem entsprechendes Platinsalz. Ein bündiger Beweis für die Identität der beiden Amine läßt sich somit daraus nicht ableiten, wenn es auch in hohem Maße wahrscheinlich ist, daß eine solche vorliegt.

282. Ludwig Anschütz: Über Hochvakuum-Destillation mit Hilfe von flüssiger Luft und Silica-Gel.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juni 1926.)

Zur Herstellung der für Hochvakuum-Destillationen erforderlichen Kathodenlicht-Leere bedient man sich in den Laboratorien meist einer Geryk-Ölpumpe¹⁾ 2), einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe nach Volmer³⁾ oder aber der Adsorptionsfähigkeit mit flüssiger Luft gekühlter aktiver Kohle⁴⁾.

Neben den beiden erstgenannten Methoden hat das auf die Benutzung von flüssiger Luft gegründete Verfahren vor allem deshalb bis heute seinen Platz behauptet, weil es sich mit sehr geringen Mitteln durchführen läßt. Dies gilt besonders, seitdem die flüssige Luft leicht zugänglich geworden ist.

1) Auch andere Modelle sind im Gebrauch; vergl. Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 552.

2) vergl. E. Fischer und C. Harries, B. 35, 2158 [1902].

3) B. 52, 804 [1919]; ein anderes Modell empfahl in neuester Zeit L. Dunoyer, C. r. 182, 686 [1926]; C. 1926, I 3168.

4) Alfred Wohl und M. S. Losanitsch, B. 38, 4149 [1905].