

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 10. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1629—1728. — 8. Oktober.

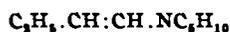
## 219. Carl Mannich und Erwin Kniss: Über die thermische Zersetzung sauerstofffreier Enamine.

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

(Eingegangen am 18. August 1941.)

Sauerstofffreie Enamine erhält man bequem, indem man einen Aldehyd mit 2 Mol. einer sekundären Base kondensiert und das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert, wobei es in 1 Mol. Enamin und in 1 Mol. *sek.* Amin zerfällt<sup>1)</sup>. Die in dieser Arbeit benutzten flüssigen Enamine I und II sind auf diese Art aus Butyraldehyd bzw. Önanthol und Piperidin hergestellt worden. Sie sind wenig haltbar und färben sich bald dunkel. Bewahrt man die Verbindung I 6 Monate gut verschlossen im Dunkeln auf, so geht bei der Destillation zunächst Piperidin, dann Ausgangsmaterial über, schließlich folgen höher siedende gefärbte Öle. Ein ähnliches Ergebnis erhält man, wenn man das Enamin I in einem Kolben mit aufgesetzter Kolonne unter Stickstoff 4 Stdn. im Ölbad auf etwa 200° erhitzt; es destilliert langsam Piperidin ab. Der rotbraune Rückstand liefert bei der Vakuum-Destillation eine gelbliche Fraktion 1 vom Sdp.<sub>14</sub> 122—126° und eine rotgelbe Fraktion 2 vom Sdp.<sub>16</sub> 165—170°. Keine der Fraktionen ist einheitlich.

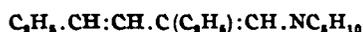
Die in der Fraktion 1 enthaltenen beiden Piperidino-octadiene sind in der Weise entstanden, daß 2 Mol. Enamin I unter Abspaltung eines Mol. Piperidin miteinander reagiert haben. Für das eine, zu 95% vor-



I.



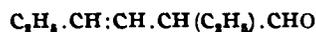
II.



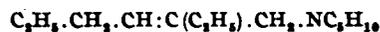
III.



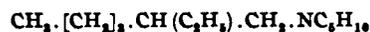
IV.



V.



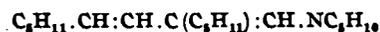
VI.



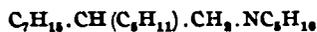
VII.



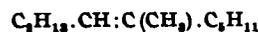
VIII.



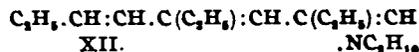
IX.



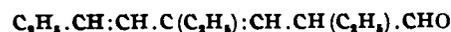
X.



XI.

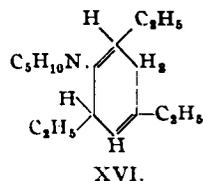
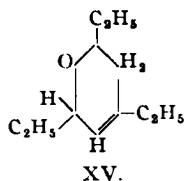
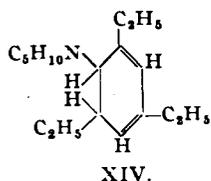


XII.



XIII.

<sup>1)</sup> C. Mannich u. H. Davidsen, B. 69, 2106 [1936].



handene, ist die Struktur III ermittelt worden, für das andere, zu nur 5% vorhandene, kommt die Formel IV in erster Linie in Frage. Beide Basen enthalten 2 Doppelbindungen, und zwar in Konjugation zueinander, wie die große spezifische Exaltation bei der Messung der Molekular-Refraktion erweist. Es ist zu vermuten, daß die Base IV erst sekundär aus III dadurch entstanden ist, daß sich infolge der bei der Darstellung angewandten hohen Temperatur eine Doppelbindung verschoben hat.

Für die Aufklärung der Struktur ist das Verhalten bei der katalytischen Hydrierung, insbesondere aber das Verhalten gegen Säure von Bedeutung gewesen. Die Verbindung III wird als Enamin gegen Säure leicht hydrolytisch gespalten, wobei Piperidin und (durch Umlagerung des zunächst entstandenen Enols) ein  $\beta, \gamma$ -ungesättigter Aldehyd V entstehen<sup>2)</sup>. Die Verbindung IV ist gegen Säure beständig.

Das Piperidino-aethyl-hexadien (III) läßt sich katalytisch hydrieren, wobei 1 Mol. Wasserstoff ziemlich rasch, das zweite sehr langsam aufgenommen wird. Unterbricht man nach Absorption von einem Mol. Wasserstoff, so läßt sich, allerdings nur in einer Ausbeute von 50%, eine dihydrierte Base gewinnen. Sie ist gegen Säuren beständig, besitzt mithin nicht mehr den Charakter eines Enamins. Es ist anzunehmen, daß die Wasserstoffaddition an die konjugierten Doppelbindungen in 1.4-Stellung erfolgt ist; man gelangt dann zu der Formel VI, welche auch erklärt, daß die weitere Hydrierung nur langsam erfolgt<sup>3)</sup>. Setzt man die Hydrierung von III bis zur völligen Ab-sättigung fort, so erhält man in der Hauptsache eine tetrahydrierte Base (VII). Daneben tritt aber in nicht unbeträchtlicher Menge Piperidin auf und infolgedessen auch ein Kohlenwasserstoff. Dieser hat sich trotz der energischen Hydrierung als ungesättigt erwiesen. Er besitzt die Zusammensetzung  $C_8H_{16}$  und die Struktur VIII. Die Doppelbindung sitzt an einem tertiären C-Atom; derartige Kohlenwasserstoffe sind nach Dupont<sup>3)</sup> gar nicht oder sehr schwer hydrierbar. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes ergibt sich aus der Ozon-Spaltung. Man erhält dabei Buttersäure und Methyl-aethyl-keton. Aus der Struktur des Kohlenwasserstoffes VIII ergibt sich der Bau des Kohlenstoffskelettes im Piperidino-aethyl-hexadien (III) sowie in den Basen VI und VII.

Die thermische Zersetzung des (aus Önanthol und Piperidin) erhaltenen Enamins II verläuft ähnlich wie bei dem Enamin I. Man erhält unter Abspaltung von 1 Mol. Piperidin aus 2 Mol. Enamin II eine Base IX, die durch Säuren leicht hydrolytisch in Piperidin und einen  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Aldehyd zerlegt wird; bei der katalytischen Hydrierung wird sie unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff zum größeren Teil in die gesättigte Base X

<sup>2)</sup> S. die folgende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Dupont, C. 1936 II, 3653; 1937 I, 573; 1938 I, 2854.

übergeführt, zum kleineren Teil in Piperidin und den ungesättigten Kohlenwasserstoff XI gespalten.

Das 1-Piperidino-cyclohexen-(1)<sup>1</sup>) (ein aus Cyclohexanon und Piperidin gewonnenes Enamin) hat sich durch Erhitzen nicht zersetzen lassen. Es destilliert bei gewöhnlichem Druck unverändert.

Die durch Erhitzen des Piperidino-butens (I) erhaltene höher siedende, rotgelbe Fraktion 2 besteht aus 3 isomeren Basen, die aus 3 Mol. Piperidino-buten (I) durch Austritt von 2 Mol. Piperidin entstanden sind. Die 3 Basen, die A, B und C genannt werden mögen, unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Säure. A ist nur in geringer Menge vorhanden und wird von 7-proz. Schwefelsäure rasch hydrolysiert in Piperidin und einen sehr empfindlichen, ungesättigten Aldehyd, der sich alsbald dunkel färbt und innerhalb eines Tages verharzt. Die Base A besitzt mithin Enamin-Charakter. Wir nehmen an, daß sie aus 1 Mol. Piperidino-octadien III und 1 Mol. Piperidino-buten (I) unter Austritt von einem Mol. Piperidin in derselben Weise entstanden ist wie III aus I. Man gelangt dann zur Strukturformel XII für die Base und XIII für den daraus erhaltenen Aldehyd.

Die Base B ist gegen Säuren beständig. Sie destilliert als schwach gelbliches Öl. Bei der Bruttoformel  $C_{17}H_{29}N$  liegt die Vermutung nahe, daß sie 3 doppelte Bindungen enthält und aus XII durch Verschiebung der Enamin-Doppelbindung entstanden ist. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt. Auch bei energischer Hydrierung sind nur zwei doppelte Bindungen nachweisbar; das erste Mol. Wasserstoff wird schnell, das zweite langsam aufgenommen. Dieser Befund spricht dafür, daß außer dem Piperidin-Ring noch ein weiterer Ring vorhanden ist. Da für einen chemischen Abbau das Material nicht ausreichte, ist versucht worden, durch Messung der Mol.-Refraktion eine Entscheidung herbeizuführen. Zwar gibt die Messung an der ungesättigten Base B kein klares Ergebnis, weil man schwanken kann zwischen dem Vorhandensein von 3 isolierten Doppelbindungen einerseits und einem Ring nebst 2 konjugierten Doppelbindungen andererseits. (Die Mol.-Refraktion  $M_D$  ist 80.95; für 3 isolierte Doppelbindungen berechnet sich  $M_D$  81.04, für einen Ring und 2 Doppelbindungen  $M_D$  79.31. Wenn im letztgenannten Falle die Doppelbindungen in Konjugation zueinander stehen, so erhöht sich aber der errechnete Wert infolge der dadurch bedingten Exaltation, so daß der gemessene Wert erreicht werden kann.) Das bei der tetrahydrierten Base  $C_{17}H_{33}N$  erhaltene Ergebnis spricht aber eindeutig dafür, daß die Base, abgesehen vom Piperidin-Ring, noch einen Ring enthält. Die Messung ergab den Wert  $M_D$  79.90. Für  $C_{17}H_{33}N'''$ , also für ein gesättigtes System mit 2 Ringen, ist  $M_D$  80.25. Bei der Annahme nur eines Ringes müßte noch eine Doppelbindung vorhanden sein; dann errechnet sich für  $M_D$  81.98, also ein Wert, der weit außerhalb der Fehlergrenze liegt. Man kommt daher zu dem Schluß, daß die Base B cyclisch ist und 2 doppelte Bindungen in konjugierter Stellung besitzt. Als wahrscheinliche Strukturformel kommt XIV in Frage. Sie erklärt die Werte der Refraktion und den Verlauf der Hydrierung. Was die Entstehung anbelangt, so kann man entweder annehmen, daß die 3-fach ungesättigte Base XII sich unter Ringschluß stabilisiert hat, wobei ein in 2.4.6-Stellung 3-mal durch Aethyl substituierter 6-Ring entstanden ist; oder es hat zwischen dem 2-fach ungesättigten Enamin III und dem Enamin I eine Dien-Synthese stattgefunden, wobei eine cyclische

Verbindung entsteht, die durch Abspaltung von 1 Mol. Piperidin in XIV übergeht.

Die Base C zeigt gegenüber hydrolysierenden Reagenzien ein eigenartiges Verhalten. Gegen Wasser und Alkalien ist sie beständig, auch in 7-proz. Schwefelsäure hält sie sich. Verdünnt man die saure Lösung mit Wasser, so erfolgt Trübung; macht man nunmehr langsam alkalisch, so treten Piperidin und ein stickstofffreies Öl auf, das ein Keton  $C_{12}H_{20}O$  sein dürfte. Die Base wird mithin in schwach saurer Lösung hydrolytisch gespalten, in stark saurer kaum. Auch in essigsaurer Lösung bei  $pH$  6 erfolgt rasch Zerfall in Piperidin und das Keton. Dieses muß, wenn es acyclisch ist, gemäß seiner Bruttoformel 2 Doppel-Bindungen enthalten, wenn es cyclisch ist nur eine. Bei der Hydrierung wird nur ein Mol. Wasserstoff aufgenommen, was auf eine cyclische Struktur hinweist. Die Ketogruppe ist mit den üblichen Carbonylreagenzien nicht nachzuweisen, auch nicht in dem hydrierten Keton. Reduziert man dieses (das mit Methylmagnesiumjodidlösung nicht reagiert) mit Natrium und Alkohol, so erhält man ein Öl von ähnlichem Siedepunkt, das nunmehr aktiven Wasserstoff enthält (Zerewitinoff). Daraus geht hervor, daß vorher eine Carbonylgruppe vorhanden war. Die Entscheidung, ob cyclisch oder acyclisch, ist wieder durch Messung der Mol.-Refraktion getroffen worden, die eindeutig für eine cyclische Struktur spricht. Das ungesättigte Keton  $C_{12}H_{20}O$  hat eine Mol.-Refraktion  $M_D$  54.68; für ein cyclisches Keton mit einer Doppelbindung errechnet sich der Wert  $M_D$  54.96, für ein offenes Keton mit zwei Doppelbindungen aber  $M_D$  56.68. Das hydrierte Keton  $C_{12}H_{22}O$  zeigt eine Mol.-Refraktion  $M_D$  55.71; für ein gesättigtes Ringketon berechnet sich der Wert  $M_D$  55.43, für ein acyclisches Keton mit einer Doppelbindung aber  $M_D$  57.16. Als wahrscheinliche Struktur kann für das ungesättigte Keton die Formel XV gelten. Auf beiden Seiten der Carbonylgruppe sitzen Substituenten, wodurch die Ketogruppe schwer nachweisbar wird. Die doppelte Bindung in XV steht nicht in Konjugation zur Carbonylgruppe, andernfalls hätte eine Exaltation beobachtet werden müssen. Aus der Formel des Ketons XV ergibt sich die Struktur der Base C zu XVI; infolge des Enamincharakters geht sie durch Hydrolyse zunächst in ein Enol über, das sich dann in das Keton XV umlagert. Für die Bildung der Base C (XVI) kommt eine ähnliche Erklärung in Frage, wie sie für die Entstehung der Base B (XIV) angenommen worden ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1-Piperidino-2-äthyl-hexadien-(1.3) (III).

100 g 1-Piperidino-buten-(1) (I)<sup>1</sup> werden in einem Rundkolben mit Aufsatz im Stickstoffstrom etwa 4 Stdn. erhitzt und dabei die Temperatur des Ölbadess langsam von 180° auf 210° gesteigert. Es destillieren etwa 28 g Piperidin ab. Der rotbraune Rückstand wird im Vak. destilliert, wobei eine Hauptfraktion (50 g) von 110—130°/12 mm übergeht. Bei nochmaliger Destillation erhält man etwa 25 g des neuen Enamins vom Sdp.<sub>14</sub> 122—126°. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation des dunkelbraunen Rückstandes werden weitere 8 g erhalten. Gesamtausb. etwa 46%. (Aus den höher siedenden Anteilen läßt sich noch eine Fraktion vom Sdp.<sub>16</sub> 165—169° gewinnen). Das ungesättigte Enamin ist ein gelbliches Öl, das sich nach kurzer Zeit dunkler färbt. Es enthält etwa 5% der isomeren Base IV.

3.769 mg Sbst.: 11.125 mg CO<sub>2</sub>, 3.945 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1735 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 767 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N (193.19). Ber. C 80.74, H 12.00, N 7.24. Gef. C 80.5, H 11.7, N 7.2.

Mol.-Refr.: d<sub>41</sub><sup>n</sup> 0.8813, n<sub>D</sub><sup>n</sup> 1.50718.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N''' |<sup>2</sup>. Ber. M<sub>D</sub> 63.04. Gef. M<sub>D</sub> 65.26; FΣ + 1.15.

### 3-Piperidinomethyl-heptadien-(2.4) (IV).

Aus dem eingeeengten Destillationsrückstand, der bei der sauren Hydrolyse von 50 g Piperidino-octadien (III) hinterblieben war, schied sich beim Übersättigen mit Kalilauge eine Base ab, die im Vak. bei 116—126°/10 mm destillierte. Ausb. 2 g. Sie wurde unter Kühlung mit Bromwasserstoffsäure (20-proz.) neutralisiert, wobei sofort ein weißes Salz ausfiel. Es krystallisierte aus Aceton in langen verfilzten Nadeln vom Schmp. 196—197° (Zers.). Ausb. 1.5 g.

4.212 mg Sbst.: 8.740 mg CO<sub>2</sub>, 3.290 mg H<sub>2</sub>O. — 39.1 mg Sbst.: 2.86 ccm n<sub>13</sub>-AgNO<sub>3</sub> (Volhard).

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N, HBr (274.11). Ber. C 56.91, H 8.82, Br 29.16. Gef. C 56.6, H 8.7, Br 29.2.

Die aus dem bromwasserstoffsäuren Salz mit Kalilauge abgetrennte Base destillierte bei 125°/14 mm als farbloses Öl.

Mol.-Refr.: d<sub>21</sub><sup>n</sup> 0.8728, n<sub>D</sub><sup>n</sup> 1.50282.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N''' |<sup>2</sup>. Ber. M<sub>D</sub> 63.04. Gef. M<sub>D</sub> 66.93. EΣ + 2.014.

### 1-Piperidino-2-äthyl-hexen-(2) (VI).

5 g Piperidino-octadien (III) wurden in 15 ccm absol. Alkohol mit Platinoxid hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde die Hydrierung unterbrochen. Das mit Salzsäure angesäuerte und vom Alkohol befreite Filtrat schied beim Übersättigen mit Kalilauge eine ölige Base ab, die bei 109—110°/11 mm destillierte. Hydrochlorid: Kleine Blättchen aus Aceton. Schmp. 169°. Ausb. etwa 50%.

4.079 mg Sbst.: 10.035 mg CO<sub>2</sub>, 4.195 mg H<sub>2</sub>O. — 27.0 mg Sbst.: 1.150 ccm n<sub>13</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N, HCl (231.67). Ber. C 67.33, H 11.31, Cl 15.30. Gef. C 67.1, H 11.5, Cl 15.1.

### 1-Piperidino-2-äthyl-hexan (VII).

19 g Piperidino-octadien (III) wurden in 30 ccm absol. Alkohol mit Platinoxid hydriert. Da sich nach Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff die Hydrierung sehr verlangsamte, wurde vom Katalysator abfiltriert und mit Palladium-Tierkohle<sup>4)</sup> weiter hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ging nunmehr schnell von statten, wobei zum Schluß auf 50° erwärmt wurde. Insgesamt wurden fast 2 Mol. Wasserstoff gebunden. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung schied sich ein farbloses Öl ab, das beim Abdestillieren des Alkohols mit diesem übergang. Durch Vermischen des Destillates mit der 3-fachen Menge Wasser und Ausäthern wurde das Öl — ein Kohlenwasserstoff C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> (VIII) (s. u.) — abgetrennt. Aus der vom Alkohol befreiten Lösung schied Kalilauge eine ölige Base ab. Bei der Vakuum-Destillation lieferte sie einen Vorlauf von 2 g Piperidin und als Hauptfraktion 10 g einer farblosen Base vom Sdp.<sub>11</sub> 106—108°. Sie wurde mit verd. Salzsäure neutralisiert und nochmals mit Palladium-Tierkohle hydriert, wobei

<sup>4)</sup> C. Mannich u. E. Thiele, Arch. Pharmaz. 26, 36 [1916].

weitere 120 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Die filtrierte Lösung hinterließ beim Eindampfen einen krystallinen Rückstand, der zuerst aus Essigester, dann aus Aceton mehrmals umgelöst wurde.

Hydrochlorid: Blättchen vom Schmp. 161—163.5°. Ausb. 8.5 g.

4.875 mg Sbst.: 11.890 mg CO<sub>2</sub>, 5.200 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N, HCl (233.68). Ber. C 66.76, H 12.07. Gef. C 66.5, H 11.9.

### 3-Methyl-hepten-(3) (VIII).

Der bei der Darstellung des 1-Piperidino-2-äthyl-hexans (VII) erhaltene, kräftig riechende Kohlenwasserstoff destillierte bei 117° bis 120° und erwies sich gegen Brom und alkalische Permanganatlösung als ungesättigt.

3.721 mg Sbst.: 11.680 mg CO<sub>2</sub>, 4.880 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> (112.12). Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.6, H 14.68.

Ozonspaltung: Eine Mischung von 1.2 g Kohlenwasserstoff und 75 ccm Chloroform wurde 3 Stdn. unter Kühlung ozonisiert. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Vak. verbliebene Rückstand wurde mit 20 ccm Eiswasser versetzt und am nächsten Tag 3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die geringe Chloroformschicht abgetrennt und 3-mal mit je 2 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Lösungen enthielten einen Aldehyd (Rötung von Fuchsin-schwefliger Säure und Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung). Um den Aldehyd zur Säure zu oxydieren, wurde die Lösung mit Kalilauge neutralisiert und mit 8 g Silbernitrat versetzt<sup>5)</sup>. Innerhalb 2 Stdn. wurde nun bei fortwährendem Rühren unter Hg-Verschluß eine Lösung von 2.5 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser zugegeben. Das Gemisch blieb über Nacht stehen, dann wurde vom Silber abgesaugt und 20 ccm abdestilliert. Das kräftig riechende Destillat reduzierte nicht mehr ammoniakalische Silberlösung und rötete nicht mehr Fuchsin-schweflige Säure, gab jedoch eine Fällung mit *p*-Nitro-phenylhydrazin. Durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhielt man rotgelbe Nadeln, die bei 120° schmolzen und mit dem *p*-Nitro-phenylhydrazon des Methyl-äthyl-ketons keine Schmelzpunkts-erniedrigung zeigten.

17.57 mg Sbst.: 3.105 ccm N (20°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (207.12). Ber. N 20.29. Gef. N 20.59.

Der vom Keton befreite Destillations-Rückstand wurde mit verd. Schwefelsäure kongosauer gemacht und erneut destilliert. Dabei ging eine flüchtige Säure über, die bei der Neutralisation 6.6 ccm *n*-KOH verbrauchte. Das Destillat wurde weitgehend eingedampft und mit konz. Silbernitratlösung versetzt. Das ausfallende Silberbutyrat krystallisierte aus einer etwa *n*/<sub>1000</sub>-HNO<sub>3</sub> in kleinen Nadelchen.

2.419 mg Sbst.: 1.331 mg Ag.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Ag (194.93). Ber. Ag 55.06. Gef. Ag 55.0.

### 1-Piperidino-2-amyl-nonadien-(1.3) (IX).

75 g 1-Piperidino-hepten-(1) (II) wurden in einem Kolben mit Aufsatz im Stickstoffstrom erwärmt. Im Laufe von 3 Stdn. wurde die Temperatur des Ölbadens von 215° auf 235° gesteigert. Dabei gingen 16 g Piperidin über. Die Destillation des Rückstandes im Vak. lieferte zuerst einen Vorlauf von

<sup>5)</sup> Delépine, Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 39 [1909].

Piperidin und unverändertem Piperidino-hepten, dann gingen 12 g des neuen Enamins bei 183—186°/10 mm über. Als Rückstand blieb noch ein beträchtlicher Teil von höhersiedendem Öl. Das Enamin ist ein gelbliches, charakteristisch riechendes Öl, das sich bald dunkler färbt.

0.1316 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{19}H_{35}N$  (277.28). Ber. N 5.05. Gef. N 5.3.

#### 1-Piperidino-2-amylnonan (X).

12 g Piperidino-amylnonadien (IX) wurden in 30 ccm absol. Alkohol mit Palladium-Tierkohle hydriert, wobei fast 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurden. Der nach der Neutralisation des Filtrats mit Salzsäure abdestillierte Alkohol schied beim Verdünnen mit der 3-fachen Menge Wasser ein Öl — den Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{28}$  (XI) (s. u.) — ab, das abgetrennt wurde. Die wäbr. Lösung lieferte beim Übersättigen mit Kalilauge eine Base, die im Vak. bei 165—170°/12 mm destillierte. Sie wurde mit Salzsäure neutralisiert und in wäbr.-alkohol. Lösung nochmals hydriert, wobei weitere 240 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden. Der beim Eindampfen des Filtrats erhaltene Rückstand krystallisierte aus Essigester und Aceton in großen, fettig anzufühlenden Blättchen vom Schmp. 168°.

5.127 mg Sbst.: 13.470 mg  $CO_2$ , 5.725 mg  $H_2O$ .

$C_{19}H_{35}N, HCl$  (317.78). Ber. C 71.75, H 12.69. Gef. C 71.65, H 12.5.

#### 6-Methyl-tridecen-(6) (XI).

Der bei der Darstellung des 1-Piperidino-2-amylnonans (X) erhaltene Kohlenwasserstoff destillierte bei etwa 250° als farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die sich gegen Brom und alkalisches Permanganat stark ungesättigt verhielt.

4.099 mg Sbst.: 12.785 mg  $CO_2$ , 5.260 mg  $H_2O$ .

$C_{14}H_{28}$  (196.22). Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.1, H 14.4.

Die beim Erhitzen von Piperidino-buten entstehenden hochsiedenden Öle.

Nach dem Abdestillieren der beiden Octadiene III und IV gehen gefärbte Öle über. Insbesondere läßt sich eine Fraktion in einer Ausbeute von 10% gewinnen, die nach mehrfacher Rektifikation bei 165—170°/16mm übergeht. Von der Untersuchung der noch höher siedenden Anteile wurde abgesehen. Die Fraktion stellt ein rotgelbes Öl dar, das sich schon nach kurzer Zeit dunkler färbt und dann bei der Destillation einen beträchtlichen Rückstand hinterläßt.

0.1508 g Sbst.: 7.8 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{17}H_{33}N$  (247.23). Ber. N 5.67. Gef. N 5.98.

Saure Hydrolyse der Fraktion: 18 g der Fraktion vom Sdp.<sub>16</sub> 165—170° wurden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit 50 ccm Schwefelsäure (20-proz.) versetzt und 1½ Stdn. im verschlossenen Gefäß unter Stickstoff geschüttelt. Dabei schieden sich 0.65 g eines rotgelben Öls ab, das im Vak. bei 12 mm gegen 123° destillierte. Das hierbei fast farblos übergehende Öl (XIII) färbte sich in wenigen Minuten, wurde bald rot, verdickte sich innerhalb eines Tages und verharzte. Es zeigte die Eigenschaften eines Aldehyds. Ammoniakalische Silberlösung wurde sofort reduziert, Fuchsinchweflige

Säure sofort gerötet. Ein krystallines Derivat konnte mit den üblichen Aldehydreagenzien nicht erhalten werden.

Die von dem Aldehyd befreite gelbe, schwefelsaure Lösung schied beim Übersättigen mit Kalilauge ein Öl ab, das ausgeäthert wurde. Eine Probe des Ätherrückstandes löste sich nicht mehr völlig in verd. Schwefelsäure, sondern es blieben Öltropfen in beträchtlicher Menge zurück. Bei der Vakuum-Destillation wurden 2 Fraktionen erhalten:

I) Sdp.<sub>14</sub> 120—150° 5.2 g, II) Sdp.<sub>14</sub> 150—172° 9.0 g, Rückstand.

Die Fraktion I wurde mit 20 ccm Schwefelsäure (5-proz.) 1½ Stdn. geschüttelt. Es blieben etwa 2.4 g eines gelben Öls ungelöst, das beim Destillieren im Vak. bei 120—122°/12 mm überging. Es handelte sich um ein Keton C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (XV). Aus der schwefelsauren Lösung schied Kalilauge eine Base ab, die bei der Destillation 2 Fraktionen lieferte: 1) Sdp.<sub>14</sub> 40—70° 0.4 g (Piperidin), 2) Sdp.<sub>14</sub> 150—162° 2 g. Die 2. Fraktion (2 g) wurde mit der Fraktion II (9 g, Sdp.<sub>14</sub> 150° bis 172°) vereinigt. Um die Mischung dieser beiden Fraktionen völlig von noch vorhandenen hydrolysierbaren Anteilen zu befreien, wurde sie erneut in verd. Schwefelsäure aufgenommen, wobei sie sich bis auf wenige Öltropfen löste. Das mit Kalilauge wieder abgeschiedene Öl lieferte bei der Vakuum-Destillation 3 Fraktionen: 1) Sdp.<sub>14</sub> 120—150° 1.5 g, 2) Sdp.<sub>14</sub> 150—165° 7 g, 3) Sdp.<sub>14</sub> 165—175° 2 g. Die erste Fraktion löste sich wieder nicht vollständig in verd. Schwefelsäure, sondern lieferte etwa 0.5 g des Ketons C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (XV.)

Base C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N (XIV): Die Fraktionen vom Sdp.<sub>14</sub> 150—165° (7 g) und Sdp.<sub>14</sub> 165—175° (2 g) wurden unter Eiskühlung mit Bromwasserstoffsäure (48-proz.) neutralisiert. Die Masse erstarrte fast sofort. Sie wurde auf Ton gestrichen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Beim Umlösen aus Essigester und Aceton krystallisierte das Salz in prismatischen Nadeln vom Schmp. 185—186° (Zers.).

4.492, 4.503 mg Sbst.: 10.200, 10.315 mg CO<sub>2</sub>, 3.585, 3.695 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N, HBr (328.16). Ber. C 62.18, H 9.21. Gef. C 61.9, 62.47, H 8.93, 9.2.

Aus dem Hydrobromid wurde die Base abgeschieden. Fast farbloses Öl, das sich nach einigen Tagen gelblich färbte. Sdp.<sub>14</sub> 165°.

Mol.-Refr.: d<sub>20</sub> 0.9148, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.51094.

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N''' [2]. Ber. M<sub>D</sub><sup>20</sup> 79.31. Gef. M<sub>D</sub> 80.95; EΣ + 0.66.

Base C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N: 1.1 g Base XIV wurden in 2 ccm Alkohol gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und mit Wasser auf 10 ccm verdünnt. Die Lösung wurde mit Palladium-Tierkohle hydriert. Die Aufnahme des ersten Mol. Wasserstoff erfolgte sehr schnell, während ein zweites Mol. Wasserstoff erst nach Erwärmen auf 50° langsam aufgenommen wurde. Das Filtrat schied nach dem Abdestillieren des Alkohols beim Übersättigen mit Kalilauge eine Base ab, die bei 163—165°/20 mm als farbloses Öl destillierte.

Mol.-Refr.: d<sub>20</sub> 0.8874, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.47624.

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N'''. Ber. M<sub>D</sub> 80.25. Gef. M<sub>D</sub> 79.90.

Die Base wurde mit Bromwasserstoff neutralisiert. Das beim Eindunsten erhaltene Salz wurde aus Aceton und Essigester (2 + 1) umgelöst. Große Nadeln vom Sdp. 227—229°.

6.090 mg Sbst.: 13.680 mg CO<sub>2</sub>, 5.450 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N, HBr (332.19). Ber. C 61.41, H 10.32. Gef. C 61.3, H 10.02.

Keton  $C_{12}H_{20}O$  (XV) und Keton  $C_{12}H_{22}O$ .

Das Keton vom Sdp.<sub>12</sub> 120—122° ist ein blaß gelbliches Öl, das ammoniakalische Silberlösung nicht schwärzt und Fuchsinchweflige Säure nicht rötet. Ein Derivat mit den üblichen Carbonylreagenzien konnte nicht erhalten werden.

3.836 mg Sbst.: 11.190 mg CO<sub>2</sub>, 3.785 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_{20}O$  (180.16). Ber. C 79.93, H 11.19. Gef. C 79.6, H 11.0.

Mol.-Refr.:  $d_{20}^{20}$  0.9325,  $n_D^{20}$  1.47801.

$C_{12}H_{20}O$ .  $\bar{f}$ . Ber. M<sub>D</sub> 54.96.  $C_{12}H_{20}O$   $\bar{f}$ . Ber. M<sub>D</sub> 56.68.

$C_{12}H_{20}O$  <  $\bar{f}$ . Ber. M<sub>D</sub> 57.86. Gef. M<sub>D</sub> 54.68.

Keton  $C_{12}H_{22}O$ : 1.2 g ungesättigtes Keton XV wurden in 5 ccm Alkohol mit Palladium-Tierkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte langsam und kam nach Aufnahme von 1 Mol. zum Stillstand. Das hydrierte Keton destillierte bei 118—120°/12 mm als farblose Flüssigkeit. Es gab mit Carbonylreagenzien keine Derivate. Die Prüfung auf aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff verlief negativ.

4.173 mg Sbst.: 12.115 mg CO<sub>2</sub>, 4.450 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_{22}O$  (182.17). Ber. C 79.05, H 12.16. Gef. C 79.2, H 11.93.

Mol.-Refr.:  $d_{20}^{20}$  0.8822,  $n_D^{20}$  1.45204.

$C_{12}H_{22}O$ . Ber. M<sub>D</sub> 55.43. Gef. M<sub>D</sub> 55.71.

Wenn man das hydrierte Keton in Alkohol mit viel Natrium reduziert (1.2 g Keton, 10 ccm Alkohol, 1.8 g Natrium), so erhält man den zugehörigen Alkohol, ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>16</sub> 121°. Nimmt man weniger Natrium, so ist die Reduktion nicht vollständig.

0.0760 g Sbst.: Ber. CH<sub>4</sub> 9.15 ccm. Gef. CH<sub>4</sub> 7.83 ccm (Zerewitinoff).

4.460 mg Sbst.: 12.700 mg CO<sub>2</sub>, 5.200 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_{24}O$  (184.19). Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 77.7, H 13.05.

Bei der Oxydation des Ketons  $C_{12}H_{22}O$  mit 4-proz. KMnO<sub>4</sub>-Lösung, die sehr langsam verläuft, entstehen flüchtige und nicht flüchtige Säuren. Unter den flüchtigen Säuren ist Propionsäure als Brom-phenacylester nachgewiesen worden; Schmp. und Mischschmp. 59°.

220. Carl Mannich und Erwin Kniss: Über  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Aldehyde.

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

(Eingegangen am 18. August 1941.)

Einfache  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Aldehyde sind bisher kaum beschrieben worden. Wir haben zwei Vertreter dieser Körperklasse erhalten, indem wir die beiden Enamine I und II, deren Darstellung in der vorangehenden Abhandlung beschrieben ist, mit kalter verd. Schwefelsäure hydrolysiert haben. Unter Abspaltung von Piperidin entstehen dabei zunächst Enole, die sich alsbald in die Aldehyde III bzw. IV umlagern. Das 2-Äthyl-hexen-(3)-al-(1) (III) haben wir genauer untersucht. Der neue Aldehyd destilliert bei 158—161°, es bleibt aber stets ein beträchtlicher Rückstand; im Vakuum ist der Aldehyd fast unzersetzt flüchtig. Mit Natriumbisulfit entsteht schnell eine kristallisierte