



welches sie in  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Stellung enthält (III und IV). Beide dürften bei ihrer nicht allzu schwierigen Zugänglichkeit ein für weitere Versuche in der Pyridin-Reihe dankbares Material abgeben.

### Beschreibung der Versuche.

Die Einwirkung von Benzylchlorid auf Pyridin in Gegenwart einer kleinen Menge Kupfer<sup>1)</sup> verläuft sehr glatt. Nachdem aus dem öligen Reaktionsprodukt das von 260° bis 300° siedende Gemisch von Monobenzylpyridinen abgetrennt worden ist, destilliert der Rückstand bis 350°: er besteht (vergl. unten) aus Dibenzylpyridinen.

Reines  $\alpha$ -Benzylpyridin läßt sich aus dem Gemisch am schnellsten, wenn auch mit Verlusten an Material, gewinnen, wenn man es in Alkohol ins Pikrat verwandelt, absaugt und 3-mal hintereinander aus Alkohol umkrystallisiert; der Schmp. steigt sukzessive von 119° auf 122–124°, 135° und 139°, um dann konstant zu bleiben. Die daraus regenerierte Base (Sdp. 275°, Ausbeute 50%) erweist sich völlig einheitlich.

Zu ihrer Reduktion, die wir mit Zink und Schwefelsäure, elektrolytisch und mit Natrium und Alkohol versucht haben, erweist sich die letztere, schon von Tschitschibabin<sup>2)</sup> angewandte Methode am geeignetsten: sie hat allerdings den Nachteil, daß man in der Reduktionsmasse nur 60–70% Benzylpiperidin und Benzylpyridin (Sdp.<sub>15</sub> 140–160°) wiederfindet: der Rest geht -- augenscheinlich unter reduktiver Abspaltung von Toluol -- verloren. Zur Abtrennung der sekundären von der tertiären Base haben wir uns sowohl der Acetylierung wie der Nitrosierung bedient. Das Acetyl- $\alpha$ -benzylpiperidin bildet sich mit Essigsäureanhydrid in energischer Reaktion und siedet nach dem Durchschütteln mit verd. Säure unter 16 mm bei 197–200° als fast farbloses, nicht erstarrendes Öl:

0.2201 g Subst.: 0.6277 g CO<sub>2</sub>, 0.01715 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ON. Ber. C 77.35, H 8.84. Gef. C 77.77, H 8.72.

während das Nitroso- $\alpha$ -benzylpiperidin ein gelbes, nicht destillierbares Öl darstellt. Das aus beiden gewonnene  $\alpha$ -Benzylpiperidin (I) — die Eliminierung der NO-Gruppe durch konz. Salzsäure ist mit einer nicht unbedeutlichen Verharzung verbunden — liefert die reine sekundäre Base (Sdp. 268°), die durch ihr bei 157° schmelzendes Pikrat charakterisiert wurde.

Den Ringschluß zum 2,3-Tetramethylen-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (II) versuchten wir zuerst nach der von J. v. Braun, G. Blessing und S. Cahn<sup>3)</sup> beim Tetrahydroisochinolin ausgearbeiteten, später<sup>4)</sup> an anderen Beispielen geprüften, meist glatt verlaufenden Glycin-Aluminiumchlorid-Methode durchzuführen: die Base wurde in ätherischer Lösung mit Bromessigester zum *N*-Essigester-Derivat (Sdp.<sub>15</sub> 192–196°, ber. N 5.36; gef. N 5.54) umgesetzt und dieses durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure in das Chlorhydrat der Amidosäure selber verwandelt; das Salz, ein dickes, nicht krystallisierendes Öl, erwies sich jedoch gerade dieser Eigenschaften wegen für eine darauffolgende Umsetzung mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid ungeeignet.

<sup>1)</sup> Tschitschibabin, C. 1916, II 146; vergl. auch La Forge, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2484 [1928].    <sup>2)</sup> C. 1902, II 597.    <sup>3)</sup> B. 57, 908 [1924].

<sup>4)</sup> J. v. Braun u. K. Wirz, B. 60, 102 [1927].

Die Formaldehyd-Methode, zu der wir daraufhin griffen, zeigte sich leider sehr wenig ergiebig. Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit der 4-fachen Gewichtsmenge konz. Salzsäure und der gleichen Gewichtsmenge Methylal erhält man ein basisches Produkt, von dem nur die Hälfte bis zwei Drittel bei der etwa erwarteten Temperatur (135–180° unter 14 mm) übergeht (A). Der Rest beginnt erst oberhalb 200° zu sieden und stellt augenscheinlich höhere Kondensationsprodukte dar. Um aus A, das vorwiegend aus  $\alpha$ -Benzyl-piperidin besteht, die neue Ringbase herauszuarbeiten, wurde die Fraktion mit Essigsäure-anhydrid behandelt, der säure-lösliche Teil mit Alkali zerlegt, die abgeschiedene Base in Äther aufgenommen und mit ätherischer Pikrinsäure gefällt. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Pikrat zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 177° (Mischprobe mit  $\alpha$ -Benzyl-piperidin-Pikrat 143–148°) und erwies sich rein.

2.370 mg Sbst.: 4.755 mg CO<sub>2</sub>, 1.10 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 54.78, H 4.84. Gef. C 54.73, H 5.1.

Das daraus regenerierte Amin war farblos, zeigte typischen basischen Geruch und siedete — soweit wir den Siedepunkt bei der kleinen Menge bestimmen konnten —, unter 15 mm um 160°.

6.270 mg Sbst.: 0.424 ccm N (22°, 763 mm). — C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. N 7.49. Gef. N 7.84.

Der von 300° bis 350° siedende Teil der basischen Reaktionsprodukte zwischen Pyridin und Benzylchlorid geht beim nochmaligen Fraktionieren unter 13 mm der Hauptsache nach bei 228–232° über, besitzt die Zusammensetzung eines Dibenzyl-pyridins:

0.1324 g Sbst.: 0.4276 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 88.03, H 6.61. Gef. C 88.07, H 6.68,

und besteht, wie eine Prüfung der Derivate zeigte, aus einem Gemisch von Isomeren. Mit Rücksicht auf den Befund Tschitschibabins<sup>5)</sup>, daß  $\beta$ -Benzyl-pyridin bei der Pyridin-Benzylierung nur in Spuren neben der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzylverbindung entsteht, war uns klar, daß es sich bei diesem Gemisch im wesentlichen um die  $\alpha, \alpha$ - und die  $\alpha, \gamma$ -Dibenzylverbindung handeln muß.

Verhältnismäßig leicht läßt sich daraus die  $\alpha, \gamma$ -Verbindung isolieren: wenn man das Gemisch in Äther mit Pikrinsäure fällt und das ölige Pikrat-Gemisch mit Alkohol heiß behandelt, so wird es fest; man gießt den Alkohol heiß ab und krystallisiert den Rückstand 2-mal aus Alkohol um, wobei der zuerst bei 139–150° liegende Schmelzpunkt auf 161° steigt, um dann konstant zu bleiben. Die aus dem Pikrat regenerierte Base siedet unter 12 mm bei 220–222°, ist farblos, flüssig und erstarrt auch nach wochenlangem Abkühlen in Eis nicht.

0.1913 g Sbst.: 0.6164 g CO<sub>2</sub>, 0.1149 g H<sub>2</sub>O. — 0.1561 g Sbst.: 7.45 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 88.03, H 6.61, N 5.40. Gef. C 87.88, H 6.71, N 5.50.

Das etwas hygroskopische Chlorhydrat schmilzt bei 156°, das Jodmethylat bei 149°.

Daß die 2 Benzylreste darin die Stellungen  $\alpha$  und  $\gamma$  einnehmen, folgt daraus, daß man die Verbindung durch weitere Benzylierung von  $\gamma$ -Ben-

<sup>5)</sup> C. 1903, II 837.

zyl-pyridin erhalten kann. Reine  $\gamma$ -Benzylbase<sup>9)</sup> wurde mit 1 Mol. Benzylchlorid auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines dicken Krystallbreies erwärmt, dann etwas Kupferpulver zugesetzt und 4 Stdn. auf 250° erhitzt. Der säure-lösliche Teil der dunklen Reaktionsmasse gab beim Destillieren unter 13 mm um 140—155° als Hauptfraktion die Ausgangsbasis, um 225° folgte, einen ganz geringen Rückstand hinterlassend, in 20% Ausbeute das Dibenzyl-amin (ber. C 88.03, H 6.61; gef. C 87.79, H 6.62), das durch das Pikrat (Schmp. 159°, Mischprobe) als fast einheitliche  $\alpha, \gamma$ -Verbindung diagnostiziert wurde.

Viel weniger leicht ist das Erfassen des  $\alpha, \alpha'$ -Dibenzyl-pyridins. Wenn man das Filtrat vom  $\alpha, \gamma$ -Dibenzyl-pyridin-Pikrat auf die darin enthaltene Base verarbeitet und das an  $\alpha, \gamma$ -Produkt nunmehr viel ärmere Gemisch nach dem Überdestillieren längere Zeit stark abkühlt, so setzt es einen Krystallbrei ab, der nach scharfem Absaugen und Abpressen auf Ton bei 73—75° schmilzt und sich einheitlich erweist.

0.1561 g Sbst.: 0.5052 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 88.03, H 6.61. Gef. C 88.27, H 6.70.

Das im Vergleich zum  $\alpha, \gamma$ -Pikrat viel leichter in Alkohol lösliche pikrinsaure Salz schmilzt bei 177° und gibt mit der  $\alpha, \gamma$ -Verbindung eine Depression auf 142°, das etwas hygroskopische Chlorhydrat bei 162° (Mischprobe mit  $\alpha, \gamma$ - bei 139—146°), das Jodmethylat bei 142° (Mischprobe mit  $\alpha, \gamma$ - bei 129—136°).

Die Ausbeute an der  $\alpha, \alpha'$ -Verbindung ist nur eine geringe. Es wird im Bedarfsfall voraussichtlich möglich sein, das von ihr befreite ölige Isomeren-Gemisch von neuem mit Pikrinsäure auf die  $\alpha, \gamma$ -Verbindung und dann durch Abkühlen auf die  $\alpha, \alpha'$ -Verbindung zu verarbeiten.

## 289. Deodata Krueger und Erich Tschirch: Über die Acetylierung der Cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 20. Mai 1931.)

Seit Franchimont ist die Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure häufig angewandt worden, um organische Verbindungen in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur zu acetylieren, als dies mit Essigsäure-anhydrid allein möglich wäre. Die weitaus am besten untersuchte Reaktion dieser Art ist die Acetylierung der Cellulose. Während Cellulose bekanntlich durch siedenden Eisessig nur sehr langsam und unvollständig, durch Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Na-Acetat auch bei 110° nur bis zum „Monoacetat“ acetyliert wird (Croß

<sup>9)</sup> In guter Ausbeute erhielt La Forge (l. c.) reines  $\gamma$ -Benzyl-pyridin durch Oxydation der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzyl-Mischung zum Gemisch der Phenyl-pyridyl-ketone, Trennung durch die Pikrate und Rückwärtsreduktion der  $\gamma$ -Ketoverbindung. Wie wir feststellten, läßt sich die reine  $\gamma$ -Verbindung, wenn auch in schlechterer Ausbeute fassen, wenn man das Gemisch der Monobenzylverbindungen im Vakuum einer sorgfältigen fraktionierten Destillation im Birektifikator unterwirft: die höher siedende Fraktion (146—149°<sub>13</sub>) erweist sich rein (Schmp. des Pikrats 138°, Mischprobe mit dem fast gleich schmelzenden Pikrat der  $\alpha$ -Verbindung 118—123°).