

## Die Umsetzung von 1-Methylcyclopentanol-1 und Cyclohexanol mit Natriumazid (SCHMIDT-Reaktion)

VON KLAUS DIETZSCH

### Inhaltsübersicht

Bei der Umsetzung von Cyclohexanol oder 1-Methylcyclopentanol-1 mit Natriumazid und Schwefelsäure bilden sich mehrere flüchtige basische Produkte, die mit Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5 papierchromatographisch gut trennbar und mit Ninhydrin anfärbbar sind. Hierbei zeigt sich, daß sowohl aus Cyclohexanol (bzw. Cyclohexen) wie auch aus 1-Methylcyclopentanol-1 eine wasserdampfflüchtige Verbindung gebildet wird, die mit Ninhydrin schön gelb anfärbbar ist und im  $R_f$ -Wert in beiden Fällen übereinstimmt. Die Untersuchungen ergaben, daß es sich um die gleiche Verbindung der Formel  $C_6H_{11}N$ , einer einfach ungesättigten Base handelt. Diese basische Verbindung, die in etwa 12proz. Ausbeute bei der Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte von Natriumazid mit Cyclohexanol oder mit 1-Methylcyclopentanol-1 isoliert werden konnte, wurde als 2-Methylpiperidein identifiziert. Bei Cyclohexanol bildet sich neben Ammoniak und weiteren im System Butanol-Eisessig-Wasser trennbaren Produkten<sup>1)</sup> in größerer Menge eine plastische Masse, während beim 1-Methylcyclopentanol-1 neben Ammoniak und Methylamin ein höhersiedendes Gemisch einbasischer Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung  $C_{12}H_{21}N$ , das im Papierchromatogramm vergleichsweise beim  $R_f$ -Wert des n-Hexylamins liegt und mit Ninhydrin bräunlichgelb anfärbbar ist, in etwa 12proz. Ausbeute isoliert werden konnte. Im Verteilungssystem 2-Äthylhexanol-Ameisensäure-Wasser 4:1:5 gelang es, dieses Basengemisch papierchromatographisch in zwei mit Ninhydrin gelb bzw. gelbbraun anfärbbare Haupt- und eine violett anfärbbare Nebenkomponente aufzutrennen, die vergleichsweise alle im  $R_f$ -Wert beim n-Hexylamin liegen.

---

### Einleitung

Die SCHMIDT-Reaktion<sup>2) 3)</sup> alicyclischer Alkohole wurde bereits früher bearbeitet<sup>4) 5) 6) 1)</sup>. Von BOYER und CANTER<sup>4)</sup> wurde für die Umsetzung von

---

1) K. DIETZSCH, J. prakt. Chem. (4) **20**, 202 (1963).

2) H. WOLF, Org. Reactions III, 307 (1946).

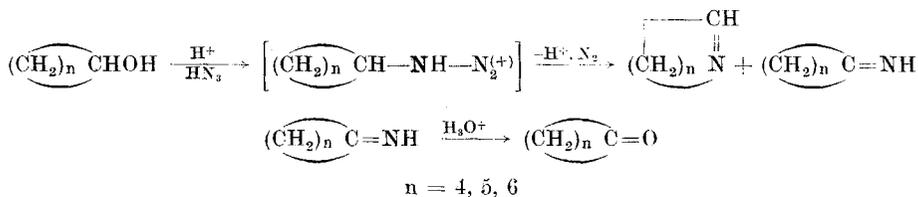
3) V. FRANZEN u. K. KRAUCH, Chemiker-Zeitung, **79**, 738 (1955).

4) J. H. BOYER u. F. C. CANTER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3287 (1955).

5) K. F. SCHMIDT u. W. KLAVEHN, DRP 583565.

6) Y. YUKAWA u. K. TANAKA, Mem. Inst. sci. ind. Res., Osaka, Univ. **14**, 199 (1957).

$\text{HN}_3$  mit alicyclischen Alkoholen folgendes Reaktionsschema formuliert:



Für 1-Methylcyclopentanol-1 ergibt sich daraus die Bildung von 2-Methylpiperidin, das bei den Untersuchungen in etwa 12proz. Ausbeute auch isoliert werden konnte und in den Daten mit dem von A. LIPP<sup>7)</sup> und O. ČERVINKA<sup>8)</sup> bereits früher synthetisierten identisch ist.

A. LIPP hatte das 2-Methylpiperidin durch Einwirkung von Ammoniak auf  $\omega$ -Brombutylmethylketon und O. ČERVINKA ausgehend vom Cyclopentanoxim über das Piperidon-2 und das O-Methylvalerolactim mittels Methylmagnesiumjodid synthetisiert. Noch früher war die Darstellung eines  $\alpha$ -Methylpiperidins von A. LADENBURG<sup>9)</sup> durch Umsetzung von  $\alpha$ -Pipercolinchlorhydrat mit Brom und Natron beschrieben worden. Die Umsetzung von Cyclohexanol mit  $\text{HN}_3$  wurde vor einiger Zeit bereits von BOYER und CANTER<sup>4)</sup> untersucht. Sie konnten dabei neben geringen Mengen Cyclohexanon (7,9%) unter den gewählten Versuchsbedingungen nur eine gummiartige, nicht näher untersuchte Masse isolieren. Bei eigenen Untersuchungen<sup>1)</sup> wurde gefunden, daß bei der SCHMIDT-Reaktion aus Cyclohexanol außer einer plastischen Masse einige mit Wasserdampf flüchtige basische Verbindungen gebildet werden, wobei eine dieser Verbindungen, die mit Ninhydrin gelb anfärbbar ist, isoliert und als 2-Methylpiperidin, das gleiche Produkt, welches bei der Umsetzung von 1-Methylcyclopentanol-1 gebildet wird, erkannt wurde. Nach dem obigen Reaktionsschema wäre die Bildung von  $\Delta^1$ -Azacyclohepten, das von K. HASSE und H. MAISACK<sup>10)</sup> bei der enzymatischen Oxydation von Hexamethylenimin in Form des 2,3-Pentamethylen-1,2-dihydrochinazoliumpikrats isoliert werden konnte, zu erwarten. Der Nachweis des 2-Methylpiperidins bei der Umsetzung von Cyclohexanol bzw. Cyclohexen mit Natriumazid deutet auf eine entsprechende Umlagerung unter den angewandten Versuchsbedingungen hin. Umlagerungen des Cyclohexylkations in das Methylcyclohexylkation sind nicht unbekannt.

<sup>7)</sup> A. LIPP, Liebigs Ann. Chem. **289**, 173 (1896).

<sup>8)</sup> O. ČERVINKA, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **24**, 1148 (1959).

<sup>9)</sup> A. LADENBURG, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1645 (1887).

<sup>10)</sup> K. HASSE u. H. MAISACK, Biochem. Z. **328**, 429 (1957).

## Beschreibung der Versuche

### I. Umsetzung von 1-Methylcyclopentanol-1 mit Natriumazid und Isolierung der Verbindungen

Das benötigte 1-Methylcyclopentanol-1 wurde durch GRIGNARD-Reaktion aus Cyclopentanon gewonnen. Die ätherischen Extrakte wurden vor der Destillation mehrmals mit Natriumbisulfidlösung gewaschen und über  $K_2CO_3$  getrocknet. Der Erstarrungspunkt des benutzten 1-Methylcyclopentanols-1 lag zwischen 34 und 35 °C.

150 g (1,5 Mol) 1-Methylcyclopentanol-1 wurden mit insgesamt 97,5 g (1,5 Mol) Natriumazid umgesetzt, indem jeweils 2 g 1-Methylcyclopentanol-1 in 20 ml Chloroform gelöst und nach Zusatz von 10 ml konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 20 °C mit 1,3 g feinkörnigem Natriumazid spatelspitzenweise versetzt wurden. Die Mischungen wurden über Nacht stehengelassen, nach Zugabe von 160 ml Wasser 4 Stunden unter Rückfluß gekocht und jeweils das Chloroform und 80 ml Wasser abdestilliert. Die Destillationsrückstände wurden mit 200 ml 20proz. Kalilauge alkalisch gestellt und aus diesen durch Abdestillieren von jeweils 60 ml in 20 ml vorgelegter 10proz. Salzsäure die flüchtigen basischen Verbindungen isoliert. Aus den alkalischen Rückständen schied sich im Gegensatz zur SCHMIDT-Reaktion des Cyclohexanols nur sehr geringe Mengen einer plastischen Substanz (etwa 3%) ab, die in Essigsäure gut löslich ist und bei der papierchromatographischen Trennung mit Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5 in zwei Flecken mit relativ hohen  $R_f$ -Werten aufgetrennt werden konnte (1. Fleck:  $R_f$  0,96, schon vor Ansprühen mit Ninhydrin braun; 2. Fleck:  $R_f$  0,85, nach Ansprühen graubräunlichviolett; auf Auftragungsort blieb im Gegensatz zur plastischen Masse vom Cyclohexanol nichts oder nur wenig zurück). Die im alkalischen Milieu aus dem SCHMIDT-Reaktionsgemisch beim Abdestillieren des Wassers flüchtigen basischen Produkte konnten als essigsäure Lösung papierchromatographisch mit Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5 gut aufgetrennt und mit Ninhydrin bei etwa 90 °C schön sichtbar gemacht werden. Es wurden drei getrennte stärkere Flecken erhalten, wobei der Mittelfleck nach dem Ansprühen mit Ninhydrin schön gelb erscheint und vergleichsweise knapp unterhalb dem des Propylamins im Chromatogramm liegt. Wie die Untersuchungen ergaben, handelt es sich um das 2-Methylpiperidein. Der untere violett anfärbbare Fleck liegt bei Methylamin, der obere bräunlichgelb anfärbbare Fleck etwa in der Nähe des n-Hexylamins. Ein qualitativ gleiches Chromatogramm wurde bei der SCHMIDT-Reaktion des 3-Methylcyclopentens-1 erhalten. (Für die Überlassung einer Probe 3-Methylcyclopenten-1 sei an dieser Stelle Herrn Dr. HAUTHAL, Leuna, gedankt.)

Die aus den einzelnen Ansätzen erhaltenen salzsauren Basendestillate wurden vereinigt und im Vakuum bei 40 °C Bad-Temperatur und 10 Torr in Stickstoffatmosphäre eingengt. Aus dem salzsauren Basenkonzentrat wurden durch Absaugen 10 g Kristalle isoliert, die zu einem großen Teil aus Ammoniumchlorid bestanden. Der von den ausgeschiedenen Kristallen befreite Rückstand (68,5 g) wurde mit 60 ml 50proz. Natronlauge versetzt und unter Stickstoff bei 12 Torr im kochenden Wasserbad ausdestilliert. Als Destillat wurden 60 g farblose Flüssigkeit erhalten, als Kühlfallenprodukt ( $CO_2-CH_3OH$ ) 10 g mit 0,05 Mol flüchtiger Basen. Die Abgase wurden durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, wobei 0,02 Mol Basen (vorwiegend  $NH_3$ ) gebunden wurden. Aus dem Kühlfallenprodukt konnte ein gelbes Pikrolonat erhalten werden, das unter Zersetzung bei etwa 233 °C schmolz und das Pikrolonat des Methylamins darstellte (gef. 45,10% C und 4,26% H; ber. für  $C_{11}H_{13}O_5N_5$  44,74% C und 4,44% H; F Lit.<sup>11)</sup>: 244 °C). Die papierchromatographische Prüfung des Pikrolonates in essigsaurer Lösung ergab neben dem Fleck der Pikrolonsäure einen starken

<sup>11)</sup> BELLSTEIN XXIV, 51.

Methylaminfleck. Bei der papierchromatographischen Untersuchung des Destillats wurde praktisch nur die später als 2-Methylpiperidein identifizierte Verbindung gefunden, neben nur geringen Mengen der anderen beiden Verbindungen (siehe oben). Der Basengehalt, der glatt durch Titration mit 0,1 normaler Salzsäure gegen Methylorange bestimmbar ist, betrug 31% (ber. als  $C_6H_{11}N$ ). Das entspricht einer Ausbeute von etwa 12% bezogen auf die eingesetzte 1-Methylcyclopentanol-1-Menge. Nach Ausschütteln des Destillats mit Äther, Trocknen des Ätherextraktes mit Natriumsulfat und Einengen auf dem Wasserbad wurde das wasserfreie 2-Methylpiperidein isoliert, das bei 80 Torr bei 67°C als farblose Flüssigkeit überdestillierte.

Basenzahl: gef. 594, ber. für  $C_6H_{11}N$  588 mg KOH/g.

Elementaranalyse:	% C	% H	% N	% O
gefunden:	71,55	11,18	13,76	3,17
ber. für $C_6H_{11}N$ :	74,32	11,50	14,31	0.

Pikrat: Gelbe Kristalle aus Äthanol mit äthanolischer Pikrinsäurelösung. F: 120 bis 121°C, Lit. 120—121°C<sup>7)</sup>, 121—122°C<sup>9)</sup>

Elementaranalyse:	% C	% H	% N
gefunden:	44,44	4,56	17,25
ber. für $C_6H_3O_7N_3 \cdot C_6H_{11}N$ :	44,17	4,32	17,17.

Pikrolonat: Gelbbraune Kristalle aus Äthanol mit äthanolischer Pikrolonsäurelösung. F.: 192—195°C (Zers.)

Elementaranalyse:	% C	% H	% O	% N
gefunden:	53,47	5,31	22,0	19,40
ber. für $C_{10}H_8O_5N_4 \cdot C_6H_{11}N$ :	53,18	5,30	22,14	19,38.

Benzoylverbindung: Weiße nadelförmige Kristalle durch Lösen der Base in 10proz. Kalilauge und Zugabe etwa der doppelten berechneten Menge an Benzoylchlorid unter Umschütteln und leichter Kühlung. Umkristallisation aus Äther. F.: 75—76°C, Lit. 75 bis 76°C<sup>7)</sup>.

Wie von A. LIPP festgestellt wurde, entsteht bei der Benzoylierung dieses 2-Methylpiperideins unter Ringsprengung die Benzoylverbindung des entsprechenden Aminobutylmethylketons. Die Ringaufspaltung des 2-Methylpiperideins geht relativ leicht vonstatten. So bildet sich nach LIPP bei der Einwirkung von Anilin auf  $\omega$ -Brombutylmethylketon zwar das bromwasserstoffsäure Salz des N-Phenyl-Methylpiperideins, bei der Freisetzung der Base erfolgt aber eine Aufspaltung des Ringes unter Wasseranlagerung zum N-Phenyl- $\omega$ -aminobutylmethylketon, während bei der Umsetzung von wäßrigem Methylamin mit  $\omega$ -Brombutylmethylketon von LIPP noch das N-Methyl-2-Methylpiperidein erhalten werden konnte.

Elementaranalyse:	% C	% H	% O	% N
gefunden:	70,68	7,83	14,92	6,55
ber. für $C_{13}H_{17}O_2N$ :	71,20	7,82;	14,59	6,39.

Oxim der Benzoylverbindung: Die Benzoylverbindung wird mit der berechneten Menge einer wäßrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung und etwas mehr als der berechneten Menge Soda versetzt und nach Erwärmen auf etwa 80°C gut umgeschüttelt. Das Oxim scheidet sich beim Erkalten in weißen Kristallen aus. F.: 87°C. Lit. 87°C<sup>7)</sup>.

CS<sub>2</sub>-Verbindung: Durch Zugabe von 2 Teilen der Base zu einem Teil CS<sub>2</sub> gelöst in 10 Teilen Äther erhält man nach Eintreten der Gelbfärbung das Thiocarbamat in Form weißer Kristalle. F.: 107—108°C, Lit. 109—110°C<sup>7)</sup>

Elementaranalyse:	% C	% H	% S	% N
gefunden:	57,58	8,32	23,65	10,78
ber. für $C_{13}H_{22}N_2S_2$ :	57,73	8,20	23,71	10,36.

Hydrierung zum 2-Methylpiperidin: Durch mehrstündige Hydrierung mit Pt in salzsaurer Lösung konnte die ungesättigte Base unter Aufnahme von etwa 95% der für eine Doppelbindung berechneten  $H_2$ -Menge in die hydrierte Verbindung überführt werden. Durch Ätherextraktion im alkalischen Medium wurde dieselbe isoliert. Bei der papierchromatographischen Untersuchung wurde die hydrierte Verbindung als grauvioletter, nach einiger Zeit gelb werdender Fleck mit einem  $R_f$ -Wert von 0,69 gefunden. Von der hydrierten Verbindung wurde das Pikrolonat aus äthanolischer Lösung (gelb) und mit 2,4-Dinitrochlorbenzol durch mehrstündiges Erhitzen bei 100°C von 2 Teilen desselben mit 1 Teil der hydrierten Base, 1 Teil wasserfreien Natriumacetat und 10 Teilen Äthanol, das N-substituierte 2,4-Dinitroanilin<sup>12)</sup> (gelb) hergestellt. F. des Pikrolonates: 227—228°C, F. des N-substituierten 2,4-Dinitroanilins: 68—69°C.

Elementaranalyse des Pikro-

lonates:	% C	% H	% O	% N
gefunden:	52,78	5,94	21,96	19,35
ber. für $C_{10}H_8O_5N_4 \cdot C_6H_{13}N$ :	52,88	5,82	22,03	19,28.

Der Schmelzpunkt des aus durch Hydrierung mit RANEY-Nickel bei 180°C und 200 atü hergestellten hydrierten  $\alpha$ -Picolins gewonnenen Pikrolonats lag bei 230—232°C und der des aus dem gleichen Produkt gewonnenen N-substituierten 2,4-Dinitroanilins bei 67 bis 69°C.

Durch mehrmalige Ätherextraktion des nach der Natronlaugezugabe und Abreiben der Hauptmenge des 2-Methylpiperideins zurückgebliebenen stark alkalischen Destillationsrückstandes konnte die im Papierchromatogramm am weitesten gewanderte und mit Ninhydrin bräunlichgelb anfärbbare Komponente als farbloses Öl isoliert werden das bei etwa 2 Torr zwischen 92 und 93°C überdestillierte. Die Ausbeute betrug etwa 12% bezogen auf das eingesetzte 1-Methylcyclopentanol-1. Eine ähnliche Verbindung, allerdings ohne Methylgruppen am Ring, wurde bereits von Y. YUKAWA und K. TANAKA<sup>6)</sup> bei der Umsetzung von 1-Cyclohexylcyclohexanol mit  $HN_3$  in Form des  $\Delta^1$ -2-Cyclohexylazacycloheptens isoliert. Die nähere papierchromatographische Untersuchung im System 2-Äthylhexanol-Ameisensäure-Wasser 4:1:5 (Gemisch schon einige Zeit gelagert) ergab, daß diese Komponente aus zwei mit Ninhydrin gelb bzw. gelbbraun anfärbbaren Hauptkomponenten und einer violett anfärbbaren Nebenkompente besteht:

	1.	2.	3. Fleck
Stärke	xx	x	?
$R_f$ -Wert	0,28	0,34	0,39
Farbe	gelb	gelbbraun	violett

Vergleichsweise  $R_f$ -Wert für n-Pentylamin 0,15  
n-Hexylamin 0,32  
n-Heptylamin 0,54  
n-Octylamin 0,73.

Bei der Destillation reichern sich die einzelnen Komponenten entsprechend ihrer Stellung im Chromatogramm in den Destillationsfraktionen an. Für die Untersuchungen und

<sup>12)</sup> STIG VEIBL „Analytik Organischer Verbindungen“, Akademie-Verlag Berlin 1960, Seite 202.

Derivatbildung wurde eine Fraktion benutzt, die die beiden Hauptkomponenten in vergleichbaren Mengen enthielt.

$n_D^{20}$ : 1,5050,  $D_{20}^4$ : 0,962 g/ml.

Basenzahl: gef. 312, ber. für  $C_{12}H_{21}N$  319 mg KOH/g

Elementaranalyse:	% C	% H	% N	% O
gefunden:	79,71	11,52	7,95	1,05
ber. für $C_{12}H_{21}N$ :	80,38	11,81	7,81	0.

Pikrat: gelbe Kristalle aus Äthanol mit äthanolischer Pikrinsäurelösung. F.: 210 bis 211 °C

Elementaranalyse:	% C	% H	% O
gefunden:	52,97	6,01	26,96
ber. für $C_6H_3O_7N_3 \cdot C_{12}H_{21}N$ :	52,93	5,92	27,42.

Pikrolonat: Gelbe Kristalle aus Äthanol mit äthanolischer Pikrolonsäurelösung. F.: 198—200 °C (Zers.)

Elementaranalyse:	% C	% H	% O
gefunden:	59,81	6,56	18,70
ber. für $C_{10}H_8O_5N_4 \cdot C_{12}H_{21}N$ :	59,58	6,59	18,04.

Hydrierung: Bei mehrstündiger Hydrierung mit Platin in salzsaurer Lösung wurde etwa 1 Mol  $H_2$  pro Mol Substanz aufgenommen. Das durch Ätherextraktion aus alkalischer Lösung isolierte Hydrierprodukt ergab bei der papierchromatographischen Untersuchung im System 2-Äthylhexanol-Ameisensäure-Wasser 4:1:5 mit Ninhydrin 2 bräunlichviolett anfärbbare Flecken, die im  $R_f$ -Wert vergleichsweise beim n-Heptylamin bzw. zwischen n-Heptylamin und n-Octylamin lagen:

	1.	2. Fleck
Stärke	xx	x
$R_f$ -Wert	0,57	0,66
Farbe	braunviolett	bräunlichviolett

Pikrolonat: Braune Kristalle mit äthanolischer Pikrolonsäurelösung. F.: 202 °C (Zers.).

Elementaranalyse:	% C	% H	% O	% N
gefunden:	59,56	7,07	18,02	14,63
ber. für $C_{10}H_8O_5N_4 \cdot C_{12}H_{23}N$ :	59 31	7,01	17,96	15,72.

## II. Umsetzung von Cyclohexanol (bzw. Cyclohexen) mit Natriumazid und Isolierung der Verbindungen

Die Umsetzung erfolgte analog wie beim 1-Methylcyclopentanol-1. Aus den alkalischen Destillationsrückständen konnten nach dem Abtreiben der wasserdampfflüchtigen Basen in vorgelegte Salzsäure zum Unterschied vom 1-Methylcyclopentanol-1 gummiartige spröde werdende Massen in einer Menge von etwa 15% (getrocknet, bezogen auf eingesetztes Cyclohexanol) herausgenommen werden, die sich in Essigsäure zum größten Teil auflösten. Beim Ansäuern erfolgte wieder eine flockenförmige, anfangs helle, später sich dunkel färbende Ausscheidung. Die im alkalischen Medium aus dem SCHMIDT-Reaktionsgemisch zusammen mit Wasser abdestillierbaren flüchtigen basischen Bestandteile lassen sich in essigsaurer Lösung ebenfalls papierchromatographisch trennen und mit Ninhydrin anfärben<sup>1)</sup>. Das Ergebnis ist in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Mit Ninhydrin gebildete Farbflecken der beim SCHMIDT-Abbau erhaltenen und papierchromatographisch getrennten essigsäuren Destillate

(Chromatographiepapier Niederschlag WF 1, Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5, Laufzeit etwa 20 Stunden)

Zur SCHMIDT-Reaktion eingesetztes Produkt	R <sub>r</sub> -Wert Stärke des Fleckes*) Farbe des Fleckes						
	0,10	0,17	0,25	0,39	0,42	0,58	0,85
Cyclohexanol	?	x	?	x	(x)	xx	?
	viol.	viol.	viol.	viol.	viol.	gelb	viol.
1-Methylcyclopentanol-1	—	—	—	0,39	—	0,58	0,83
				x	—	xx	(x)
				viol.		gelb	bräunl.-gelb

\*) ? gerade sichtbarer Fleck, (x) gut sichtbarer Fleck, x starker Fleck, xx sehr starker Fleck

Das Papierchromatogramm der essigsäuren Basendestillate von der SCHMIDT-Reaktion des Cyclohexanols ist etwas fleckenreicher als das des 1-Methylcyclopentanols-1. Die beiden Hauptflecken (R<sub>r</sub> 0,58 gelb und R<sub>r</sub> 0,39 violett) stimmen im Chromatogramm mit denen des 1-Methylcyclopentanols-1 überein. Der gelbe Fleck stammt, wie die Untersuchungen ergaben, ebenfalls vom 2-Methylpiperidein. Der im Papierchromatogramm des 1-Methylcyclopentanols-1 enthaltene, am weitesten gewanderte bräunlichgelbe Fleck fehlt beim Cyclohexanol. Die die Gelbfärbung mit Ninhydrin bewirkende Verbindung bei der SCHMIDT-Reaktion des Cyclohexanols konnte als wäßriges 30- bis 40proz. Destillat in einer Ausbeute von etwa 12% (bezogen auf das eingesetzte Cyclohexanol) isoliert werden. Durch Aufnehmen in Äther und Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnte die wasserfreie Base erhalten und an Hand der Eigenschaften (z. B. UR-Spektrum) und der Derivate (Pikrat, Pikrolonat, Benzoylverbindung), die mit den entsprechenden der bei der SCHMIDT-Reaktion des 1-Methylcyclopentanols-1 erhaltenen Base C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N übereinstimmten, als 2-Methylpiperidein identifiziert werden. Bei der Isolierung dieser Verbindung wurde in geringer Menge noch eine weitere mit Ninhydrin gelb anfärbare basische Substanz mit einem R<sub>r</sub>-Wert von etwa 0,41 gefunden, die sich im Rückstand bei der Destillation der wäßrigen Lösung des 2-Methylpiperideins aus Cyclohexanol anreicherte.

Für die UR-spektroskopischen Untersuchungen sei an dieser Stelle Frau Dr. STARKE, Leuna, und für die Ausführung der Elementaranalysen den Mitarbeitern des Analyt. Labors gedankt.

Leuna, Organische Abteilung der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1963.