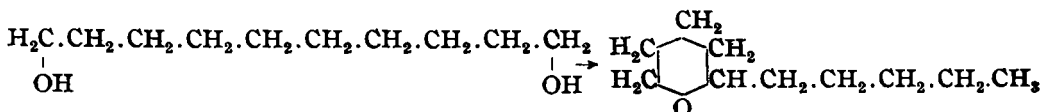


**79. Adolf Franke und Wilhelm Prodinge: Über die Darstellung von  $\alpha$ -Alkyl-piperidinen; I. (vorläufige) Mitteilung: Die Darstellung von  $\alpha$ -Amyl-piperidin.**

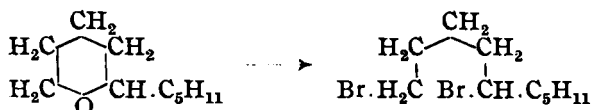
[Aus d. Analyt. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 14. Januar 1931.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere  $\omega, \omega'$ -Diole läßt sich so leiten, daß unter Ringverengerung innere Äther (Oxyde) entstehen, in denen die Kohlenstoffatome 1 und 5 durch Sauerstoff verknüpft sind, also hydrierte Pyran-Abkömmlinge vorliegen<sup>1)</sup>:



Durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure erhält man in glatter Reaktion und guter Ausbeute 1,5-Dibrom-paraffine, deren Konstitution aus ihrer Entstehungsweise erhellt und durch Überführung in die entsprechenden  $\alpha$ -Alkyl-pimelinsäuren bestätigt wurde<sup>2)</sup>:



Es lag der Gedanke nahe, diese Dibromide zur Synthese von alkylierten Piperidinen, von Homologen des Coniins, zu benutzen. Dies gelingt auch, wie wir im folgenden zeigen werden. Wir haben so bisher das  $\alpha$ -Amyl-piperidin herstellen können, möchten uns aber durch diese vorläufige Mitteilung das Recht bewahren, die Konstitution des erhaltenen Körpers einwandfrei festzustellen, sowie diese Synthese auf andere Homologe und auf das Coniin selbst auszudehnen.

**Beschreibung der Versuche.**

$\alpha$ -Amyl-piperidin.

Die Darstellung geschah durch Einwirkung von *p*-Toluol-sulfamid auf eine alkohol. Lösung von 1,5-Dibrom-*n*-decan bei Gegenwart von Alkali<sup>3)</sup>. Das Dibromid stellten wir aus dem 1,5-Oxido-*n*-decan durch Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff auf 100° im Einschlußrohr her<sup>4)</sup>.

Zu einer Lösung von 10 g Dibromid (1 Mol.) und 5,7 g *p*-Toluol-sulfamid (1 Mol.) in 30 ccm Alkohol, die auf einem lebhaft siedenden Wasserbade unter Rückfluß erwärmt wurde, wurde eine Lösung von 3,7 g Ätzkali in 3,7 ccm Wasser und 37 ccm 95-proz. Alkohol in 5 gleichen Anteilen

<sup>1)</sup> Franke u. Kroupa, Monatsh. Chem. 56, 331 und frühere.

<sup>2)</sup> Franke u. Kroupa, Monatsh. Chem. 56, 347 und nach bisher unveröffentlichten Versuchen.

<sup>3)</sup> Marckwald u. v. Droste-Huelshoff, B. 31, 3264 [1898]; Müller u. Sauerwald, Monatsh. Chem. 48, 727.

<sup>4)</sup> Franke, Monatsh. Chem. 53/54, 583; Wegscheider-Festschrift.

derart zugesetzt, daß ein neuer Anteil erst nach Verbrauch des Alkalis zugefügt wurde. Nach Beendigung der Reaktion (die Lösung reagierte gegen Lackmus-Papier schwach sauer) wurde der Alkohol abdestilliert und der mit Wasser versetzte Rückstand im Schacherl-Apparate, dessen Extraktionsbirne in Wasser von 25° tauchte, erschöpfend ausgeäthert. Vom ätherischen Extrakt wurde nun der Äther abdestilliert und der Rückstand 3 Tage im Vakuum über konz. Schwefelsäure stehen gelassen, wobei ein gelblich-braunes Öl, das mit Krystallen durchsetzt war, erhalten wurde. Beim Behandeln des Rückstandes mit ca. 120 ccm absol. Äther ging alles in Lösung; nun wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand nochmals im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen möglichst von dem viscosen Öl getrennt. Es wurden 1.7 g Krystalle und 6.5 g Öl erhalten.

Ein Teil der Krystalle wurde aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol umkrystallisiert, auf der Tonplatte abgepreßt und im Chlorcalcium-Exsiccator getrocknet. Die Krystalle schmolzen bei 134—135°; der Misch-Schmp. mit *p*-Toluol-sulfamid (Schmp 138°) lag bei 136°; die Krystalle waren also nicht in Reaktion getretenes *p*-Toluol-sulfamid

Das durch Absaugen erhaltene Öl (6.5 g) wurde nun mit 16.4 ccm konz Salzsäure ( $d = 1.19$ ) ca. 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war Druck zu bemerken; es trat deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, der auch durch Bleiacetat-Papier nachgewiesen werden konnte. Der schwarze Röhren-Inhalt (braune Flüssigkeit, schwarze Schmierer) wurde mit Wasser versetzt, mit wenig Äther durchgeschüttelt, die wäßrige Lösung filtriert, mit Ätzkali alkalisch gemacht und mit Wasserdampf in 25 ccm 2-n. Salzsäure destilliert. Das Destillat wurde mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht, mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein braunes, ziemlich leicht bewegliches Öl, das im Vakuum destilliert wurde. Es gingen bei 13 mm Druck 0.4836 g zwischen 73° und 90° (I), und 0.4230 g zwischen 91° und 92° (II) farblos über; beide Fraktionen zeigten denselben charakteristischen, piperidin-ähnlichen Geruch.

Titration mit *n*-Salzsäure und Dimethylgelb als Indicator:

Fraktion I ... 0.4836 g verbrauchten 3.1 ccm *n*-HCl,

Fraktion II ... 0.4230 g .. .. 2.8 .. *n*-HCl.

Äquiv.-Gew.: gef. Frakt. I 156, Frakt. II 151, ber. für  $C_{10}H_{21}N$  155.

Mit Platinchlorid gibt die wäßrige Lösung des Chlorhydrates ein Chloroplatinat, das zuerst als rotes Öl ausfällt, aber beim Umschütteln und Reiben mit dem Glasstab bald gelb und krystallinisch wird. Durch Lösen in warmem Alkohol und langsames Verdunsten erhält man das Pt-Salz in sehr schön ausgebildeten, glänzenden, derben, prismatischen Krystallen, die bei 114° sintern und bei 117° schmelzen.

0.2074 g Sbst.: 0.0563 g Pt. —  $C_{20}H_{44}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 27.11. Gef. Pt 27.14.

Wien, 12. Januar 1931.