

Heinz Reinheckel, Hans Groß, Klaus Haage und Georg Sonnek

## Reaktionen von Alkylaluminium-Verbindungen mit $\alpha$ -Chlor-äthern und $\alpha$ -Chlor-aminen

Aus den Instituten für Fettchemie und Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 27. November 1967)

Alkylaluminium-Verbindungen überführen Methoxychloroessigsäureester (**1**) in  $\alpha$ -Methoxycarbonsäureester (**2**). Piperidinomethylchlorid (**3**) reagiert zu *N*-Alkyl-piperidinen (**4**), Piperidinochloroessigsäure-piperidid (**5**) analog zu  $\alpha$ -Piperidino-carbonsäure-piperididen (**6**).

Alkylaluminium-Verbindungen haben sich in zahlreichen Beispielen zur Übertragung von Alkylresten auf solche Reaktionspartner bewährt, die eine positive Ladung auszubilden imstande oder einer nucleophilen Substitution zugänglich sind. Voraussetzung für einen glatten Reaktionsverlauf ist die Verfügbarkeit eines freien Elektronenpaares zur Adduktbildung mit der aluminium-organischen Lewis-Säure. Bevorzugte Reaktionspartner sind neben stickstoffhaltigen Verbindungen (Nitrile, Isocyanate, Isothiocyanate)<sup>1)</sup> Säurechloride<sup>2)</sup>, Chlorlactone<sup>3)</sup> oder Sulfonsäurechloride<sup>4)</sup>. Im folgenden wird die Übertragung von Alkylgruppen auf  $\alpha$ -Chlor-äther und  $\alpha$ -Chlor-amine beschrieben.

### A. Reaktion mit Methoxychloroessigestern

$\alpha$ -Halogen-äther, z. B. Methoxychloroessigsäure-methylester (**1**), besitzen infolge der Möglichkeit zur Ausbildung einer Carbonium-Oxonium-Struktur ein aktiviertes Chloratom. Anders als bei vielen Verbindungen mit rein kovalent gebundenem Chlor ist dementsprechend eine nucleophile Substitution durch den Alkylrest einer metallorganischen Verbindung möglich<sup>5)</sup>. Bei Umsetzung von **1** mit Grignard-Verbindungen tritt jedoch auch Reaktion mit der Estergruppe ein, wobei trisubstituierte Glykolmonomethyläther entstehen<sup>6)</sup>. Die Reaktion von **1** mit Aluminiumverbindungen der Zu-

<sup>1)</sup> H. Reinheckel und D. Jahnke, Chem. Ber. 97, 2661 (1964); H. Reinheckel, D. Jahnke und G. Kretschmar, ebenda 99, 11 (1966).

<sup>2)</sup> H. Bertsch und H. Reinheckel, Fette, Seifen, Anstrichmittel 64, 881 (1962); H. Reinheckel und K. Haage, Tenside 4, 167 (1967); H. Reinheckel, Z. Chem. 2, 337 (1962); H. Reinheckel, K. Haage und R. Gensike, Angew. Chem. 77, 810 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 785 (1965).

<sup>3)</sup> Veröffentlichung in Vorbereitung.

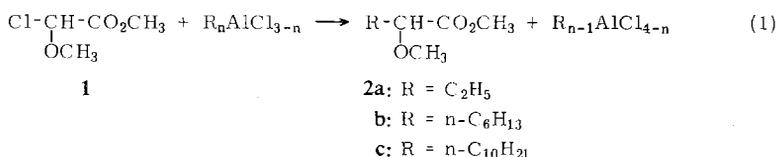
<sup>4)</sup> H. Reinheckel und D. Jahnke, Chem. Ber. 99, 1718 (1966).

<sup>5)</sup> Zusammenfassung: H. Groß und E. Höft, Angew. Chem. 79, 362 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 339 (1967).

<sup>6)</sup> H. Groß und J. Freiberg, Chem. Ber. 99, 3260 (1966).

sammensetzung  $R_nAlCl_{3-n}$  ( $n = 1, 1.5, 2, 3$ ) in Methylenchlorid<sup>2)</sup> verläuft hingegen nur unter Austausch des Chlors, wobei  $\alpha$ -Methoxy-n-alkansäure-methylester entstehen, die frei von Stellungsisomeren sind.

Entsprechend Gl. (1)



wird über das Molverhältnis 1 : 1 hinaus kein Überschuß an Aluminiumverbindung benötigt. Dies steht im Gegensatz zu ähnlichen Reaktionen von Verbindungen mit zusätzlichen Ester- oder Äthergruppierungen, bei denen diese ein weiteres Mol aluminiumorganischer Lewis-Säure zur Komplexbildung benötigen<sup>7)</sup>. Ein größerer Überschuß an Alkylaluminium-Verbindungen wirkt sich sogar negativ auf Ausbeute und Reinheit der Methoxyalkansäure-methylester aus. Tab. 1 zeigt am Beispiel der Reaktion von **1** mit Äthylaluminium-Verbindungen die Ergebnisse bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Tab. 1. Umsetzungen von Äthylaluminium-Verbindungen mit **1** zu  $\alpha$ -Methoxy-buttersäure-methylester (**2a**)

Reaktionspartner (in der Reihenfolge der Zusammengabe)	Mol- verh.	Rkt.- Zeit (Std.n.)	Rkt.- Temp.	Ausb. an <b>2a</b> (%)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al + <b>1</b>	1 : 1	2	42°	77
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al + <b>1</b>	1 : 1	3	5°	71
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl + <b>1</b>	1 : 1	2	42°	77
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl + <b>1</b>	2 : 1	4	0°	46
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> AlCl <sub>1.5</sub> + <b>1</b>	2 : 1	3	5°	63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub> + <b>1</b>	1 : 1	2	42°	76
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub> + <b>1</b>	2 : 1	3	42°	71
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub> + <b>1</b>	1 : 1	2	0°	46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub> + <b>1</b>	2 : 1	2	0°	34
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub> + <b>1</b>	3 : 1	2	0°	25
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub> + <b>1</b> + AlCl <sub>3</sub>	1 : 1 : 1	2	42°	15

Bei tieferen Temperaturen (0 bis +5°) sind die Ausbeuten, anders als bei der Reaktion mit Säurechloriden<sup>2)</sup>, in der Reihenfolge R<sub>3</sub>Al > R<sub>2</sub>AlCl > RAlCl<sub>2</sub> geringer. Dies und die negative Wirkung eines Überschusses an Aluminiumalkyl deuten darauf hin, daß einerseits Lewis-Säuren mit zunehmender Stärke den normalen Reaktionsablauf stören. Zusätzlich als Komplexbildner zugegebenes Aluminiumchlorid (stärkste Lewis-Säure dieses Verbindungstyps) erniedrigt z. B. die Ausbeute an **2a** auf ca.

<sup>7)</sup> Offensichtlich ist hier nach der Reaktion das Aluminiumatom mit beiden Donatorgruppen chelatartig in Wechselwirkung (5-bindiges Aluminium in Komplexen).

15%. Andererseits ist erkennbar, daß die Ausbeuten an **2a** um so besser sind, je höher die Nucleophilie des Alkyls der verwendeten Aluminiumverbindung ist.

Mit höheren Alkylaluminium-Verbindungen verläuft die Alkylierung von **1** mit geringeren Ausbeuten (Tab. 2).

Tab. 2. Umsetzungen von n-Alkylaluminium-Verbindungen mit **1** zu den  $\alpha$ -Methoxyalkansäure-methylestern **2b** bzw. **2c**

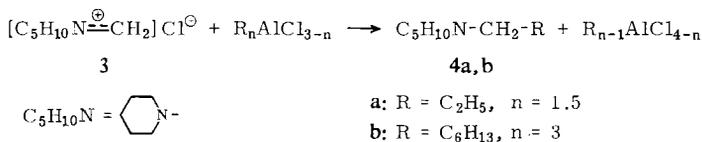
Reaktionspartner (in der Reihenfolge der Zusammengabe)	Mol- verh.	Rkt.- Zeit (Std.n.)	Rkt.- Temp.	Ausb. an <b>2b</b> bzw. <b>2c</b> (%)
$(C_6H_{13})_3Al + 1$	1:1	2	42°	54 <b>2b</b>
$C_6H_{13}AlCl_2 + 1$	1:1	2	42°	42 <b>2b</b>
$C_6H_{13}AlCl_2 + 1$	2:1	2	42°	37 <b>2b</b>
$AlCl_3 + 1 + (C_6H_{13})_3Al$	4:2:1	3	10°	14 <b>2b</b>
$C_{10}H_{21}AlCl_2 + 1$	2:1	2	42°	58 <b>2c</b>
$AlCl_3 + 1 + C_{10}H_{21}AlCl_2$	1:1:1	3	42°	0 <b>2c</b>

Die günstigsten Bedingungen für die Alkylierung von **1** mit Alkylaluminium-Verbindungen liegen bei einem Molverhältnis von 1:1 bis 1:2. Im Interesse einer möglichst weitgehenden Ausnutzung der Alkylgruppen wird man zweckmäßigerweise Dialkylaluminiumchlorid oder Alkylaluminiumdichlorid einsetzen. Die bei anderen aluminium-organischen Alkylierungsreaktionen vorteilhafte gemeinsame Verwendung von Trialkylaluminium und Aluminiumchlorid, die dort zu vollständigem Umsatz der Alkylgruppen führt, ist hier nicht möglich<sup>2)</sup>.

## B. Reaktion mit $\alpha$ -Chlor-aminen

Während  $\alpha$ -Chlor-äther mit nucleophilen Reagentien unter  $\alpha$ -Alkoxyalkylierung reagieren, erhält man sinngemäß aus den in Carbonium-Imoniumsalz-Form vorliegenden  $\alpha$ -Halogen-aminen die entsprechenden Aminoalkylierungsprodukte<sup>8)</sup>. Zur Umsetzung mit Alkylaluminium-Verbindungen gelangen Piperidinomethylchlorid (**3**)<sup>8)</sup> und Piperidinochloressigsäure-piperidid (**5**)<sup>9)</sup>.

Beim Vermischen von **3** mit Äthylaluminiumsesquichlorid bzw. Tri-n-hexylaluminium in Methylenchlorid bei  $-20^\circ$  und Erwärmen der Lösung auf  $40^\circ$  entstehen in



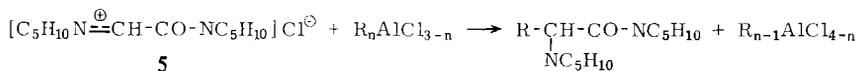
<sup>8)</sup> H. Böhme, E. Mundlos, W. Lehnert und O. E. Herboth, Chem. Ber. **90**, 2008 (1957); H. Böhme, E. Mundlos und G. Keitzer, ebenda **91**, 656 (1958); H. Böhme und K. Hartke, ebenda **93**, 1310 (1960); H. Böhme, L. Koch und H. Köhler, ebenda **95**, 1849 (1962); H. Böhme und A. Müller, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **101**, 615 (1962), C. A. **59**, 597f (1963).

<sup>9)</sup> H. Groß, J. Gloede und J. Freiberg, Liebigs Ann. Chem. **702**, 68 (1967).

guten Ausbeuten *N*-*n*-Propyl-piperidin (**4a**) und *N*-*n*-Heptyl-piperidin (**4b**). Das Reaktionsprodukt wird als freie Base oder als Oxalat isoliert (Tab. 5).

Die Reaktion zwischen dem Hydrochlorid von 1-Piperidino-cyclohexen-(1) und Äthylaluminiumsesquichlorid läuft nicht in der gleichen Richtung ab; 1-Piperidino-1-äthyl-cyclohexan konnte nicht erhalten werden.

**5** ergibt analog mit den entsprechenden Alkylaluminium-Verbindungen in unterschiedlichen Ausbeuten die  $\alpha$ -Piperidino-alkansäure-piperidide **6a** – **e**.



	R	n
<b>6a</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5
<b>b</b>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	3
<b>c</b>	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3
<b>d</b>	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	3
<b>e</b>	<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	3

Trialkylaluminium-Verbindungen führen dabei zu mittleren bis guten Ausbeuten, während mit Alkylaluminiumdichloriden bis Kettenlänge C<sub>6</sub> geringere Ausbeuten und ab C<sub>8</sub> nur noch Spuren erhalten werden (Tab. 3). Auch hier reagieren die Trialkyl-Verbindungen (d. h. die schwächeren Lewis-Säuren bzw. die stärker nucleophilen Aluminiumverbindungen) besser.

Diese Tatsache deutet sich bereits bei **1** an, nur ist bei **5** die negative Wirkung der stärkeren Lewis-Säure Alkylaluminiumdichlorid ausgeprägter. Das erklärt sich offensichtlich durch die stärkere Donatorwirkung der Piperidinogruppe. Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen werden bei der Reaktion mit Trihexylaluminium Zeit und Temperatur während des Nachrührens sowie das Molverhältnis verändert. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

In Methylenechlorid führen eine Zugabetemperatur von  $-20^{\circ}$ , einstündiges Nachrühren bei  $-20^{\circ}$  und eine Stunde Kochen unter Rückfluß zu den höchsten Ausbeuten. Ohne anschließendes Erwärmen erhöht sich die Ausbeute auch dann nicht, wenn die Nachrührzeit bei  $-20$  oder  $0^{\circ}$  verlängert wird. Vereinigung der Reaktionspartner bei Raumtemperatur führt zu gefärbten Produkten mit niedrigen Ausbeuten. Die Veränderung des Molverhältnisses **5**: Al-Verb. von 1 : 2 auf 1 : 1 beeinflusst nur unwesentlich die Ausbeuten. Das schließt für **5** wie für **1** aus, daß bei dieser Reaktion ein zusätzliches Mol zur Donator-Akzeptor-Komplexbildung benötigt wird.

Während tert. Amine vom Typ **4** auch aus Imoniumsalzen **3** und Grignard-Verbindungen glatt zugänglich sind<sup>8)</sup>, reagieren Grignard-Verbindungen mit Imoniumsalzen vom Typ **5** unübersichtlich<sup>10)</sup>. Dagegen erlaubt die Umsetzung von **5** mit Alkylaluminium-Verbindungen eine glatte und isomerenfreie Synthese von  $\alpha$ -Dialkyl-amino-alkansäure-Derivaten.

<sup>10)</sup> H. Groß und J. Freiberg, unveröffentlichte Versuche.

Tab. 3. Umsetzung von **5** mit Alkylaluminium-Verbindungen in Methylenchlorid unter verschiedenen Bedingungen

Alkylaluminium- Verbindung	Mol- verh. 5: Al-Verb.	Temp. b. d. Zugabe *)	Reaktionsbedingungen Nachrühren (Stdn.)	(Temp.)	$\alpha$ -Piperidino- alkansäure- piperidid	Ausb. (%)
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	1:1	-20°	1	42°	<b>6b</b>	76
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	1:2	-20°	1	42°	<b>6b</b>	81
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	1:2	-20°	5	0°	<b>6b</b>	51
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	1:1	+25°	2.5	25°	<b>6b</b>	54
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	1:2	+25°	5	25°	<b>6b</b>	51
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	1:0.5	-20°	1	42°	<b>6b</b>	51
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> AlCl <sub>1.5</sub>	1:2	-20°	1	42°	<b>6a</b>	98
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> )AlCl <sub>2</sub>	1:2	-20°	1	42°	<b>6b</b>	55
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	1:2	-20°	1	42°	<b>6b</b>	81
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )AlCl <sub>2</sub>	1:2	-20°	1	42°	<b>6c</b>	Spuren
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> Al	1:2	-20°	1	42°	<b>6c</b>	68

\*) Nach der Zusammengabe der Reaktionspartner wurde die Mischung bei dieser Temperatur noch 1 Stde. gerührt.

Für die unter Leitung von Herrn Dr. F. Falk ausgeführten Elementaranalysen und gaschromatographischen Untersuchungen sowie für die von Herrn Dr. G. Kretschmar aufgenommenen IR-Spektren möchten wir auch an dieser Stelle danken.

## Beschreibung der Versuche

### $\alpha$ -Methoxy-alkansäure-methylester

Alle Umsetzungen wurden in Methylenchlorid als Lösungsmittel unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Man gab *Methoxychloroessigsäure-methylester* (**1**)<sup>6</sup> bei -5 bis -3° unter kräftigem Rühren zu einer Lösung der *Alkylaluminium-Verbindung* (30 ccm Methylenchlorid/100 mMol). Anschließend wurde auf +42° erwärmt und 2-3 Std. im Sieden gehalten. Nach Abkühlen wurde mit gekühlter (-20 bis -10°) verd. Schwefelsäure (15 bis 20proz.) hydrolysiert. Die meisten Ansätze umfaßten Mengen von 20 bis 40 mMol **1** und 5 ccm Methylenchlorid, für größere Ansätze, die eine Fraktionierung der gewonnenen *Methoxyalkansäure-methylester* erlaubten, kamen 80 mMol in 15 ccm Methylenchlorid zur Anwendung (s. Tab. 1, 2 und 4).

Die gaschromatographische Analyse von **2a** und **2b** erfolgte an Reoplex 400 bei 130 bis 150° mit Wasserstoff als Trägergas. Die Vergleichssubstanzen wurden aus  $\alpha$ -Brom-butter- bzw. -octansäure durch Umsetzung mit Natriummethylat und anschließende Veresterung mit Methanol gewonnen:

**2a**: Sdp.<sub>760</sub> 141°,  $n_D^{20}$  1.4052. **2b**: Sdp.<sub>2</sub> 97°,  $n_D^{20}$  1.4245.

### *N-n*-Alkyl-piperidine **4**

Zu 3.1 g (23 mMol) *Piperidinomethylchlorid* (**3**) (aus 12 g = 65 mMol Dipiperidinomethan und 10.6 g = 89 mMol SOCl<sub>2</sub> in Äther) in 200 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei -20 bis -28° unter Rühren 50 mMol *Alkylaluminium-Verbindung* in 40 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre getropft. Anschließend wurde 1 Stde. bei -20° nachgerührt, in 30 Min. auf Raumtemp. erwärmt und 1 Stde. unter schwachem Rückfluß gekocht. Danach wurde bei ca. -10° durch

Tab. 4. Umsetzungsbeispiele von **1** mit Alkylaluminium-Verbindungen zu  $\alpha$ -Methoxy-alkansäuremethylestern

Alkylaluminium- Verbindung	<b>1</b> g (mMol)	-methylester g (mMol)	Roh- ausb. g (%)	Haupt- frakt. Sdp./Torr (Lit.)	$n_D^{20}$ (Lit.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
							C	H	
$C_2H_5AlCl_2$	23.0 (181)	11.1 (80)	$\alpha$ -Methoxy- buttersäure- ( <b>2a</b> )	8.3 (77)	144°/760 (145°/767 <sup>11)</sup> )	1.4061 (1.4033 <sup>10)</sup> )	$C_6H_{12}O_3$ (132.2)	Ber. 54.51 Gef. 54.29	9.15 8.75
$(C_2H_5)_3Al$	2.7 (24)	3.0 (22)	<b>2a</b>	2.5 (86)	—	—	—	Ber. — Gef. —	—
$C_6H_{13}AlCl_2$	29.9 (163)	11.1 (80)	$\alpha$ -Methoxy- octansäure- ( <b>2b</b> )	6.7 (44)	98°/8	1.4248	$C_{10}H_{20}O_3$ (188.3)	Ber. 63.80 Gef. 64.05	10.71 10.87
$C_{10}H_{21}AlCl_2$	31.2 (130)	8.4 (60)	$\alpha$ -Methoxy- dodecansäure- ( <b>2c</b> )	11.9 (81)	153°/10 (124°/2 <sup>12)</sup> )	1.4372	$C_{14}H_{28}O_3$ (244.4)	Ber. 68.81 Gef. 68.66	11.55 11.35

Zutropfen von 45 ccm 5proz. Natronlauge hydrolysiert. Abtrennung der wäbr. Phase, Extraktion mit Äther, Vereinigung und Trocknen der organischen Phasen gaben schließlich das *N-n-Alkyl-piperidin*. Eine Isolierung des Amins als Oxalat ist auch möglich. Ausb. und physikalische Daten s. Tab. 5.

Tab. 5. Umsetzung von Piperidinomethylchlorid (**3**) mit Alkylaluminium-Verbindungen bei  $-20^\circ$  im Molverhältnis 1 : 2.1 zu  $R-CH_2-NC_5H_{10}$  (**4**)

Alkylaluminium- Verbindung	-piperidin	Ausb. (%)	Sdp./Torr Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
$(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$	<i>N</i> -Propyl- ( <b>4a</b> )	62.8	152.5 – 154°/760	$C_8H_{17}N$ (127.2)	Ber. 75.53 Gef. 75.52	13.46 13.77	11.01 10.82
$(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$	<b>4a</b> , Oxalat	83.2	158 – 160°	$C_8H_{19}N]C_2O_4$ (217.3)	Ber. 55.27 Gef. 55.40	8.82 8.92	6.45 6.04
$(C_6H_{13})_3Al$	<i>N</i> -Heptyl- ( <b>4b</b> ), Oxalat	97.7	119 – 122°	$C_{12}H_{27}N]C_2O_4$ (273.4)	Ber. 61.50 Gef. 61.40	9.95 10.03	5.12 5.18

#### $\alpha$ -Piperidino-alkansäure-piperidide **6**

Zu 3.75 g (15 mMol) *Piperidinochloressigsäure-piperidid* (**5**) (aus 4.5 g = 15 mMol Dipiperidinoessigsäure-piperidid und 2.45 g = 20 mMol  $SOCl_2$  in Äther) in 30 ccm  $CH_2Cl_2$  (250-ccm-Vierhalskolben) wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 32 mMol *Alkylaluminium-Verbindung* in 30 ccm  $CH_2Cl_2$  bei  $-20^\circ$  langsam unter Rühren getropft (45 Min.). Danach wurde noch 1 Stde. bei  $-20^\circ$  gerührt, langsam auf Raumtemp. erwärmt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf  $-10^\circ$  wurde mit 50 ccm 5proz. Natronlauge hydrolysiert, wobei sämtliches  $Al(OH)_3$  in Lösung ging. Aufarbeitung analog vorstehendem Beispiel führte zu den *Piperididen*, die meist als Oxalate isoliert wurden. Die Umkristallisation erfolgte aus den in Tab. 6 angegebenen Lösungsmittelgemischen. Die Alkylaluminium-Verbindungen wurden nach den früher beschriebenen Methoden hergestellt<sup>2, 13)</sup>.

11) E. J. Salmi, Ann. Acad. Sci. fennicae (A) **48**, 15 (1937), C. 1939 II, 3040.

12) G. Darzens und A. Lévy, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **196**, 186 (1933).

13) H. Reinheckel und K. Haage, J. prakt. Chem. **33**, 70 (1966).

Tab. 6. Umsetzung von Piperidinochloressigsäure-piperidid (5) mit Alkylaluminium-Verbindungen im Molverhältnis 1 : 2.1 zu 6a–e

Alkylaluminium- Verbindung	-piperidid	Ausb. %	Schmp. (krist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> AlCl <sub>1.5</sub>	$\alpha$ -Piperidino- buttersäure- (6a)	98	61.5–62.0° (Aceton/H <sub>2</sub> O)	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O (238.4)	Ber. 70.53 Gef. 70.15	11.00 11.23	11.75 11.72
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1.5</sub> AlCl <sub>1.5</sub>	6a, Oxalat	98	156.5–157.2° (Aceton/Äther)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O]C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (328.4)	Ber. 58.52 Gef. 58.30	8.59 8.66	8.53 8.48
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Al	$\alpha$ -Piperidino- octansäure- (6b), Oxalat	81	118.5–119.5° (Aceton)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O]C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (384.5)	Ber. 62.49 Gef. 62.00	9.44 9.70	7.29 6.82
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> Al	$\alpha$ -Piperidino- decansäure- (6c), Oxalat	68	101.5–102.5° (Aceton)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O]C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (412.6)	Ber. 64.12 Gef. 64.44	9.77 9.80	6.79 7.15
(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub> Al	$\alpha$ -Piperidino- dodecansäure- (6d), Oxalat	42	117–118.5° (Aceton)	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O]C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (440.6)	Ber. 65.42 Gef. 65.75	10.07 10.25	6.36 6.23
(C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>3</sub> Al	$\alpha$ -Piperidino- tetradecansäure- (6e), Oxalat	60	101.5–102.5° (Aceton)	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O]C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (468.7)	Ber. 66.62 Gef. 66.78	10.33 10.56	5.98 6.07
(C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>3</sub> Al	6e	60	viskose Flüssigkeit	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O (378.7)	Ber. 76.11 Gef. 76.24	12.25 12.35	7.40 7.64

[519/67]