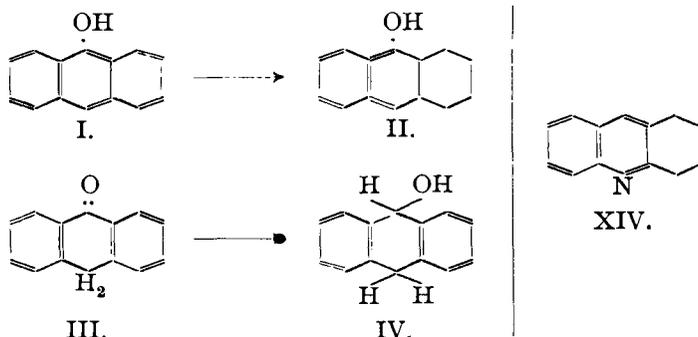


368. Julius v. Braun und Otto Bayer: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, XI.: Xanthon.

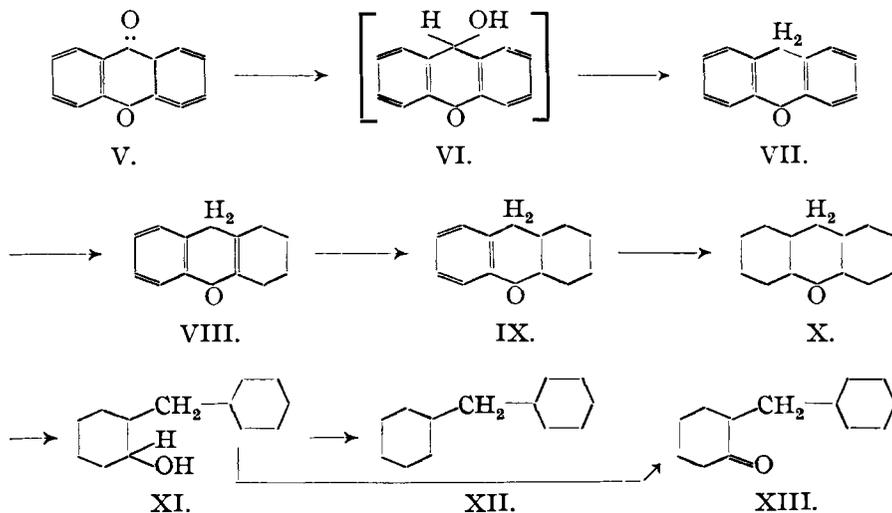
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 28. August 1926.)

Die in der IX. Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuche über das Verhalten des Dihydro-anthranols und des Anthranols gegenüber Wasserstoff bei höherer Temperatur und höherem Druck hatten zu dem sehr wahrscheinlichen Resultat geführt, daß das Anthranol in seiner unter diesen Bedingungen vorwiegend vorliegenden Enol-Form (I) den Wasserstoff primär in einem der beiden Seitenringe aufnimmt unter Bildung des Tetrahydro-anthranols (II), während die nur in geringem Betrage daneben vorhandene Anthron-Form (III) primär im Meso-Ring angegriffen wird und zunächst in Dihydro-anthranol (IV) übergeht:



Eine Bestätigung dieser Schlußfolgerung schien uns durch die Untersuchung des Xanthons (V), das in seinem Bau mit dem Anthron eine weitgehende Analogie zeigt, möglich zu sein: denn auch hier mußte dann primär



¹⁾ B. 58, 2627 [1925].

der Angriff des Wasserstoffs auf das Carbonyl des mittelständigen Ringes und nicht auf einen Seitenring erfolgen; nur war zum Unterschied vom Anthron, da das zunächst zu erwartende Xanthidol (VI) im Gegensatz zum Dihydro-anthranol keine Möglichkeit zur Wasser-Abspaltung bietet, seine sofortige weitere Hydrierung zum Xanthen (VII) zu erwarten. Ob und in welchem Umfang und welcher Richtung dieses dann von Wasserstoff weiter angegriffen werden würde, war im voraus kaum zu sagen.

Unsere Versuche bestätigten unsere Voraussicht: Xanthon wird bei einer Zufuhr von vier Atomen Wasserstoff in der Tat im wesentlichen in Xanthen verwandelt, und die Herausarbeitung des Xanthens gelingt so einfach, daß man es hier mit einem Weg zu tun hat, der sehr viel leichter als die bisher angewandten Methoden gestattet, diesen zwar längst bekannten, aber für weitere Umsetzungen gerade wegen seiner Schwerzugänglichkeit noch so gut wie gar nicht herangezogenen Stoff zu gewinnen. Er entsteht bei einer Zufuhr von vier Wasserstoffatomen zum Xanthon nicht quantitativ, denn — und das war das bei unseren Versuchen Überraschende — er läßt sich weiter verhältnismäßig leicht, leichter als der Diphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, auf der einen, und das Diphenyl-methan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, auf der anderen Seite, hydrieren, so daß im Hydriergut neben kleinen Mengen Xanthon bereits kleine Mengen von Hydro-xanthenen enthalten sind.

Verfolgt man diese weitere Hydrierung stufenweise, so gelangt man zu den Verbindungen VIII, IX, X, XI und XII, über die Folgendes kurz gesagt sei. Das Hexahydro-xanthen (IX) und ebenso die Dodekahydroverbindung (X) konnten wir in zweifellos völlig einheitlicher Form gewinnen; ob dagegen die Tetrahydroverbindung (VIII) ein einheitliches Individuum darstellt oder vielmehr nur ein Gemisch von Hexahydro-xanthen und Xanthen ist, haben wir nicht einwandfrei entscheiden können. Wie dem auch sei: gegenüber dem Weg, den die Hydrierung in der tricyclischen Anthracen-Reihe und beim tricyclischen Tetrahydro-acridin (XIV)²⁾ einschlägt, stellen wir hier die zunächst auffallende, aber durch den nicht-aromatischen Charakter des Mittelringes verständlich gemachte Verschiedenheit fest, die darin besteht, daß erst auf der einen, dann auf der anderen Seite des tricyclischen Gebildes sämtliche Doppelbindungen durch Wasserstoff restlos abgesättigt werden.

Eine weitere Verschiedenheit, die in Anbetracht der Beständigkeit von offenen Äthern gegenüber durch Nickel katalytisch angeregtem Wasserstoff sehr überraschend erscheint, ist das Eintreten der vorletzten Reduktionsphase, die Öffnung des sauerstoff-haltigen Ringes unter Bildung von *o*-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol (XI): sie tritt so leicht ein und gestattet das neue Cyclohexanol-Derivat in so einfacher Weise zu fassen, daß auch hier die Lösung einer praktisch nicht unwichtigen, präparativen Aufgabe vorliegt, die von einer neuen Seite her den Zugang zum hydro-aromatischen Gebiet erschließt. Das neue Cyclohexanol-Derivat, das in seiner Konsistenz und in seinem Geruch stark an das Menthol erinnert, entsteht unter den von uns angewandten Arbeitsbedingungen in nahezu einheitlicher Form; ob die *cis*- oder *trans*-Modifikation vorliegt, haben wir noch nicht entscheiden können; das wird vielleicht erst möglich sein, wenn es gelungen sein wird, das ihm entsprechende Keton XII, dessen Herausarbeitung in ganz reiner Form aller-

²⁾ J. v. Braun, A. Petzold und A. Schultheiß, B. 56, 1347 [1923].

dings gewisse Schwierigkeiten geboten hat, ähnlich unter verschiedenen Bedingungen rückwärts zum Alkohol zu hydrieren, wie man dies für einfachere Hexanon-Derivate bereits kennt.

Das als letztes Hydrierungsprodukt der ganzen Reihe entstehende perhydrierte Diphenyl-methan (XII), ist bereits von anderen Forschern³⁾, ausgehend vom Diphenyl-methan resp. Benzophenon, isoliert worden und bietet im Vergleich zu den anderen Reduktionsstufen des Xanthons geringeres Interesse.

Beschreibung der Versuche.

Xanthen (VII) aus Xanthon (V).

Die Wasserstoff-Aufnahme durch das Xanthon verläuft bei Gegenwart von Nickelsalzen erst bei Temperaturen um 200° herum mit einer genügenden Leichtigkeit, dann aber gleich so schnell, daß es namentlich beim Arbeiten mit kleineren Mengen einer gewissen Übung und Aufmerksamkeit bedarf, um dem Keton genau vier Atome Wasserstoff — eine Menge, die sich für die präparative Darstellung des Xanthens als die zweckmäßigste erwiesen hat —, zuzuführen. Das Xanthon bedarf dabei keiner besonders sorgfältigen Reinigung, auch die Anwendung eines Lösungsmittels ist überflüssig. Der Inhalt des Rühr-Autoklavens ist nach dem Erkalten im Gegensatz zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen, bei welchen eine weitergehende Wasserstoff-Aufnahme beschrieben wird, fest und wird am besten mit der etwa 20-fachen Menge Äther verrieben. Ungelöst bleibt neben dem Nickel eine kleine Menge (etwa 7%) Xanthon, das mit Hilfe von heißem Alkohol vom Nickel leicht abgetrennt werden kann, während in den Äther wenig Xanthon, viel Xanthen und kleine Mengen wasserstoff-reicherer Verbindungen gehen. Man destilliert den Äther ab, löst den beim Abkühlen halbfesten Rückstand in wenig Alkohol und erhält beim Erkalten eine Krystall-Abscheidung (A) in einer Ausbeute von etwa 20% des Ausgangsmaterials, die aus Xanthon und Xanthen im Verhältnis von etwa 3 : 1 besteht und durch 2-malige Behandlung mit Alkohol die Herausarbeitung des darin enthaltenen Xanthens leicht erlaubt.

Das Filtrat von (A) wird in der Wärme vorsichtig mit einer dem Alkohol fast gleichen Gewichtsmenge Wasser versetzt und scheidet beim Erkalten mit rund 45% Ausbeute farbloses, fast analysenreines Xanthen ab, das nach 1-maligem Umkrystallisieren den scharfen Schmp. 99° zeigt.

0.1226 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

C₁₃H₁₀O. Ber. C 85.73, H 5.54. Gef. C 85.50, H 5.75.

Das alkoholisch-wäßrige Filtrat des Xanthens liefert nach dem Ausfällen mit Wasser ein etwas dickes Öl, das nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen unter 13 mm von 155—190° destilliert, fast 30% des angewandten Xanthons beträgt, nach dem Abkühlen etwa zur Hälfte erstarrt und durch Abpressen etwa 15% Xanthen zu gewinnen gestattet. Die Gesamtausbeute an diesem letzteren kann hiernach leicht auf über 60% des Xanthons gebracht werden, so daß für die Darstellung insbesondere größerer Mengen das Verfahren viel zweckmäßiger als die bisher bekannten Methoden, namentlich die Xanthon-Reduktion mit Natrium und Alkohol⁴⁾, erscheint.

³⁾ Eijkman, C. 1903, II 989; Skita, B. 48, 1486 [1915].

⁴⁾ B. 41, 1325 [1908].

Das in der Fraktion 155–190° (13 mm) neben Xanthen enthaltene flüssige Reduktionsprodukt des Xanthons ist wasserstoff-reicher als das Xanthen und enthält unter anderem dessen Hexahydroverbindung. Die Herausarbeitung ist indessen außerordentlich mühsam; um diese Reduktionsstufe zu fassen, führt man dem Xanthon zweckmäßig 8 oder, wie sich aus Folgendem Abschnitt ergibt, noch besser 12 Atome Wasserstoff zu.

Tetrahydro-xanthen (VIII) und Hexahydro-xanthen (IX).

Wird Xanthon bei etwa 210° mit einer 8 Atomen Wasserstoff entsprechenden Menge hydriert — bei 50 g Keton sind hierzu knapp 5 Min. nötig —, so erhält man ein flüssiges, schwach gelb gefärbtes Reaktionsprodukt, das sich leicht in Äther löst und unter 13 mm bei 140–190° (Hauptmenge bei 150–160°) destilliert. Das dickflüssige Destillat scheidet beim Stehen etwas Xanthen und Xanthon ab, die man auch dadurch abtrennen kann, daß man die Destillation bei 170° abbricht. Das Destillat erweist sich seiner Zusammensetzung nach als fast reines Hexahydro-xanthen (IX), dem aber wasserstoff-reichere Produkte und wohl auch etwas Xanthen so hartnäckig anhaften, daß die Isolierung des Stoffes in ganz reiner Form wie sie im Folgenden beschrieben wird, ganz außerordentlich verlustreich ist. Sie gestaltet sich zu einer viel bequemeren Operation, wenn man durch Anwendung von mehr Wasserstoff dafür sorgt, daß das Xanthen aus dem Hydriergut ganz verschwindet.

Wird in diesem Sinne dem Xanthon eine Menge von 12 Atomen Wasserstoff zugeführt und die auch in diesem Falle flüssige Reaktionsmasse destilliert, so stellt sich heraus, daß der Siedepunkt eine beträchtliche Erniedrigung erfährt: nach einem ganz geringen Vorlauf bis 135° (13 mm) destilliert der Rest bei 135–154° als angenehm riechendes Öl über und erstarrt nach eintägigem Stehen zu fast einem Drittel. Die feste Abscheidung (A) bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 45–50° schmilzt und der Analyse zufolge nur wenig verunreinigtes Hexahydro-xanthen darstellt. Es ist noch nicht ganz rein, denn der Schmelzpunkt läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol noch bedeutend in die Höhe treiben: erst auf 55°, dann auf 65°, schließlich auf 78°, wo er konstant bleibt.

0.1101 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₁₃H₁₆O. Ber. C 82.92, H 8.57. Gef. C 82.61, H 8.60.

Das Hexahydro-xanthen löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, während das Chroman, das in gewissem Sinne als seine Stammsubstanz erscheint und ebenso die im Oxydring alkylierten Chromane es mit rosaroter Farbe tun⁶⁾; es ist indifferent gegen Essigsäure-anhydrid, Phenylisocyanat, Semicarbazid, ganz unlöslich in wäßrigem und wäßrig-alkoholischem Alkali und besitzt einen recht angenehmen, etwas an Pfefferminz erinnernden Geruch.

Aus den beim Umkrystallisieren von Hexahydro-xanthen erhaltenen alkohol. Laugen kann man durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser Krystall-Abscheidungen erzielen, deren Schmelzpunkte zwischen 39° und 45° liegen und allmählich auf einen recht konstanten, sich nicht mehr ändernden Wert von 42–43° gebracht werden können. Die Zusammensetzung des so

⁶⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 850 [1905].

erhaltenen Produktes entspricht recht genau dem eines Tetrahydro-xanthens (VIII).

0.1498 g Sbst.: 0.4592 g CO₂, 0.1019 g H₂O.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 83.82, H 7.59. Gef. C 83.63, H 7.61.

Wir sind indessen im Zweifel, ob hier tatsächlich eine einheitliche Reduktionsstufe des Xanthens vorliegt, oder ob die Krystallisation nicht vielmehr zu einem scharf schmelzenden Gemisch von Xanthen und Hexahydro-xanthen führt; denn der Stoff, der sich übrigens in Schwefelsäure auch mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluoreszenz löst, ist gegen eiskalte schwefelsaure Permanganat-Lösung relativ beständig, und im Gemisch sowohl mit Xanthen als auch mit Hexahydro-xanthen zeigt er keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Das von (A) abgetrennte Öl (der Menge nach das Doppelte von A) siedet unter 13 mm beim nochmaligen Fraktionieren bei 140–152° (Hauptmenge bei 146–152°) und erweist sich der Analyse nach wasserstoff-reicher als das Hexahydro-xanthen. Es enthält neben diesem letzteren die Verbindungen X und XI, die sich jedoch bequemer fassen lassen, wenn man dem Xanthon noch mehr Wasserstoff zuführt: um das Perhydro-xanthen (X) zu isolieren, 16, um das *o*-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol (XI) zu fassen, 18 Atome Wasserstoff.

Dodekahydro-xanthen (X).

Bei dem Versuch, mehr als 12 Atome Wasserstoff dem Xanthon zuzuführen, findet nach der Aufnahme von etwa 12.5 Atomen eine deutliche Verlangsamung in der Aufnahme statt. Man tut infolgedessen gut, die Hydrierung zu unterbrechen, das Reaktionsprodukt, so wie das im vorhergehenden Abschnitt beschrieben ist, durch einmalige Destillation zu reinigen (Sdp. 136–154° unter 13 mm) und dann von neuem zu hydrieren, wobei 4 Atome Wasserstoff bei 220–230° außerordentlich schnell verschluckt werden. Der vom Nickel befreite, wasserhelle Autoklaven-Inhalt zeigt nunmehr eine weitere Erniedrigung des Siedepunktes, denn er geht unter 13 mm von 120–151° (Hauptmenge 140–150°) über. Wenn man ihn fraktioniert destilliert, so erhält man bis 145° eine auch bei dauerndem Abkühlen flüssig bleibende Fraktion (etwa 40%), bei 146–149° eine zum Teil erstarrende (45%) und bei 149–151° eine fast vollständig fest werdende. Während dieser letztere und der feste Teil der zweiten Fraktion den im folgenden Abschnitt beschriebenen Alkohol XI darstellen, bestehen der flüssige Teil der zweiten Fraktion und die niedrig siedende Fraktion aus fast reinem Perhydro-xanthen. Es gelingt unschwer, daraus den Hauptteil konstant bei 135–137° (13 mm) siedend rein zu fassen.

0.1872 g Sbst.: 0.5510 g CO₂, 0.1941 g H₂O.

C₁₃H₂₂O. Ber. C 80.35, H 11.42. Gef. C 80.30, H 11.60.

$d_4^{20} = 0.9733$; $n_D^{20} = 1.4930$; Mol.-Refr. gef. 57.9, ber. für C₁₃H₂₂O⁶. 57.3.

Das Perhydro-xanthen, das infolge der Gegenwart von 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen ein Gemisch von Raumisomeren bilden muß, vielleicht auch die Ringe sowohl in *cis*- als auch in *trans*-Form verknüpft enthält, stellt ein farbloses Öl von der Konsistenz etwa des Amylalkohols dar und besitzt schwach pfefferminz-ähnlichen Geruch.

o-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol (XI).

Das bei der Zufuhr von 16 Atomen Wasserstoff zum Xanthon neben dem Perhydro-xanthen resultierende Produkt der Ringöffnung wird zur Reinigung

sorgfältig abgepreßt, wonach es einen Schmelzpunkt von 45–50° zeigt, und noch einmal aus einem Eierkolben destilliert, wobei es bis auf einen kleinen Vorlauf bei 151° (13 mm) recht konstant übergeht. Sein Schmelzpunkt erhöht sich dann auf 55°, und die Verbindung erweist sich als rein.

0.1600 g Sbst.: 0.4666 g CO₂, 0.1723 g H₂O.

C₁₃H₂₄O. Ber. C 79.57, H 12.31. Gef. C 79.56, H 12.05.

Das *o*-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol ist vollkommen farblos, besitzt menthol-ähnlichen Geruch und ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Verbindung zeigt unterhalb ihres Schmelzpunktes von etwa 47° ab ein geringes Sintern, und es ist denkbar, daß sie von den zwei möglichen stereoisomeren Formen zwar im wesentlichen eine einzige, die *cis*- oder die *trans*-Form enthält, die andere ihr aber in kleinem Umfang beigemischt ist.

Dafür spricht, daß auch das Phenyl-urethan nicht vollkommen scharf schmelzend gewonnen wurde: es entsteht bei 1-tägigem Erwärmen mit Phenylisocyanat, Zerreiben der beim Erkalten erstarrten Masse mit Petroläther und Umlösen aus Ligroin, wobei es in langen Nadeln vom Schmp. 104–106° herauskommt.

0.1230 g Sbst.: 5.05 ccm N (19°, 759 mm).

C₂₀H₂₉O₂N. Ber. N 4.44. Gef. N 4.78.

Die bei der Hydrierung des Xanthons mit 16 Atomen Wasserstoff erzielbare Ausbeute an reinem *o*-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol übersteigt nicht 5 g aus 30 g Keton. Besser, wenn auch nicht quantitativ, wird die Ausbeute, wenn man 18 Atome Wasserstoff zuführt, wobei man am besten in drei Etappen arbeitet, die einer Aufnahme von rund 12, rund 4 und nochmals 4 Atomen Wasserstoff entsprechen, und jedesmal das Reduktionsprodukt durch Überdestillieren im Vakuum reinigt. Nach der letzten Wasserstoff-Aufnahme siedet der Autoklaven-Inhalt zu 30% bei 80–148° (13 mm) und zu 70% bei 148–151°. Diese letzte Fraktion erstarrt fast vollständig und gestattet, den darin als Hauptbestandteil enthaltenen Alkohol wesentlich bequemer und mit viel besserer Ausbeute (bis zu 30% des Ausgangs-Ketons) herauszuarbeiten, als wenn nur 16 Atome Wasserstoff dem Xanthon zugeführt werden. In dem niedriger siedenden Vorlauf ist noch mehr Wasserstoff als dem Perhydro-xanthen und dem Hexahydrobenzyl-cyclohexanol entspricht, enthalten. Wenn man ihm noch einmal zwei Atome Wasserstoff zuführt, oder das Xanthon 20 Atome Wasserstoff aufnehmen läßt, so wird das meiste in ein um 130° (13 mm) siedendes Produkt verwandelt, welches sich der Analyse nach als durch etwas Perhydro-xanthen verunreinigtes Dodekahydro-diphenylmethan (XII) erweist. Auf die Herausarbeitung dieses bereits bekannten und zwar vom Diphenyl-methan und Benzophenon aus gewonnenen⁶⁾ Kohlenwasserstoffs haben wir verzichtet.

o-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon (XIII).

Wenn man das *o*-Hexahydrobenzyl-cyclohexanol in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Chromsäure oxydiert und in der üblichen Weise das Reaktionsprodukt aufarbeitet, so erhält man ein unter 13 mm unscharf von 130–150° siedendes Öl, das neben dem unveränderten Ausgangs-Alkohol, das in der Überschrift genannte Keton enthält.

Um es rein herauszuarbeiten, läßt man es in alkoholisch-wäßriger Lösung einen Tag mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat stehen, fällt mit Wasser, nimmt das

⁶⁾ Eijkman, C. 1903, II 989; Skita, B. 48, 1486 [1915].

abgeschiedene, dicke Öl in Äther auf, konzentriert die ätherische Lösung etwas und versetzt mit Petroläther, wobei sich das Semicarbazon des Ketons langsam als farblose Krystallmasse abscheidet. Es schmilzt bei 150—155°, ist in Alkohol und Benzol leicht, in Äther schwerer löslich, löst sich sehr schwer in Ligroin und wird beim einmaligen Umkrystallisieren daraus in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 154—155° erhalten.

0.1000 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{14}H_{25}N_3O$. Ber. N 16.75. Gef. N 17.19.

Beim Erwärmen mit wäßriger Oxalsäure wird das Semicarbazon leicht gespalten. Das resultierende *o*-Hexahydrobenzyl-cyclohexanon, dessen Gewinnung jedoch auf diesem Wege ziemlich verlustreich ist, destilliert unter 13 mm Druck bei 143—145°.

0.1026 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.1014 g H₂O.

$C_{13}H_{22}O$. Ber. C 80.35, H 11.40. Gef. C 80.04, H 11.10.

$d_4^{18.5} = 0.9805$; $n_D^{20} = 1.4946$; Mol.-Refr. gef. 57.7, ber. für $C_9H_{12}O$: 57.9.

Es stellt ein farbloses Öl dar und besitzt einen angenehmen, an Bergamottöl erinnernden Geruch.

369. Julius v. Braun und Wilhelm Leistner: Bicyclische Morpholine (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 30. August 1926.)

Bei den Versuchen, das bicyclische Morpho-pyrrolidin (VI) zu fassen, war der eine von uns gemeinsam mit J. Seemann vor nicht langer Zeit¹⁾ zu dessen *N*-Benzyl-Derivat gekommen, dessen Entbenzylierung sich in einheitlicher Weise jedoch nicht durchführen ließ, da unter dem Einfluß des Bromcyans auch der Ring eine Spaltung erleidet. Nachdem durch die inzwischen über die Haftfestigkeit von substituierten Benzylen am Stickstoff ausgeführten Versuche²⁾ gezeigt worden war, daß der *p*-methylierte Benzyl-Rest sehr viel lockerer als der Benzyl-Rest am Stickstoff haftet, bot sich die begründete Aussicht, die präparative Aufgabe mit Hilfe des *N-p*-Methylbenzyl-morphopyrrolidins (IV) lösen zu können. Diese Voraussicht ging denn auch in Erfüllung: wenn man den α, α' -Dibrom-adipinsäure-ester (I) mit *p*-Methyl-benzylamin umsetzt, den erhaltenen *N-p*-Methylbenzyl-pyrrolidin- α, α' -dicarbonsäure-ester (II) zum *N-p*-Methylbenzyl- α, α' -bis-oxymethyl-pyrrolidin (III) reduziert, diesem intramolekular Wasser entzieht und das dabei entstehende, gut krystallisierte *N-p*-Methylbenzyl-morphopyrrolidin (IV) mit Bromcyan behandelt, so gelingt es in der Tat, das vollkommen reine, brom-freie, leicht krystallisierende *N*-Cyan-morphopyrrolidin (V) zu fassen, dessen Verseifung uns dann schließlich das sehr leicht flüchtige, mit Wasser mischbare Morpho-pyrrolidin (VI) lieferte.

Durch diesen Erfolg ermutigt, nahmen wir auch die Synthese des höheren Ring-Homologen, des Morpho-piperidins (XI) in Angriff, für welches sinngemäß der α, α' -Dibrom-pimelinsäure-ester (VII) zum Ausgangspunkt dienen mußte. Wir fanden, daß dessen Ringschluß zum Piperidin-Derivat (VIII) und die Reduktion dieses letzteren zum Alkamin (IX) recht glatt verlaufen, daß aber die Umwandlung dieses letzteren in das

¹⁾ B. 56, 1840 [1923].

²⁾ A. 436, 299 [1924].