

Bromierung des 4.5.6-Tribrom-cholestanons 138°.

1.39 g des nach Inhoffen⁴⁾ dargestellten Tribromides wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstoff-Lösung mit 1 Mol. Brom versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur war die Lösung entfärbt. Von auskrystallisiertem Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und eine weitere Menge durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser gewonnen: Blättchen vom Schmp. 163° (unkorr.). Der Stoff ist identisch mit dem aus Tetrabromid (128°) erhaltenen ungesättigten Tribromid. Dasselbe Produkt entstand auch, wenn in ätherischer Lösung bromiert wurde.

Bromierung des 4.6-Dibrom- Δ^4 -cholestenons (XII).

349 mg Dibromid (Schmp. 163°) (XII) wurden in 40 ccm Äther gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure mit 1 Mol. Brom in 0.401 ccm Eisessig versetzt. Nach 12 Stdn. war die Lösung entfärbt. Der Äther wurde im Vakuum abgedampft und der krystallisierte Rückstand aus verd. Aceton umgelöst. Blättchen vom Schmp. 165—166°. Der Schmp. liegt etwas höher als bei dem auf die oben angegebene Weise erhaltenen Produkt, was wohl auf einen größeren Reinheitsgrad schließen läßt. Die Mischprobe mit dem ungesättigten Tribromid ergab aber keine Depression. Mischschmp. mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 163°) 157—158°. Ausbeute an 4.6.6-Tribrom- Δ^4 -cholestenon 248 mg.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, für die Unterstützung unserer Arbeit. Der eine von uns (G. S.) hat der Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für ein Stipendium zu danken.

418. C. Mannich und P. Schumann: Über 3.5-alkylierte 4-Oxo-piperidine.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. September 1936.)

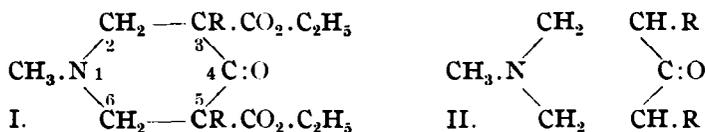
Während zur Darstellung von 2.6-alkylsubstituierten Piperidonen brauchbare Methoden bekannt sind¹⁾, ist das für 3.5-substituierte 4-Oxo-piperidine nicht der Fall. Man kennt bisher nur das 1.3.5-Trimethyl-piperidon-(4), das neben anderen Basen aus Methylamin, Formaldehyd und Diäthylketon entsteht²⁾. Es hat sich ergeben, daß man 3.5-alkylierte 4-Oxo-piperidindicarbonsäure-ester erhalten kann, wenn man α, α' -dialkylierte Acetondicarbonsäure-ester mit Formaldehyd und freiem Methylamin bei gewöhnlicher Temperatur kondensiert; der Formaldehyd ist, wie in ähnlichen Fällen³⁾, durch andere Aldehyde nicht vertretbar. Aus diesen Estern erhält man durch längeres Erwärmen mit 25-proz. Salzsäure die 3.5-substituierten Piperidone, da die bei der Verseifung entstehenden β -Ketosäuren anschließend decarboxyliert werden.

1) Arch. Pharmaz. **272**, 332 [1934].

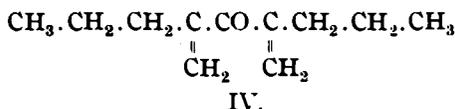
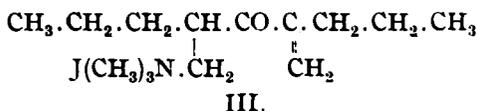
2) Arch. Pharmaz. **255**, 261 [1917].

3) B. **63**, 604, 608 [1930]; **68**, 506 [1935].

Bearbeitet wurden die Esterbasen (I), welche zweimal durch Äthyl, Allyl oder Propyl substituiert waren; letztere wurde durch Hydrieren des allylierten Esters gewonnen. Die rohen Esterbasen, die wegen der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome wohl nicht einheitlich sind, wurden jeweils über gut krystallisierende Salze gereinigt. Man erhielt diese zu etwa 50%, die nunmehr als sterisch einheitlich gelten konnten und zur Weiterarbeit benutzt wurden. Es hat sich zeigen lassen, daß die Substituenten in 3 und in 5 stets in *cis*-Stellung stehen. Die äthyl- und propyl-substituierten Ester werden, wie erwartet, durch Säuren zu den Piperidonen (II) decarboxyliert; bei dem allyl-substituierten Ester kommt es zur Bildung eines tricyclischen, basischen Oxeton-Derivates, über welches in der nächsten Abhandlung berichtet wird.



R = Äthyl oder Propyl oder Allyl.



Die Piperidone (II) sind flüssig und gut haltbar. Das Bitartrat des Dipropyl-piperidons ist sorgfältig fraktioniert krystallisiert worden, wobei eine Zerlegung in optisch aktive Formen nicht gelang; das spricht für *cis*-Stellung der beiden Propylgruppen. Den Beweis für diese sterische Anordnung hat das Studium der Reduktionsprodukte geliefert. Wenn man das Diäthyl- oder das Dipropyl-piperidon (II) zu den entsprechenden Alkoholbasen reduziert, beobachtet man die Bildung von je zwei Stereoisomeren, was nicht möglich wäre, wenn die Substituenten in 3 und in 5 in *trans*-Stellung zueinander ständen. Die in größerer Menge entstehenden und leichter zu fassenden α -Formen ließen sich in beiden Fällen durch Natriumamylat nicht umlagern, sie können daher auch als ψ -Formen bezeichnet werden⁴⁾. Von den in geringerer Menge entstehenden β -Formen ist mit der Propyl-Verbindung die Umlagerung mit Natriumamylat durchgeführt worden; dabei entstand die entsprechende α -Form.

Die Piperidone (II) lassen sich durch erschöpfende Methylierung nach Hofmann normal abbauen. Aus der Dipropyl-Verbindung entstanden demgemäß nacheinander das Jodmethylat III und das zweifach ungesättigte Keton IV, welches durch Hydrierung in α, α' -Dimethyl-dibutyl-keton überging.

⁴⁾ Willstätter, B. 29, 944 [1896].

Beschreibung der Versuche.**1-Methyl-3.5(*cis*)-diäthyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbonsäure-diäthylester (I; R = Äthyl).**

Zur Lösung von 1 Mol. Diäthyl-acetondicarbonsäure-diäthylester⁵⁾ in der 1.2-fachen Gewichtsmenge 96-proz. Alkohol werden 2 Mol. Formaldehyd (als 35-proz. wäbr. Lösung) und 1 Mol. Methylamin (als 25-proz. wäbr. Lösung) hinzugegeben. Die sich erwärmende Mischung wird nach 2 Tagen im Vakuum vom Alkohol befreit, mit 10-proz. Salzsäure kongo-sauer gemacht und ausgeäthert. Der Äther nimmt 40—50% vom Gewicht des angewandten Esters auf. Aus der salzsauren Lösung fällt Kaliumcarbonat die Base als hellbraunes, in Äther lösliches Öl. Mit Überchlorsäure liefert die Rohbase 40% d. Th. an krystallisiertem Salz, das aus Isopropylalkohol in Nadeln, aus Wasser in Prismen vom Schmp. 166⁰ erhalten wird.

0.1331 g Sbst.: 0.2262 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.1252 g Sbst.: 4.0 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₆H₂₇O₅N, HClO₄ (413.68). Ber. C 46.41, H 6.82, N 3.39.

Gef. „ 46.4, „ 6.9, „ 3.7.

Aus dem Perchlorat scheidet Natriumcarbonat die reine Base ab als wasserhelles, dünnflüssiges Öl vom Sdp.₁₃ 176⁰. Sie liefert ein Hydrochlorid vom Schmp. 147⁰ (aus Essigester). Das Pikrat schmilzt bei 143⁰. Das Jodmethylat krystallisiert aus Wasser mit dem Zers.-Pkt. 164—165⁰.

0.2002 g Sbst.: 0.1029 g AgJ.

C₁₇H₃₀O₅NJ (455.17). Ber. J 27.89. Gef. J 27.8.

1-Methyl-3.5(*cis*)-diäthyl-4-oxo-piperidin (II; R = Äthyl).

15 g Dicarbonsäure-ester I (R = Äthyl) werden mit 60 ccm 25-proz. Salzsäure 8 Stdn. im Sieden gehalten; danach ist die anfangs lebhaft entwickelte Kohlendioxid-Entwicklung beendet. Die während des Erhitzens gelb gewordene Lösung wird ausgeäthert; der Äther nimmt nur wenig Schmier auf. Darauf wird mit festem Kaliumcarbonat neutralisiert und die Base mit 50-proz. Kalilauge abgeschieden. Die ätherische Ausschüttlung enthält 6.8 g Base vom Sdp.₁₂ 97⁰ (85% d. Th.). Mit Bromwasserstoffsäure erhält man 85% d. Th. krystallisiertes Bromid. (In den Mutterlaugen befindet sich in kleiner Menge eine höher, aber uneinheitlich siedende Base.) Das aus Aceton umkrystallisierte Salz schmilzt bei 168—169⁰.

0.1642 g Sbst.: 0.1236 g AgBr.

C₁₆H₁₉ON, HBr (250.08). Ber. Br 31.96. Gef. Br 32.0.

Die aus dem Bromid abgeschiedene reine Base ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 93⁰; sie ist in Wasser merklich löslich.

Das Hydrochlorid schmilzt bei 133—135⁰ (aus Essigester). Das Jodmethylat schmilzt (aus Alkohol) bei 254⁰ unter Braunfärbung und lebhafter Zersetzung.

0.1522 g Sbst.: 0.1148 g AgJ.

C₁₁H₂₂ONJ (311.11). Ber. J 40.8. Gef. J 40.8.

Oxim: Gibt man die Base (1 Mol.) zur konzentrierten wäbr. Lösung von Hydroxylamin-Hydrochlorid (1.1 Mol.), so erhält man nach dem Eindunsten beim Anreiben mit Essigester Krystalle, die nach dem Umlösen aus wenig Isopropylalkohol bei 196⁰ schmelzen.

0.1280 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1310 g Sbst.: 0.0854 g AgCl.

C₁₀H₂₀ON₂, HCl (220.64). Ber. Cl 16.07, N 12.70. Gef. Cl 16.1, N 12.8.

⁵⁾ A. 261, 178 [1891].

1-Methyl-3.5(*cis*)-diäthyl-4-oxy-piperidin (α - und β -Form).

α -Form (ψ -Form): 29 g bromwasserstoffsäures Salz der Keto-base II (R = Äthyl) werden in 150 ccm Wasser mit 800 g 3-proz. Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung unter Kühlung reduziert. Aus dem Filtrat scheidet Natriumcarbonat etwa 16 g (80%) der Alkoholbase in fester Form ab. Sie erscheint aus Petroläther in langen Nadeln vom Schmp. 99° und ist, wie eine fraktionierte Krystallisation zeigte, sterisch einheitlich. (Die zweite, stereoisomere Base findet sich in der wäßrigen Mutterlauge; s. unten.)

4.675 mg Sbst.: 0.328 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{10}H_{21}ON$ (171.17). Ber. N 8.18. Gef. N 8.1.

Die Base gibt ein Hydrochlorid, das nach vorherigem Sintern bei 188—189° schmilzt und ein Perchlorat, das aus Essigester in Stäbchen vom Schmp. 154—156° krystallisiert. Durch Erhitzen mit der 10-fachen Menge 10-proz. Natriumamylat auf 175° während 35 Stdn. wird die Base nicht verändert bzw. umgelagert. Das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol mit dem Schmp. 251—252.5°.

0.2123 g Sbst.: 6.76 ccm n_{10} -Silbernitrat, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{11}H_{24}ONJ$ (313.12). Ber. J 40.54. Gef. J 40.4.

Der Benzoesäure-ester entsteht durch 6-stdg. Erhitzen auf 100° mit der doppelten Menge Benzoylchlorid. Zur Charakterisierung eignet sich das Jodmethylat; es krystallisiert aus Aceton-Essigester, beginnt bei 210° zu sintern und ist bei 220° klar geschmolzen.

0.1019 g Sbst.: 2.44 ccm n_{10} -Silbernitrat, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{18}H_{28}O_2NJ$ (417.16). Ber. J 30.43. Gef. J 30.4.

β -Form: Durch sorgfältiges Ausäthern der nach dem Ausfällen der α -Base hinterbliebenen wäßr. Mutterlauge ließen sich 4 g (etwa 20%) einer flüssigen Base gewinnen, aus der noch ein Teil α -Form krystallisierte. Nach mehrwöchigem Aufbewahren im Eisschrank wurden die Krystalle abgetrennt (etwa 0.5 g) und der flüssig gebliebene Teil im Vakuum destilliert; Sdp.₁₃ 118—122°. Diese flüssige Base (β -Form) lieferte ein Jodmethylat, das zur Erreichung eines konstanten Schmelzpunktes sorgfältig krystallisiert werden mußte. Es schmolz dann bei 250—251°; der Mischschmelzpunkt mit dem Jodmethylat der krystallisierten α -Form (Schmp. 251—252.5°) gab eine Depression auf 243—244°.

0.0966 g Sbst.: 3.09 ccm n_{10} -Silbernitrat, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{11}H_{24}ONJ$ (313.12). Ber. J 40.54. Gef. J 40.6.

Die β -Form läßt sich in derselben Weise wie die α -Form benzoyleieren. Zur Charakterisierung eignet sich auch hier das Jodmethylat, das gegen 260° schmilzt.

0.2030 g Sbst.: 0.1135 g AgJ.

$C_{18}H_{28}O_2NJ$ (417.16). Ber. J 30.43. Gef. J 30.2.

1-Methyl-3.5(*cis*)-diallyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbonsäure-diäthylester (I; R = Allyl).

Die in der üblichen Weise ausgeführte Kondensation von Diallyl-acetondicarbonsäure-diäthylester⁶⁾ mit Formaldehyd und Methylamin liefert in 65- bis 70-proz. Ausbeute eine Rohbase, die in ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt werden kann.

⁶⁾ B. 49, 2711 [1916]. Die Ausbeute betrug bis 84% bei Verwendung reinen Allylbromids und portionsweiser Zugabe äquivalenter Mengen Alkoholat und Allylbromid; vor erneutem Zusatz wurde das Verschwinden der alkalischen Reaktion abgewartet.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Aceton werden schließlich 50% der Rohbase als reines Salz vom Schmp. 131° erhalten.

0.1744 g Sbst.: 5.6 ccm N (21°, 749 mm). — 0.2014 g Sbst.: 0.0774 g AgCl.

$C_{18}H_{27}O_5N$, HCl (373.68). Ber. Cl 9.49, N 3.75. Gef. Cl 9.5, N 3.7.

Die aus dem reinen Hydrochlorid abgeschiedene Base ist ein farbloses Öl; Sdp.₁₁ 183—184°.

0.1654 g Sbst.: 0.3889 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

$C_{18}H_{27}O_5N$ (337.22). Ber. C 64.05, H 8.07. Gef. C 64.1, H 8.0.

1-Methyl-3.5-di-β-brompropyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbon-säure-diäthylester (I; R = β-Brom-propyl).

2.7 g der diallylierten Verbindung I werden mit 10 ccm Bromwasserstoff-Eisessig 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum krystallisieren auf Zusatz von wenig Wasser 1.6 g (35% d. Th.) eines Salzes, das nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei langsamem Erhitzen bei 160° schmilzt.

0.1267 g Sbst.: 0.1721 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 0.1418 g AgBr.

$C_{18}H_{29}O_5NBr_2$, HBr (579.99). Ber. C 37.24, H 5.21, Br 41.34.

Gef. „ 37.1, „ 5.4, „ 41.4.

1-Methyl-3.5(cis)-dipropyl-4-oxo-piperidin-3.5-dicarbon-säure-diäthylester (I; R = Propyl).

10 g salzsaures Salz der diallylierten Verbindung I werden in 35 ccm Alkohol gelöst und mit 0.1 g Platinoxid als Katalysator hydriert. Die Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff vollzieht sich in 30 Min. Das beim Eindunsten hinterbleibende Salz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus der 3-fachen Menge Aceton bei 138°. Die aus dem Hydrochlorid durch Kaliumcarbonat abgeschiedene Base ist ein dickliches, farbloses Öl; Sdp.₁₂ 185—186°.

0.1769 g Sbst.: 0.4118 g CO₂, 0.1447 g H₂O.

$C_{18}H_{31}O_5N$ (341.25). Ber. C 63.30, H 9.16. Gef. C 63.5, H 9.2.

1-Methyl-3.5(cis)-dipropyl-4-oxo-piperidin (II; R = Propyl).

6.5 g salzsaures Salz der propylierten Verbindung I werden in der 5-fachen Menge 25-proz. Salzsäure gelöst und 20 Std. im Sieden gehalten. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung wird mit Kaliumcarbonat die Base abgeschieden, ausgeäthert und destilliert. Man erhält 3 g Base (90% d. Th.) vom Sdp.₁₁ 120° als farblose Flüssigkeit.

0.2014 g Sbst.: 0.5404 g CO₂, 0.2105 g H₂O.

$C_{12}H_{23}ON$ (197.19). Ber. C 73.03, H 11.75. Gef. C 73.2, H 11.7.

Die Base gibt ein aus Wasser schön krystallisierendes Bitartrat vom Schmp. 81—82°.

Oxim: Gibt man die Base (1 Mol.) zur konz. wäbr. Lösung von Hydroxylamin-Hydrochlorid (1.1 Mol.), so erhält man nach kurzer Zeit Krystalle, die sich nach dem Umlösen aus wenig Isopropylalkohol unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung bei 225° zersetzen.

0.1181 g Sbst.: 11.3 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{12}H_{21}ON_2$, HCl (248.67). Ber. N 11.27. Gef. N 11.4.

Aus der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes fällt Kaliumcarbonat das freie Oxim. Es krystallisiert aus Essigester mit dem Schmp. 93—94°.

0.1166 g Sbst.: 13.3 ccm N (20.5°, 761 mm).

$C_{12}H_{24}ON_2$ (212.20). Ber. N 13.20. Gef. N 13.3.

Abbau des 1-Methyl-3.5(*cis*)-dipropyl-4-oxo-piperidins zu
 α , α' -Dipropyl-divinyl-keton (IV).

Auf Zugabe von Methyljodid zur ätherischen Lösung erhält man das Jodmethylat. Aus Alkohol/Essigester erscheint es in kleinen Rhomben, die bei schnellem Erhitzen unter vorheriger Färbung bei 165—166° schmelzen; bei langsamem Erhitzen ist kein konstanter Schmp. zu erzielen.

0.1193 g Sbst.: 3.49 ccm n_{10} -Silbernitrat, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{13}H_{26}ONJ$ (339.14). Ber. J 37.43. Gef. J 37.1.

Das Jodmethylat wird in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst und mit der 3-fachen Menge 15-proz. Kalilauge kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die sich ölig ausscheidende tertiäre Base wird abgetrennt, der Rest ausgeäthert, der Äther mit dem Öl vereinigt und die ätherische Lösung mit einem Überschuß von Methyljodid versetzt. Das zunächst ölig erscheinende Jodmethylat der *des*-Base krystallisiert bald und wird durch Lösen in Alkohol und Abscheiden mit Essigester gereinigt. Es sintert bei 145—147° und ist bei 148° klar geschmolzen.

0.1502 g Sbst.: 4.26 ccm n_{10} -AgNO₃, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{14}H_{28}ONJ$ (353.16). Ber. J 35.94. Gef. J 36.0.

Das so erhaltene Jodmethylat III wird mit der 3-fachen Menge 15-proz. Kalilauge übergossen, wobei es unter Abscheidung von Öltröpfen zersetzt wird. Man erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Klärung. Durch Destillation wird das isolierte Keton als farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 84—85° erhalten, deren Lösung in Eisessig Kaliumpermanganat sofort entfärbt.

0.1563 g Sbst.: 0.4531 g CO₂, 0.1504 g H₂O.

$C_{11}H_{18}O$ (166.14). Ber. C 79.45, H 10.92. Gef. C 79.1, H 10.8.

α , α' -Dimethyl-dibutyl-keton: 2 g Keton werden in 5 ccm Methanol mit 0.05 g Platinoyd hydriert, wobei 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen werden. Die Aufarbeitung liefert das gesättigte Keton als farblose, wasserunlösliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch; Sdp.₁₃ 86°.

0.1287 g Sbst.: 0.3669 g CO₂, 0.1502 g H₂O.

$C_{11}H_{22}O$ (170.17). Ber. C 77.57, H 13.03. Gef. C 77.7, H 13.1.

1-Methyl-3.5(*cis*)-dipropyl-4-oxo-piperidin
(α (= ψ)-Form und β -Form).

α (= ψ)-Form: Durch Reduktion des 1-Methyl-3.5-dipropyl-4-oxo-piperidins: 9 g Ketobase II (R = Propyl) werden in essigsaurer Lösung mit 200 g 3-proz. Natriumamalgam reduziert. Aus der filtrierten Lösung scheidet Natriumcarbonat 6.5 g einer aus Äther mit dem Schmp. 112—113° krystallisierenden Base ab.

0.1300 g Sbst.: 0.3437 g CO₂, 0.1433 g H₂O.

$C_{12}H_{25}ON$ (199.20). Ber. C 72.29, H 12.65. Gef. C 72.1, H 12.3.

Ein Umlagerungsversuch mit Natriumamylat lieferte nur die unveränderte α -Form zurück.

Das Perchlorat schmilzt bei 113—115°, das Nitrat bei 137—138° und das Sulfat bei 170—171°.

Das Jodmethylat bildet weiße Krystalle vom Schmp. 167—168°.

0.1194 g Sbst.: 3.49 ccm n_{D10} -Silbernitrat, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{13}H_{28}ONJ$ (341.16). Ber. J 37.21. Gef. J 37.1.

Das salzsaure Salz des Benzoesäure-esters erhält man durch 6-stdg. Erhitzen der Alkoholbase mit der doppelten Menge Benzoylchlorid im Wasserbade. Durch Anreiben mit Petroläther wird der Rückstand fest und krystallisiert dann aus Essigester mit dem Schmp. 109—111°. Das Salz schmeckt scharf und erzeugt deutlich Anästhesie auf der Zunge.

0.1119 g Sbst.: 3.8 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{19}H_{20}O_2N, HCl$ (339.70). Ber. N 4.12. Gef. N 4.0.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt Kaliumcarbonat den freien Benzoesäure-ester als Öl, welches ein Pikrat vom Schmp. 190—193° (aus 50-proz. Alkohol) und ein Jodmethylat vom Schmp. 270—272° gibt.

0.1224 g Sbst.: 2.77 ccm n_{D10} -Silbernitrat, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{20}H_{32}O_2NJ$ (445.19). Ber. J 28.51. Gef. J 28.7.

β -Form: Die von der α -Form durch Filtrieren befreite alkalische Lösung (s. oben) wird sorgfältig ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein flüssiger Rückstand, aus dem nach mehrtägigem Stehenlassen noch ein Teil α -Form krystallisiert, die durch Anreiben mit wenig eiskaltem Äther abgetrennt wird. Der Äther enthält eine zunächst ölige Base, die nach längerem Aufbewahren in Eis-Kochsalz-Mischung zum Teil erstarrt. Die Krystalle (40%) werden von den flüssig gebliebenen Anteilen auf Ton getrennt und in Aceton gelöst. Aus der mit Wasser verdünnten klaren Lösung scheidet sich bei langsamem Verdunsten des Acetons die β -Form in Nadeln vom Schmp. 63—65° ab.

3.658 mg Sbst.: 9.665 mg CO_2 , 4.125 mg H_2O .

$C_{12}H_{25}ON$ (199.20). Ber. C 72.29, H 12.65. Gef. C 72.1, H 12.6.

Umlagerung in die α -Form: 0.2 g werden mit 10 ccm 10-proz. Natriumamylat 20 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr in siedendem Anilin erhitzt. Die zunächst als Öl vorliegende Base krystallisiert nach kurzem Stehen zum Teil. Nach 2-maligem Umlösen aus Äther schmelzen die in 20-proz. Ausbeute erhaltenen Krystalle bei 112—113°; der Mischschmp. mit der α -Form zeigt keine Depression.

Das leicht erhältliche Jodmethylat der β -Form schmilzt bei 225—227°.

0.1083 g Sbst.: 3.17 ccm n_{D10} -Silbernitrat, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{13}H_{28}ONJ$ (341.16). Ber. J 37.21. Gef. J 37.1.

Das Pikrat des Benzoesäure-esters schmilzt (aus Alkohol) bei 205—209°. Das Jodmethylat des Benzoesäure-esters der β -Form schmilzt gegen 295°.

0.1018 g Sbst.: 2.31 ccm n_{D10} -Silbernitrat, Kaliumchromat als Indicator.

$C_{20}H_{32}O_2NJ$ (445.19). Ber. J 28.51. Gef. J 28.8.