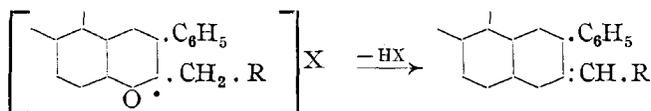


## 249. W. Dilthey und Birgit Stallmann: Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome, II.: Dibenzylketon.

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

(Eingegangen am 2. Mai 1929.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß die beiden Methylengruppen im Phenacylsulfid normal reagieren, sofern man als Kondensationsmittel sich des Piperidins bedient. Mit diesem Kondensator wurde nun das Dibenzylketon untersucht, welches, obwohl es zwei durch Nachbarstellung negativierender Gruppen ausgezeichnete Methylene aufweist, nach Goldschmidt<sup>2)</sup> und Hertzka<sup>3)</sup> gegenüber Aldehyden doch nur eine Methylengruppe in Reaktion zu bringen vermag. Die Beobachtungen der österreichischen Forscher konnten bestätigt werden. Es gelingt auch mit Piperidin nicht, zwei Moleküle Benzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal mit Dibenzylketon in Reaktion zu bringen. Andererseits konnte bereits gezeigt werden, daß 2 Mol. 2-Oxy-1-naphthaldehyd mit 1 Mol. Dibenzylketon zu 3,3'-Diphenyl-spiro-dinaphtho-pyran<sup>4)</sup> zusammentreten, während Dickinson, Heilbronn und O'Brien<sup>5)</sup>, dies bestätigend, noch das entsprechende Salicylaldehyd-Produkt hinzufügen. Aber auch hier ist die 1:1-Kondensation, die zu einem Benzopyrenium-Derivat führt, begünstigt, welches intramolekulare Halogenwasserstoff abspaltet und in ein sehr beständiges Aryliden-benzopyran-Derivat übergeht, z. B.:



Eine intramolekulare Kondensation zeigt sich auch mit Zimtaldehyd unter dem Einfluß von Piperidin. Es bilden sich die bereits von H. Wieland<sup>6)</sup> mit Diäthylamin als Kondensationsmittel erhaltenen beiden Formen des 2,3,6-Triphenyl-cyclohexenons. Da die Schmelzpunkte dieser Körper auffällig nahe denen der von Knoevenagel<sup>7)</sup> beschriebenen isomeren 3,4,5-Triphenyl-cyclohexenone liegen, wurde durch Mischprobe ihre Verschiedenheit erwiesen.

Damit ist gezeigt, daß die zweite Methylengruppe zwar reaktionsfähig ist, daß aber normale Diäthylenkörper im allgemeinen nicht erhalten werden können. Eine Ausnahme macht 5-Nitro-salicylaldehyd. Derselbe liefert neben Mono- auch Di-arylidkörper<sup>8)</sup>, was besonders bei dem Nitro-salicylaldehyd auffällig ist, da sich dieses Kondensationsprodukt, welches als Piperidin-Salz gefaßt wurde, beim Ansäuern nicht unter Wasser-Abspaltung zu einem Spiro-pyran kondensiert.

<sup>1)</sup> B. **60**, 1403 [1927].

<sup>2)</sup> Goldschmidt und Knöpfer, Monatsh. Chem. **20**, 734 [1899].

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. **26**, 227 [1905].

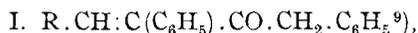
<sup>4)</sup> W. Dilthey und H. Wübken, B. **61**, 967 [1928], siehe auch Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 179 [1926]; ferner Dickinson und Heilbronn, Journ. chem. Soc. London **1927**, 14. <sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **1928**, 2078.

<sup>6)</sup> B. **37**, 1145 [1904].

<sup>7)</sup> Knoevenagel, A. **281**, 68 [1894].

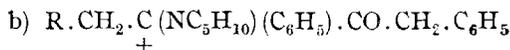
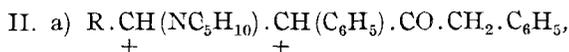
<sup>8)</sup> Die Beschreibung dieser Substanzen erfolgt später.

Von besonderem Interesse sind die Ergebnisse der Kondensationsversuche von Aldehyden mit Dibenzylketon, die unter dem Einfluß von Piperidin erhalten wurden. Als Endprodukte der Reaktion erhält man nämlich nicht die Äthylenkörper, z. B.:



sondern deren Piperidin-Additionsprodukte, und zwar enthält jeder Äthylen-Körper pro Äthylen-Lücke ein Mol. Piperidin. Die Ausbeute an diesen Piperidin-Verbindungen wurde infolgedessen erst quantitativ, wenn dem Kondensationsgemisch mindestens 1 Mol. Piperidin zugesetzt wurde.

Die Eigenschaften dieser Piperidin-Verbindungen — sie sind farblos — ließen darauf schließen, daß es sich nicht, wie in der ersten Mitteilung angenommen wurde, um Molekülverbindungen handelt, sondern um Additionen an der Äthylen-Lücke. Dies geht 1. daraus hervor, daß das Piperidin gegenüber kalten verd. Säuren recht fest haftet, die Produkte lösen sich darin langsam auf und werden mittels Ammoniaks unverändert wieder abgeschieden. Sie bilden also Salze, von denen ein Pikrat gefaßt und analysiert werden konnte. Die Anlagerung von Piperidin an der Äthylen-Lücke ist in zweifacher Hinsicht möglich:



Tatsächlich erweisen sich diese Piperidin-Addukte stets als Gemische, die an dem Beispiele der Benzaldehyd- und Anisaldehyd-Verbindungen auch in zwei Isomere getrennt werden konnten.

Es wurde daher zunächst angenommen, daß hier die beiden unter IIa und b formulierten Produkte vorlägen und versucht, dieselben durch Anlagerung von Piperidin an die Äthylenkörper zu gewinnen, wobei sich herausstellte, daß die letzteren unter den Bedingungen der Kondensation gar kein Piperidin aufnehmen. Damit wurde angedeutet, daß die Piperidinoverbindungen das Piperidin von der Aldehyd- oder Ketonseite mit in das Molekül einbringen. Nun reagiert Dibenzylketon bei Zimmer-Temperatur in alkoholischer Lösung überhaupt nicht mit Piperidin. Damit scheidet Formel IIb aus, und es mußten nun die beiden Isomeren als die beiden, auf Grund zweier asymmetrischer C-Atome der Formel IIa zu erwartenden Racemate aufgefaßt werden. Obwohl es nun nicht gelang, die Racemate in die optischen Antipoden zu spalten, da sich die Haftung des Piperidins für diese Operationen doch als zu locker erwies, bestätigte sich diese Annahme. Die Aldehyde reagieren bekanntlich recht leicht mit Piperidin unter Bildung von Benzyliden-dipiperidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH(NC}_5\text{H}_{10}\text{)}_2$ , bei Anwendung von Benzaldehyd. Als nun dieses mit Dibenzylketon in alkoholischer Lösung zusammengebracht wurde, schied sich unter äußerlich ganz analogem Verhalten dieselbe Piperidin-Verbindung ab, die wir bei direkter Kondensation erhalten hatten. Damit war Formel IIa bewiesen und zugleich der Mechanismus der Piperidin-Kondensation aufgeklärt. Es reagiert zunächst das Piperidin mit dem Aldehyd. Der Piperidino-aldehyd reagiert alsdann mit dem

<sup>9)</sup> R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H usw.

Keton unter Abscheidung von Piperidin und Bildung der Piperidin-Verbindung des Äthylenkörpers, der dann durch Säuren unter Abspaltung des zweiten Piperidin-Moleküls den Äthylenkörper selbst ergibt. Welche Bedeutung die Ermittlung dieses Reaktionsverlaufs für die Katalysator-Frage hat, wird in der auf S. 1609 folgenden Mitteilung erläutert. Nach diesen Ergebnissen wird es wahrscheinlich, daß der in der ersten Mitteilung (l. c.) beschriebenen farblosen Di-piperidin-Verbindung des Dibenzal-diphenacylsulfids die Formel  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NC}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{S}$  zukommt, während die gelbrote Piperidin-Verbindung des Salicylaldehyd-Produktes vermutlich ein Salz vorstellt.

Der I.-G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, insbesondere Hrn. Direktor Heymann, danken wir herzlich für Überlassung von Piperidin für diese Versuche.

### Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd zu 1.2.4-Triphenyl-1-piperidino-3-oxo-butan (IIa,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ).

1 g Benzaldehyd (1 Mol.), 2 g Dibenzylketon (1 Mol.), 1 g Piperidin ( $1\frac{1}{4}$  Mol.) werden in wenig Alkohol bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung gelblicher Krystalle, die die flüssige Masse zum Erstarren bringt. Die Ausbeute an Rohprodukt, welches unscharf zwischen  $112-116^\circ$  schmilzt, beträgt etwa 3 g. Wird dieses Rohprodukt mehrmals aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umgelöst, so erhält man unter Verlusten eine einheitliche Substanz in farblosen Nadeln, die bei  $147-148^\circ$  schmelzen.

0.1498 g Sbst.: 0.4648 g  $\text{CO}_2$ , 0.103 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.110 g Sbst.: 3.4 ccm N ( $24^\circ$ , 760 mm).  
 $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ . Ber. C 84.55, H 7.62, N 3.64. Gef. C 84.57, H 7.69, N 3.55.

Wird das Rohprodukt aus Benzol umkrystallisiert, so steigt der Schmelzpunkt ebenfalls; aus den Mutterlaugen erhält man durch Fällen mit Petroläther einen ebenfalls in farblosen Nadeln krystallisierenden Körper, welcher nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation bei  $121-122^\circ$  schmilzt.

0.1051 g Sbst.: 3.3 ccm N ( $13^\circ$ , 737 mm). Gef. N 3.64.

Beide Isomeren zeigen in ihrem Verhalten gegenüber Säuren keinen Unterschied. Sie lösen sich, wenn ganz rein, in konz. Schwefelsäure zunächst farblos, sehr bald aber tritt Gelbfärbung ein. Auch in kalten, verd. Säuren sind sie teilweise löslich, der nicht-lösliche Teil wird mit konz. Schwefelsäure sofort gelb.

Die schwach basischen Eigenschaften werden auch durch Darstellung eines Pikrats erwiesen, welches aus der Benzol-Lösung des Rohprodukts mit Pikrinsäure in gelben Krystallen erhalten wird, die bei  $132-138^\circ$  unscharf schmelzen. Eine Trennung der Pikrate wurde nicht versucht.

0.1232 g Sbst.: 10.0 ccm N ( $18^\circ$ , 740 mm).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_4$ . Ber. N 9.15. Gef. N 9.27.

Dasselbe Rohprodukt wurde in sehr schlechter Ausbeute (entsprechend der zugegebenen Piperidin-Menge) ebenfalls erhalten, wenn Benzaldehyd und Dibenzylketon in alkohol. Lösung mit nur wenigen Tropfen Piperidin gekocht wurden. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag um so höher, je länger das Erhitzen fortgesetzt wurde.

<sup>10)</sup> Einige experimentellen Daten sind der Dissertation von Frl. Dr. L. Neuhaus, Bonn 1928, entnommen.

Kondensation von Benzal-dipiperidin und Dibenzylketon  
(IIa, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

6 g Benzal-dipiperidin<sup>11)</sup> und 5 g Dibenzylketon werden in Alkohol bei Zimmer-Temperatur gelöst. Nach Stehen über Nacht waren 7 g farblose Nadeln (Schmp. 125—130°) ausgefallen, während die Mutterlauge mit Wasser noch 1.4 g (Schmp. 116—123°) ergab, so daß insgesamt 8.4 g Rohprodukt (ber. 8.9 g) erhalten wurden. Nach Umkrystallisieren wurde ein bei 122° schmelzendes Isomeres mit dem voranstehenden Körper vom Schmp. 121—122° durch Mischprobe identifiziert.

Die alkoholische, mit viel Wasser versetzte Mutterlauge wurde mit Pikrinsäure eingedampft. Das auf diese Weise gewonnene, reine Piperidin-Pikrat entsprach 1.4 g Piperidin (ber. 1.97 g). Die Umsetzung darf also als nahezu quantitativ angesprochen werden.

Benzal-dibenzylketon (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Alle beschriebenen Piperidin-Addukte gehen beim Erwärmen mit Säuren — einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Eisessig genügt schon — in das bereits von Goldschmidt und Knöpfer<sup>12)</sup> beschriebene Benzyliden-dibenzylketon vom Schmp. 86° über, welches sich in konz. Schwefelsäure zunächst grünstichig gelb, wie Chalkon, löst; die Farbe wird aber zusehends dunkler.

0.1486 g Sbst.: 0.4834 g CO<sub>2</sub>, 0.0819 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 88.55, H 6.08. Gef. C 88.7, H 6.16.

Entsprechend den Angaben von Goldschmidt, läßt sich dieses ungesättigte Keton auf keine Weise mit einem zweiten Molekül Aldehyd kondensieren, auch nicht mittels Piperidins. Dasselbe gilt auch für die Piperidin-Addukte dieses Ketons.

Weder in der Kälte, noch bei kurzem Erhitzen in alkohol. Lösung, also unter den Bedingungen der Kondensation, läßt sich Piperidin an Benzal-dibenzylketon anlagern.

Benzaldehyd und Dibenzylketon wirken ohne Kondensationsmittel (als solches kommt auch mit gutem Erfolg Chlorwasserstoff in Betracht) nicht aufeinander ein, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen in alkohol. Lösung.

Kondensation von Anisaldehyd mit Dibenzylketon zu 1-[4'-Methoxy-phenyl]-1-piperidino-2.4-diphenyl-3-oxo-butan  
(IIa, R = CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

Man kondensiert genau so, wie beim Benzaldehyd angegeben. Aus 2 g Keton, 1 g Anisaldehyd und 1 g Piperidin in 10 ccm Alkohol erhält man 3.7 g Rohprodukt. Nach 2-maligem Umlösen aus Benzol wurden etwa 2 g reines Piperidin-Additionsprodukt vom Schmp. 126° erhalten.

0.1125 g Sbst.: 0.3355 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O. — 0.1232 g Sbst.: 3.7 ccm N (22°, 765 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 81.3, H 7.56, N 3.39. Gef. C 81.33, H 7.9, N 3.5.

Wird das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man unter Verlusten das bei 156° schmelzende Isomere in ebenfalls farblosen Nadeln.

0.1368 g Sbst.: 0.408 g CO<sub>2</sub>, 0.0942 g H<sub>2</sub>O. — 0.1263 g Sbst.: 3.8 ccm N (21°, 762 mm).

Gef. C 81.34, H 7.7, N 3.5.

<sup>11)</sup> Laun, B. 17, 678 [1884]; Ehrenberg und Klotz, Journ. prakt. Chem. [2] 36, 130 [1887].

<sup>12)</sup> Monatsh. Chem. 20, 734 [1899].

In ihrem Verhalten gegenüber Säuren sind beide Isomere gleich. Dasselbe wurde bei dem Produkt vom Schmp. 126° näher untersucht. Übergießt man dasselbe z. B. mit 5-proz. Essigsäure oder Weinsäure, so geht ein großer Teil ohne Abspaltung von Piperidin in Lösung, sofern man nicht erwärmt und einige Zeit stehen läßt. Eine derartige Lösung gibt mit Ammoniak sofort einen Niederschlag der Piperidin-Verbindung. Mit verd. Salz- oder Schwefelsäure entsteht keine Fällung, wohl aber mit Salpetersäure.

Pikrat: Mit Pikrinsäure in alkohol. Lösung fallen grüngelbe Nadeln aus, die bei 147—148° schmelzen. Da 3 aufeinander folgende Auszüge derselben Substanz gleichschmelzende Pikrate gaben, darf ihre Reinheit angenommen werden. Der Misch-Schmelzpunkt mit Piperidin-Pikrat lag bei ca. 115°.

0.1210 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{34}H_{34}O_9N_4$ . Ber. N 8.72. Gef. N 8.86.

Versuche, das Piperidin-Additionsprodukt vom Schmp. 126° mittels Weinsäure oder Brom-campher-sulfonsäure in die optischen Antipoden zu spalten, mißlingen, da die Methode der fraktionierten Krystallisation nicht anwendbar war.

Kondensiert man Dibenzylketon mit Anisaldehyd bei Gegenwart von wenigen Tropfen Piperidin in der Hitze, so erhält man nach 3-tägigem Sieden farblose Nadeln vom Schmp. 155°, die sich als mit dem Produkt vom Schmp. 156° identisch erwiesen.

Es gelang nicht, die zweite Methylengruppe des Dibenzylketons mit Anisaldehyd in Reaktion zu bringen.

#### Anisal-dibenzylketon (I, R = $CH_3O.C_6H_4$ ).

Alle Piperidin-Additionsprodukte geben beim Erwärmen mit Säuren, z. B. Eisessig, Piperidin ab und gehen in obengenanntes ungesättigtes Keton über, welches bereits von Hertzka<sup>13)</sup> durch Kondensation mit Chlorwasserstoff dargestellt wurde und bei 101—102° schmilzt.

0.1552 g Sbst.: 0.477 g  $CO_2$ , 0.0833 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{20}O_2$ . Ber. C 84.09, H 6.15. Gef. C 83.82, H 6.01.

Die fast farblosen Nadeln des Ketons lösen sich in konz. Schwefelsäure orange, die Farbe wird allmählich dunkelrot. Sie lagern in alkohol. Lösung unter den Bedingungen der Kondensation, also auch beim Erwärmen, kein Piperidin an. Nur beim Erwärmen in einem großen Überschuß von Piperidin wird dieses addiert unter Bildung der bekannten Additionsprodukte.

Dibenzylketon und Anisaldehyd reagieren ohne Kondensationsmittel unter gelinden Bedingungen nicht miteinander.

#### 1-Piperidino-1-[3'.4'-methylene-dioxy]-2.4-diphenyl-3-oxo-butan (IIa, R = $CH_2O_2.C_6H_5$ ).

Diesen Körper erhält man sowohl durch Kondensation von Piperonal, Dibenzylketon und der nötigen Menge Piperidin, als auch durch Stehenlassen einer alkohol. Lösung von Piperonal-dipiperidin (siehe weiter unten) mit Dibenzylketon in molekularem Verhältnis. Die farblosen Krystalle schmelzen zwischen 135° und 150°. Auf die Trennung der Isomeren wurde verzichtet.

0.1722 g Sbst.: 5.0 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{23}H_{26}O_3N$ . Ber. N 3.28. Gef. N 3.4.

<sup>13)</sup> Monatsh. Chem. **26**, 227 [1905].

Beim Umlösen aus Eisessig geht das Produkt in das schon von Hertzka (l. c.) beschriebene, bei 122—123° schmelzende Piperonyliden-dibenzylketon über. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit sehr rasch nachdunkelnder grünoranger Farbe.

0.1717 g Sbst.: 0.5072 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.67, H 5.3. Gef. C 80.56, H 5.5.

Piperonal und Dibenzylketon reagieren ohne Kondensationsmittel weder bei 14-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur, noch bei 8-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade miteinander.

1-Piperidino-1-[4'-dimethylamino-phenyl]-2.4-diphenyl-3-oxo-butan (IIa, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

Mit recht guter Ausbeute läßt sich auch dieses Piperidinoprodukt in der Kälte erhalten. Es bildet farblose Nadeln, die bei 143—155° schmelzen, also ein Gemenge beider Racemate vorstellen, welches nicht getrennt wurde.

0.153 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 753 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 6.57. Gef. N 6.64.

Die Abspaltung des Piperidins führt zu dem aus Eisessig oder Alkohol in gelben Nadeln ausfallenden, in konz. Schwefelsäure dunkelgelb löslichen, bei 110° schmelzenden [*p*-Dimethylamino-benzal]-dibenzylketon.

0.1428 g Sbst.: 0.4416 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O. — 0.105 g Sbst.: 3.9 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>ON. Ber. C 84.4, H 6.8, N 4.1. Gef. C 84.3, H 6.8, N 4.3.

Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Die beiden beschriebenen Körper können durch 3-tägiges Kochen von Aldehyd und Keton mit ein paar Tropfen Piperidin in alkohol. Lösung nicht erhalten werden.

Piperidin-Additionsprodukte werden ebenfalls erhalten bei der Einwirkung der drei Nitro-benzaldehyde oder ihrer Dipiperidinverbindungen auf Dibenzylketon. Hier ist jedoch infolge der anscheinend größeren Beständigkeit der Aldehyd-piperidine die Ausbeute schlechter.

Keine festen piperidin-haltigen Zwischenprodukte werden erhalten bei Einwirkung von Salicylaldehyd, Nitro- bzw. Brom-salicylaldehyden und Oxy-naphthaldehyd. Hierbei erhält man vielmehr unter Mitwirkung der anderen Methylengruppe unter Wasser-Abspaltung Ringschluß zu Derivaten des Chromons.

Mit Zimtaldehyd isoliert man auch kein N-haltiges Zwischenprodukt, es krystallisiert vielmehr direkt aus der alkohol. Lösung das bereits von H. Wieland (l. c.) unter Verwendung von Diäthylamin als Kondensationsmittel erhaltene Triphenyl-cyclohexanon je nach den Versuchs-Bedingungen in seinen beiden Formen.

Piperonal-dipiperidin, CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>.

1 Mol. Piperonal und 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Mol. Piperidin wurden unter Feuchtigkeits-Abschluß in der Kälte gemischt. Nach 24 Stdn. war die Masse halb erstarrt. Zur Entfernung überschüssigen Piperidins wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Äther nach Trocknen über Natriumsulfat abgedunstet. Die zurückbleibende, farblose Krystallmasse wurde aus Petrol-

äther umgelöst und schmolz dann bei 69—71°. Die Substanz ist feuchtigkeitsempfindlich.

0.1654 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 762 mm). — 0.1091 g Sbst.: 8.95 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{18}H_{26}O_2N_2$ . Ber. N 9.26. Gef. N 9.41, 9.67.

*p*-Nitrobenzal-dipiperidin,  $p-O_2N.C_6H_4.CH(NC_5H_{10})_2$ .

*p*-Nitro-benzaldehyd und Piperidin werden im Verhältnis 1:2 gemischt und durch leichtes Erwärmen klar gelöst. Die Lösung trübt sich alsbald und erstarrt nach 12—18 Stdn. Die Aufarbeitung geschah wie bei der Piperonal-Verbindung. Man erhält aus Petroläther schwach gelbliche Krystalle, die bei 86—88° schmelzen.

0.128 g Sbst.: 14.85 ccm N (20°, 771 mm). — 0.1294 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 771 mm).

$C_{17}H_{25}O_2N_3$ . Ber. N 13.85. Gef. N 13.7, 13.8.

*m*-Nitrobenzal-dipiperidin.

Die Darstellung geschah wie oben beschrieben. Aus Petroläther wurden fast farblose Krystalle vom Schmp. 93—95° erhalten.

0.1354 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{17}H_{25}O_2N_3$ . Ber. N 13.85. Gef. N 13.7.

*o*-Nitro-benzaldehyd lieferte ein bei 73—75° schmelzendes, gelbes, krystallines Piperidin-Derivat, welches an der Luft zerfloß und deshalb nicht analysiert wurde.

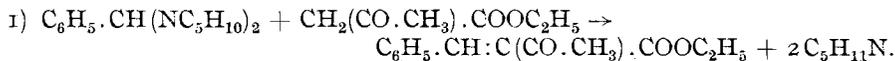
Anisaldehyd und Zimtaldehyd reagieren unter Wärme-Entwicklung mit Piperidin, es gelang jedoch nicht, die Piperidine in feste Formen zu bringen.

## 250. W. Dilthey: Die Reaktionsfähigkeit positiver Wasserstoffatome, III. 1): Ein Beitrag zur Frage katalytischer Reaktionen.

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

(Eingegangen am 2. Mai 1929.)

In der voranstehenden Abhandlung wurde die Einwirkung von Aldehyden auf Dibenzylketon unter dem Einfluß von Piperidin studiert und in ihren einzelnen Stufen aufgeklärt. Es handelt sich hierbei um ein Beispiel jener Methylen-Kondensationen, deren Knoevenagel<sup>2)</sup> eine so große Reihe beschrieben hat. Knoevenagel<sup>3)</sup> hat sich mit dem Mechanismus dieser Reaktion sehr eingehend befaßt und insbesondere festgestellt, daß sie bei Anwendung der Reaktionsprodukte von Aldehyd und Piperidin, also z. B. von Benzyliden-dipiperidin, ebensogut verläuft, wie bei direktem Zusammengeben aller drei Stoffe. Er schloß hieraus anfangs, daß die Wirkung des Piperidins zunächst in einer Einwirkung auf den Aldehyd bestehe, und daß alsdann erst die Umsetzung mit dem Methylenkörper, z. B. Acetessigester, unter Abspaltung von Piperidin erfolge:



1) II. Mitteil.: B. **62**, 1603 [1929].

2) A. **281**, 47 [1904] u. a.

3) B. **29**, 172 [1896], **31**, 738 [1898].