

Mitteilung aus dem Institut für Hygiene und Schule für Volksgesundheit  
in Zagreb, Jugoslawien

## Über die Einwirkung von Ammoniak auf einige 3-substituierte 1,5-Dibrompentane

Von Miho Piantanida

(Eingegangen am 7. Juni 1939)

Aus den Arbeiten v. Brauns<sup>1)</sup> wissen wir, daß bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf 1,5-Dibrompentan vorwiegend Bis-piperidinium-spiran-bromid neben etwas Piperidin und Spuren von Cadaverin entsteht. Die cyclische Reaktion wird durch höhere Temperatur begünstigt.

Ein entsprechender cyclischer Reaktionsgang ist auch bei der Einwirkung von primären Aminen auf 1,5-Dibrompentan bekannt<sup>2)</sup>.

Die aus stereochemischen Gründen beabsichtigte Darstellung von Bis-piperidinium-spiran-Salzen vom Typus VII führte mich zum Studium der Reaktion zwischen Ammoniak und gewissen 3-substituierten 1,5-Dibrompentanen. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf 3-substituierte 1,5-Dibrompentan-Derivate bei 130—140° entstehen etwa in gleichen Mengen Piperidinderivate (VI) und Bis-piperidinium-spiran-Bromide (VII).

Ähnlich den von Mills und Warren<sup>3)</sup> dargestellten in 4-Stellungen verschieden substituierten Bis-piperidinium-spiran-Verbindungen sind die neu bereiteten in 4-Stellungen gleich

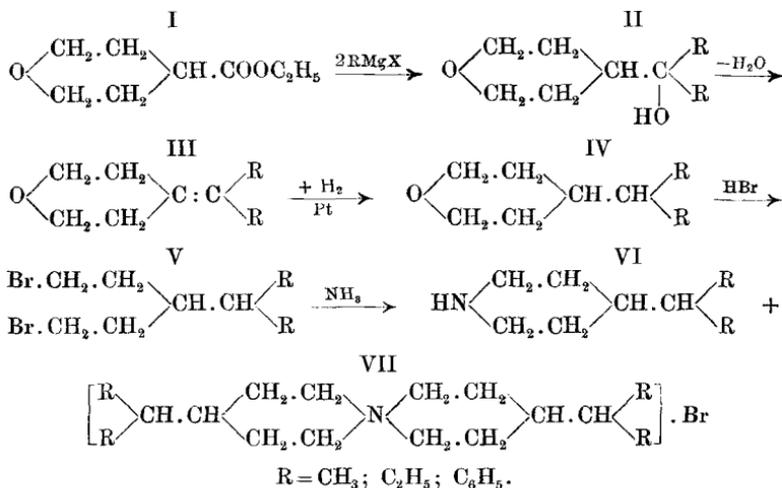
<sup>1)</sup> v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 939 (1937).

<sup>2)</sup> v. Braun, ebenda **37**, 3212 (1904); **40**, 2936 (1907); **41**, 2156 (1908); **42**, 2048 (1909); Müller u. Beschke, ebenda **39**, 4348 (1906); Scholtz u. Wassermann, ebenda **40**, 852 (1907).

<sup>3)</sup> Mills u. Warren, J. chem. Soc. London **27**, 2507 (1925).

substituierten Bis-piperidinium-spiran-Bromide (VII), bei der Annahme einer tetraedrischen Raumanordnung der Stickstoffvalenzen, räumlich asymmetrisch. Die besonders günstigen Löslichkeitsverhältnisse der 4-(Diäthyl-methyl)-bis-piperidinium-spiran-Salze lassen die Annahme zu, daß eine erfolgreiche Spaltung des Razemates zu erwarten wäre. Darüber werde ich in einer weiteren Mitteilung berichten.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der bisher unbekanntenen 3-substituierten 1,5-Dibrompentan-Derivate diente Tetrahydro- $\gamma$ -pyran-monocarbonsäure-diäthyl-ester (I)<sup>1)</sup>. Dieser wurde mit Methyl-magnesium-bromid, Äthyl-magnesium-jodid und Phenyl-magnesium-bromid umgesetzt<sup>2)</sup>. Die erhaltenen tertiären Dialkyl- bzw. Diaryl-tetrahydro- $\gamma$ -pyranil-carbinolen (II) wurden durch Wasserabspaltung in die entsprechenden ungesättigten Tetrahydropyran-Derivate (III) umgesetzt und diese dann der katalytischen Hydrierung unterworfen. Durch Öffnung des Tetrahydro-pyran-Ringes in den so erhaltenen gesättigten Tetrahydro-pyran-Derivaten (IV) mit rauchender Bromwasserstoffsäure wurden die nötigen 3-(Dialkyl-methyl)- bzw. 3-(Diaryl-methyl)-1,5-dibrompentane (V) dargestellt.



<sup>1)</sup> Gibson u. Johnson, J. chem. Soc. London 1930, 2525.

<sup>2)</sup> Prelog, Cerkovnikov u. Heimbach, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 10, 399 (1938).

## Versuche

### 4-(Diäthyl-methyl)-tetrahydro-pyran

11,2 g 4-(Diäthyl-methylen)-tetrahydro-pyran<sup>1)</sup> wurden in alkoholischer Lösung mit 0,06 g Platinoxid nach Adams-Shriner<sup>2)</sup> katalytisch hydriert. Wasserhelles Öl von starkem Geruch, Sdp. 197—198°.

### 4-(Diphenyl-methyl)-tetrahydro-pyran

5,7 g 4-(Diphenyl-methylen)-tetrahydro-pyran<sup>1)</sup> in 100 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 0,1 g Platinoxid nach Adams-Shriner<sup>2)</sup> katalytisch hydriert. Die Eisessiglösung wurde sodann auf 25 ccm eingengt und der Krystallisation überlassen. Nach mehrmaliger fraktionierter Krystallisation wurden 2,0 g eines in viereckigen Tafeln krystallisierenden Produktes isoliert. Schmp. 138°.

44,210 mg Subst.: 139,5 mg CO<sub>2</sub>, 31,7 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O (252) Ber. C 85,71 H 7,94 Gef. C 86,00 H 7,98

Aus den Mutterlaugen wurde noch eine Substanz isoliert, die in sechseckigen Täfelchen vom Schmp. 107° krystallisierte.

### 3-(Isopropyl)-1,5-dibrom-pentan

2 g 4-(Isopropyl)-tetrahydro-pyran<sup>1)</sup> wurden 6 Stunden mit 40 g 70%-iger Bromwasserstoffsäure auf 100—110° im zugeschmolzenen Rohre erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. V. fraktioniert. Es destillierte bei 128—130° und 10 mm Druck ein wasserhelles Öl von durchdringendem Geruch. Ausbeute 3,2 g (83% d. Th.).

10,940 mg Subst.: 15,092 mg AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (271,8) Ber. Br 58,75 Gef. Br 58,72

### 3-(Diäthyl-methyl)-1,5-dibrom-pentan

5 g 4-(Diäthyl-methyl)-tetrahydro-pyran wurden 7 Stunden mit 64 g 70%-iger Bromwasserstoffsäure auf 100—110° im

<sup>1)</sup> Prelog, Cerkovnikov u. Heimbach, a. a. O.

<sup>2)</sup> Adams u. Shriner, Org. Syntheses Coll. 1, 452.

zugeschmolzenen Rohre erwärmt. Die Reinigung der Substanz erfolgte in derselben Weise wie beim vorstehenden Präparat. Ausbeute 6,2 g (78% d. Th.) eines wasserhellen Öls von durchdringendem Geruch. Sdp.<sub>23mm</sub> 178—180°, Sdp.<sub>18mm</sub> 157—159°.

0,1016 g Subst.: 0,1268 g AgBr.

$C_{10}H_{20}Br_2$  (299,8) Ber. Br 53,26 Gef. Br 53,11

### 3-(Diphenyl-methyl)-1,5-dibrompentan

2 g 4-(Diphenyl-methyl)-tetrahydropyran Schmp. 138° wurden 7 Stunden mit 32 g 70%-iger Bromwasserstoffsäure auf 100—110° im zugeschmolzenen Rohre erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel i. V. abgedampft. Der glasige Rückstand verwandelte sich nach einigen Tagen in eine krystallinische Masse, die aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde. Ausbeute 2,2 g (70% d. Th.), Schmp. 82°.

59,41 mg Subst.: 56,60 mg AgBr.

$C_{18}H_{20}Br_2$  (395,8) Ber. Br 40,35 Gef. Br 40,45

### 4-(Isopropyl)-piperidin

2,5 g 3-(Isopropyl)-1,5-dibrompentan wurden mit 25 ccm 20%-igem methylalkoholischen Ammoniak 4 Stunden im Bombenrohre auf 130—140° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand mit 50%-iger Kalilauge alkalisiert. Die ausgeschiedene ölige Base wurde in Äther aufgenommen und i. V. destilliert. Sdp.<sub>10mm</sub> 62—64°. Ausbeute 0,3 g (26% d. Th.).

7,282 mg Subst.: 0,737 ccm  $N_2$  (27°, 751 mm).

$C_8H_{17}N$  (127) Ber. N 11,01 Gef. N 11,36

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, Schmp. 154°.

4,418 mg Subst.: 6,08 ccm  $N_2$  (25°, 751 mm).

$C_{14}H_{20}O_7N_4$  (356) Ber. N 15,73 Gef. N 15,69

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe Blättchen, die sich bei 180° zersetzen.

13,69 mg Subst.: 4,018 mg Pt.

$C_{16}H_{36}N_4Cl_6Pt$  (664) Ber. Pt 29,40 Gef. Pt 29,32

In der Lauge verblieb ein käsiger Niederschlag, der folgendermaßen weiter verarbeitet wurde.

#### 4,4'-Di-(isopropyl)-bis-piperidinium-spiran-bromid

Der käsige Rückstand wurde am Glasfilter von der Lauge befreit, in Alkohol aufgenommen und aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Blättchen, die sich bei etwa 280° zersetzen, leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Ausbeute 0,5 g (23% d. Th.).

10,265 mg Subst.: 0,391 ccm N<sub>2</sub> (25°, 751 mm). — 4,386 mg Subst.: 2,596 mg AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>NBr (317,9) Ber. N 4,40 Br 25,11 Gef. N 4,32 Br 25,19

#### 4-(Diäthyl-methyl)-piperidin

6 g 3-(Diäthyl-methyl)-1,5-dibrompentan wurden mit 40 ccm 20%-igem methylalkoholischem Ammoniak 4 Stunden im Bombenrohre auf 130—140° erhitzt und weiter wie oben verarbeitet. Rohausbeute 0,9 g (29% d. Th.) eines Öls, Sdp.<sub>2mm</sub> 71°.

4,893 mg Subst.: 0,374 ccm N<sub>2</sub> (24°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N (155) Ber. N 9,02 Gef. N 8,76

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, Schmp. 150,5°.

5,084 mg Subst.: 0,643 ccm N<sub>2</sub> (25°, 751 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (384) Ber. N 14,57 Gef. N 14,32

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe Blättchen, die sich bei etwa 180° zersetzen.

35,836 mg Subst.: 9,760 mg Pt.

C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt (720) Ber. Pt 27,09 Gef. Pt 27,23

#### 4,4'-Di-(diäthyl-methyl)-bis-piperidinium-spiran-bromid

Der Rückstand wurde wie oben von der Kalilauge getrennt und aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße, seidenglänzende Blättchen, die sich bei etwa 300° zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Ausbeute 1,2 g (32% d. Th.).

52,360 mg Subst.: 122,8 mg CO<sub>2</sub>, 51,1 mg H<sub>2</sub>O. — 11,086 mg Subst.: 0,361 ccm N<sub>2</sub> (21°, 748,5 mm). — 4,150 mg Subst.: 2,098 mg AgBr.

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>NBr (373,9) Ber. C 64,15 H 10,76 N 3,74 Br 21,34  
Gef. „ 63,97 „ 10,84 „ 3,73 „ 21,51

## 4-(Diphenyl-methyl)-piperidin

2,2 g 3-(Diphenyl-methyl)-1,5-dibrompentan wurden mit 15 ccm 20%<sub>0</sub>-igem methylalkoholischem Ammoniak 5 Stunden im Bombenrohre auf 130—140° erhitzt und weiter wie oben verarbeitet. Die in Äther gelöste Base wurde mit etwas Knochenkohle gereinigt und aus Petroläther umkrystallisiert. Rohausbeute 0,5 g (36%<sub>0</sub> d. Th.) weißer Krystalle vom Schmp. 99°.

5,517 mg Subst.: 0,268 ccm N<sub>2</sub> (25°, 747,5 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N (251) Ber. N 5,57 Gef. N 5,38

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die sich bei 130° zersetzen.

5,229 mg Subst.: 0,526 ccm N<sub>2</sub> (25°, 751 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (480) Ber. N 11,66 Gef. N 11,38

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe Blättchen, welche schwer löslich in sämtlichen Lösungsmitteln sind.

4,4'-(Diphenyl-methyl)-bis-piperidinium-  
spiran-bromid

Der Rückstand wurde wie oben von der Kalilauge getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle, die sich über 300° zersetzen. Schwer löslich in Alkohol und in Wasser. Ausbeute 0,6 g (38%<sub>0</sub> d. Th.).

48,262 mg Subst.: 134,3 mg CO<sub>2</sub>, 30,7 mg H<sub>2</sub>O. — 10,208 mg Subst.: 0,218 ccm N<sub>2</sub> (25°, 754,5 mm). — 4,195 mg Subst.: 1,402 mg AgBr.

C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> NBr (565,9)	Ber. C 76,31	H 7,12	N 2,47	Br 14,12
	Gef. „ 75,92	„ 7,06	„ 2,41	„ 14,22