

1-Methyl-3,5-diphenyl-4-aminopiperidin

Mannichreaktion am 2,4-Diphenylacetessigester

Von

Kraft Hohenlohe-Oehringen

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 18. September 1963)

2,4-Diphenylacetessigester (I) lieferte, mit Methylamin—Formaldehyd und anschließend mit HCl behandelt, vermutlich über das Bispidinderivat II das 1-Methyl-3,5-diphenylpiperidon-(4) (IV) als Stereoisomergemisch von Meso- (IV a) und Racemform (IV b). Das sowohl aus IV a wie aus IV b erhältliche Oxim VI gab bei der LiAlH_4 -Reduktion ein 1-Methyl-3,5-diphenyl-4-aminopiperidin VII, dessen Konfiguration nicht ermittelt wurde.

Zur Synthese des 1-Methyl-3,5-diphenyl-4-aminopiperidins versuchten wir, den nach *Conant*¹ leicht erhältlichen 2,4-Diphenylacetessigester (I) nach *Vystrčil*² mit Methylamin und Formaldehyd in das N-Methyl-2,4-dioxo-3,5-diphenylpiperidin (I a) überzuführen, daraus das 4-Oxim darzustellen und schließlich die Lactamgruppe und die Oximfunktion in einem mit LiAlH_4 zu reduzieren.

Die Basenfraktion eines entsprechenden Ansatzes nach *Vystrčil* lieferte jedoch bei der LiAlH_4 -Reduktion nicht das IV entsprechende Carbinol, sondern eine Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$, für welche wir die Bispidinstruktur III annehmen (Ausb. 18% d. Th., bez. auf Diphenylacetessigester).

Es mußte also bei der *Mannich*reaktion des Diphenylacetessigesters mit Methylamin und Formaldehyd zumindest teilweise das von uns nicht als Reinsubstanz isolierte 2,9-Diketo-3,7-diphenyl-1,5-dimethylbispidin II entstanden sein, das von den früheren Bearbeitern² offenbar nicht aufgefunden wurde (Vers. 1).

¹ *J. B. Conant* und *H. Blatt*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1227 (1929).

² *A. Vystrčil* und *J. Dašek*, *Chem. Listy* **45**, 139 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 1515 (1952).

Nun können aber, wie *Mannich*³ zeigte, einige 2,8-dialkylierte 9-Ketobispiperidinderivate durch saure Behandlung einer Retro-*Mannich*-reaktion unterworfen werden, wobei oft in guter Ausbeute 4-Piperidone erhalten werden. Es war deshalb naheliegend zu hoffen, daß auch unser Zwischenprodukt II, das in Stellung 2 eine Lactamgruppe enthält, durch Säurebehandlung zur gewünschten Verbindung IV gespalten werden könnte. Wir versuchten daher, aus dem auch von *Vystrčil* benutzten System durch Änderung der Molverhältnisse und Reaktionszeiten eine höhere Ausbeute an II zu erhalten und unterwarfen das erhaltene rohe Reaktionsprodukt einer prolongierten Behandlung mit konst. siedender HCl, worauf das 1-Methyl-3,5-diphenylpiperidon-(4) IV als schwer lösliches Chlorhydrat in 74proz. Ausbeute isoliert wurde (Vers. 2).

Unsere Synthese des Piperidons IV muß nicht unbedingt nur über I a → II als Zwischenprodukt verlaufen sein, denn auch der Piperidoncarbonsäureester I b wäre als Zwischenprodukt möglich. Es konnte zwar in der vorliegenden Arbeit keine experimentelle Stütze für das Auftreten von I b als Zwischenprodukt geliefert werden, jedoch bei Bearbeitung eines analogen Systems wurde eine I b entsprechende Verbindung isoliert⁴.

Die aus dem Chlorhydrat von IV freigesetzten Basen konnten durch fraktionierte Kristallisation in 2 stereoisomere Verbindungen IV a (Schmp. 97°) und IV b (Schmp. 123°) getrennt werden. Die beiden Verbindungen, die der Meso- bzw. Racemform entsprechen, konnten schon unter sehr milden Bedingungen, z. B. durch Erhitzen in einem Ammonacetatpuffer, ineinander übergeführt werden. Äquilibrierung mittels verd. äthanol. Kalilauge bei Raumtemp. lieferte aus den sterisch einheitlichen Piperidonen IV a bzw. IV b ein Gleichgewichtsgemisch mit der approximativen, aus den IR-Spektren errechneten Relation von IV a zu IV b wie 1 : 1 (Vers. 4). Bei der Oximierung gaben die beiden stereomeren Piperidone das gleiche Oxim VI in guter Ausbeute (Vers. 3).

Die konfigurative Labilität unseres 1-Methyl-3,5-diphenylpiperidons (IV) ist auf Grund der Dibenzylketonteilstruktur leicht verständlich.

In 1,3-disubst. Cyclohexanen sind gewöhnlich die *cis*-Verbindungen (*e, e*) thermodynamisch stabiler als die *trans*-Verbindungen (*e, a*)^{5 a}. Inwieweit der „2-Alkylketoneffekt“^{5 b} die *e, e*-Konfiguration gegenüber der *e, a*-Anordnung destabilisiert, scheint nur bei 2-alkylsubstit. Cyclohexanonen eingehender untersucht zu sein⁶. Im 2,6-Dibenzylcyclohexanon wird die *cis*-Form als stabiler angegeben⁷. Von 2,6-Di-tert. butylcyclohexanon ist sowohl *cis*- wie

³ C. *Mannich* und F. *Veit*, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 506 (1935).

⁴ K. *Hohenlohe-Oehringen*, Mh. Chem. **94**, 1235 (1963).

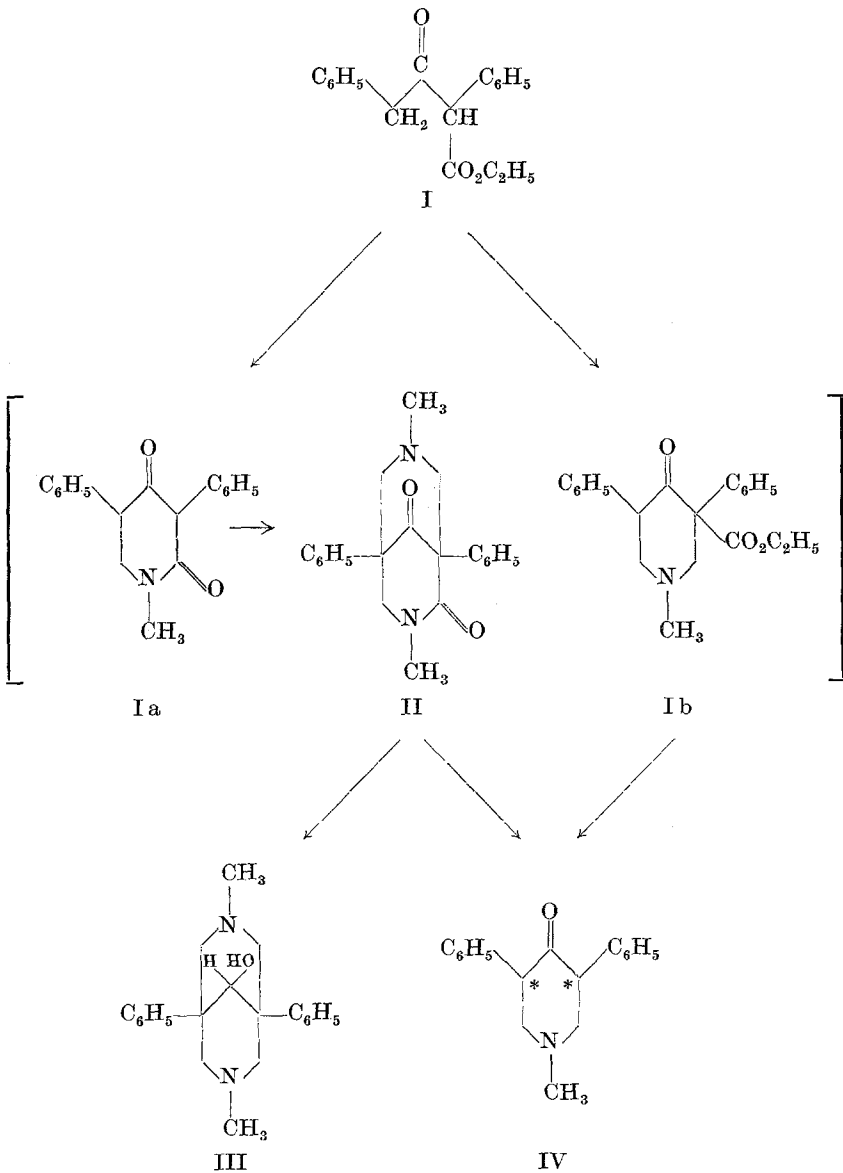
^{5 a} E. L. *Elie*, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw Hill (1962), 213 ff.

^{5 b} *Ibid.*, 239 ff.

⁶ N. L. *Allinger* und H. M. *Blatter*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 994 (1961).

⁷ R. *Cornubert*, P. *Anziani*, M. *Descharmes* und Mme. *Lafont-Lemoine*, Bull. Soc. Chim. France **1953**, 816.

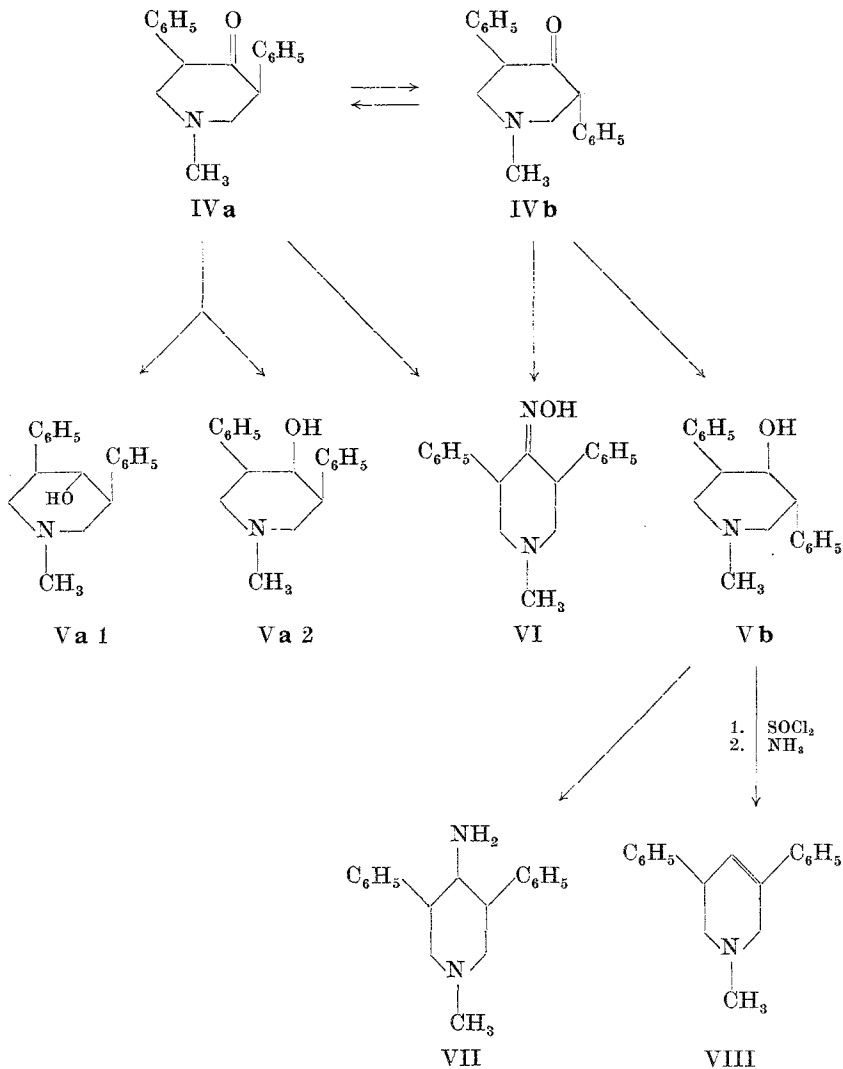
Formelübersicht I



trans-Form bekannt⁸, jedoch wurde keine Äquilibration vorgenommen. Das nächste Analoge zu unseren Piperidonen (IV) ist das 2,6-Diphenyl-cyclohexa-

⁸ T. H. Coffield, A. H. Filbey, G. G. Ecke und A. J. Kolka, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5019 (1957).

Formelübersicht II



non, von dem aber nur eine Form beschrieben ist⁹ und deren Konfiguration ungewiß ist.

Zur Konfigurationszuordnung unserer Piperidone IV wurden die reinen Stereoisomeren IV a und IV b mit LiAlH₄ zu den Hydroxypiperidinen V reduziert (Vers. 5). Aus IV b wurde nur *eine* Hydroxyverbindung V b erhalten (60% Ausb.), während IV a zwei Hydroxy-

⁹ B. E. Betts und W. Devey, J. Chem. Soc. [London] 1961, 3340.

piperidine V a 1 (20%) und V a 2 (40%) lieferte. Die Reihe **b** besitzt demnach die Racemkonfiguration. Die Verbindungen der Reihe **a** dagegen sind als Mesoformen anzusprechen.

Das Oxim VI lieferte bei der LiAlH_4 -Reduktion eine Aminverbindung VII (Schmp. 58° in 50proz. Ausb.) (Vers. 6). Ob in der nach Abtrennung von VII verbleibenden Rohbasenfraktion noch ein zu VII isomeres Amin enthalten war, konnte wegen der schlechten Kristallisationstendenz von VII und der daraus gewonnenen Salze nicht festgestellt werden. Die Konfiguration des Oxims VI und des daraus gewonnenen 1-Methyl-3,5-diphenyl-4-aminopiperidins VII bleibt deshalb ungewiß. Der Versuch, von dem Hydroxypiperidin V b, dessen Konfiguration feststeht, über das entsprechende Chlorid durch Umsatz mit NH_3 zu einem der Stereoisomeren VII zu gelangen, scheiterte: Unter Eliminierung wurde das 1-Methyl-3,5-diphenylpiperidein-(3) gebildet (Vers. 7).

Für das fördernde Interesse an dieser Arbeit sei Herrn Prof. Dr. H. Bretschneider, für sachliche Unterstützung der Firma Hoffmann-La Roche A.G. (Wien und Basel) auch an dieser Stelle gedankt.

Experimenteller Teil

Versuch 1: 1,5-Dimethyl-3,7-diphenyl-9-hydroxybispidin (III)

10 g Diphenylacetessigester wurden in 100 ml Äthanol durch Erwärmen gelöst, eine Mischung von 6 g 33proz. wäßr. Methylaminlösung und 7 g 33proz. wäßr. Formaldehydlösung in 50 ml Äthanol zugegeben und die Mischung 3 Tage bei Zimmertemp. stengelassen (Ansatz analog *Vystrčil*²). Der Alkohol wurde im Vak. abgedampft, der Rückstand zwischen Wasser und Äther verteilt und aus der getrockneten Ätherphase mit äther. HCl ein hygroskopisches *Chlorhydrat* gefällt (Ausb. 11,5 g).

5,5 g des Chlorhydrates wurden in Wasser gelöst, mit Sodalösung die Base gefällt, diese in Äther aufgenommen und der Rückstand der getrockneten Ätherphase mit 1,4 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und 1,5 ml Pyridin in 25 ml Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der im Vak. gewonnene Eindampfrest wurde mit Sodalösung digeriert und ausgeäthert. Rückstand der Ätherphase 4 g.

Zu 4 g LiAlH_4 in äther. Suspension wurde unter Rühren und Rückfluß-erhitzen die äther. Lösung des Eindampfrückstandes getropft und weitere 7 Stdn. am Rückflußkühler gerührt. Mit Dioxan—Wasser wurde zersetzt, durch Zugabe von konz. wäßr. KOH der Niederschlag zusammengeballt, abdekantiert und eingedampft. Der Ätherrückstand (3 g) wurde mit wäßr. HCl behandelt, von nicht basischen Harzen abfiltriert, die Basen mit Sodalösung in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und eingedampft. Der Rückstand (1 g) lieferte mit Pikrinsäure in Äthanol ein sehr schwer lösliches Dipikrat, welches zur Analyse aus Dimethylformamid (*DMF*)—Wasser umkristallisiert wurde. Schmp. $233\text{—}236^\circ$ (u. Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ (780,65). Ber. C 50,75, H 4,14, N 14,37.
Gef. C 50,50, H 4,55, N 14,17.

Versuch 2: Meso- und rac.-1-Methyl-3,5-diphenylpiperidon-(4) (IV a und IV b)

28 g Diphenylacetessigester, 9,5 g Methylamin und 37 g 30proz. wäßrig. Formaldehyd wurden in 600 ml Äthanol 5 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. In den ersten Tagen wurde gelegentlich auf 40—50° erhitzt, um auskristallisierten Diphenylacetessigester wieder in Lösung zu bringen. Das Solvens wurde schließlich im Vak. entfernt, der Rückstand mit 100 ml H₂O versetzt und ausgeäthert. Die Ätherphase wurde gründlich mit H₂O gewaschen und anschließend mit 2mal 100 ml konz. HCl ausgezogen. Der in der HCl gelöste Äther wurde im Vak. entfernt, durch Zugabe von weiterer konz. HCl das Volumen auf 600 ml gebracht und 12 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Schließlich wurde 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt, HCl im Vak. entfernt, das kristalline *Hydrochlorid*gemisch mit 300 ml Äthanol aufgeköcht und nach dem Abkühlen auf 0° filtriert. 22,5 g (74% d. Th.), Schmp. 230—233° (u. Zers. und Rotfärbung).

Das Gemisch der Hydrochloride wurde in H₂O gelöst, die Basen mit Kaliumcarbonatlösung freigesetzt und mit Äther extrahiert. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wurde aus Äther—Petroläther zur Kristallisation gebracht und lieferte 7 g (35% d. Th.) einer bei 95—98° schmelzenden Kristallfraktion (A). Zur Analyse wurde einige Male aus wenig Äther umkristallisiert, Schmp. 95—97°.

C₁₈H₁₉NO (265,34) (IV a). Ber. C 81,47, H 7,22, N 5,28.
Gef. C 81,49, H 7,20, N 5,27.

Aus der Mutterlauge der Kristallisation (A) wurden nach weiterer Petrolätherzugabe 8,5 g einer zwischen 80—110° schmelzenden Fraktion (B) erhalten. Dieses Kristallisat (B) wurde mit 60 ml Äther aufgeköcht, filtriert und das zurückbleibende Kristallisat mit Äther gewaschen. 3,6 g (= 18% d. Th.), Schmp. 119—123°. Zur Analyse wurde mehrmals aus Äther umkristallisiert, Schmp. 123°.

C₁₈H₁₉NO (265,34) (IV b). Ber. C 81,47, H 7,22, N 5,28.
Gef. C 81,54, H 7,27, N 5,28.

Das rohe Stereoemengemisch der Piperidone IV a und IV b kann auch durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol getrennt werden. Hierbei kristallisiert gewöhnlich die in Äthanol etwas schwerer lösliche Verbindung IV b vom Schmp. 123° zuerst aus. Wird die Kristallisation rechtzeitig unterbrochen, kann aus der Mutterlauge die reine Verbindung IV a, Schmp. 95°, auskristallisieren.

Der Versuch einer Trennung an einer Al₂O₃-Säule scheiterte.

Versuch 3: a) 1-Methyl-3,5-diphenyl-4-oximinopiperidin (VI)

8,6 g des Stereoemengemisches der Chlorhydrate aus Vers. 2 wurden in 250 ml H₂O durch Erwärmen gelöst, mit NaHCO₃-Lösung versetzt und ausgeäthert. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wurde 5 Stdn. mit 7 g NH₂OH · HCl und 13,6 g NaOAc · 3 H₂O in 200 ml Alkohol rückflußerhitzt. Der Alkohol wurde im Vak. abgezogen, der Rückstand mit Wasser, dann NaHCO₃-Lösung behandelt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Umkristallisieren aus viel Äthanol gab 6,1 g Oxim (VI) (76% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 193°.

C₁₈H₂₀N₂O (280,30). Ber. C 77,11, H 7,19, N 9,99.
Gef. C 77,23, H 7,09, N 9,92.

Das in Äthanol mittelgut lösliche *Chlorhydrat* kristallisiert in Nadeln vom Schmp. 221° (u. Zers.).

b) Oxim (VI) aus IV a

0,4 g Piperidon IV a vom Schmp. 92—95° wurden analog Vers. 3 a behandelt und lieferten nach Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus Äthanol 0,34 g Oxim (VI); Schmp. und Mischschmp. 191—193°.

c) Oxim (VI) aus IV b

Analoge Behandlung von 1 g Piperidon IV b (Schmp. 123°) ergab 0,85 g Oxim (VI); Schmp. und Mischschmp.: 191—193°.

Versuch 4:

a) Äquilibrierung der beiden stereomeren 1-Methyl-3,5-diphenyl-piperidone-(4) mit KOH in Äthanol

Je 0,5 g der beiden stereoisomeren Piperidone (IV a vom Schmp. 95° und IV b vom Schmp. 123°) wurden in 40 ml Äthanol gelöst. Beide Ansätze wurden mit je 2 ml 15proz. wäbr. KOH versetzt und 3 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wurde zwischen Wasser und Äther verteilt und vom Eindampfdruckstand der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Ätherphasen die IR-Spektren in CHCl₃ aufgenommen. Die beiden Ansätze gaben vollkommen idente Spektren, die einer Überlagerung der Spektren der beiden reinen Stereoisomeren im Verhältnis ~ 1:1 entsprechen.

IR-Spektrum (in CHCl ₃)	3,36 (s),	3,47 (m),	3,54 (ss),	5,82 (ss),
von (IV a) Schmp. 95°	6,22 (m),	6,69 (s),	6,81 (s),	6,90 (s),
	7,28 (s),	7,32 (s),	7,68 (m),	8,71 (s),
	8,84 (m),	9,00 (s),	9,28 (m),	9,72 (m),
	10,18 (m),	10,40 (m),	12,01 (m),	
(IV b) Schmp. 123°	3,36 (s),	3,54 (s),	5,80 (ss),	6,22 (m),
	6,69 (s),	6,81 (s),	6,90 (s),	7,30 (s),
	7,83 (s),	8,78 (s),	8,85 (m),	9,36 (ss),
	10,55 (m),	10,78 (m),	11,80 (m),	

b) Äquilibrierung mit NH₄OAc in Äthanol

Je 0,3 g der beiden Stereoisomeren (IV a, Ansatz A, und IV b, Ansatz B) wurden 3 Stdn. mit 2 g NH₄OAc in Äthanol gekocht. Der Alkohol wurde im Vak. entfernt, der Rückstand zwischen NaHCO₃-Lösung und Äther verteilt und der Rückstand der gewaschenen und getrockneten Ätherlösung aus wenig Äthanol kristallisiert. Aus Ansatz A wurden 50 mg mit Schmp. 118—122° isoliert. Mischprobe mit IV b 118—123°. Mischprobe mit Startmaterial (IV a) ab 75°. Aus Ansatz B wurden 80 mg mit Schmp. 112—118° erhalten. Umkristallisation aus Äthanol gab 40 mg, Schmp. 119—122°. Mischprobe mit Startmaterial (IV b) 119—123°.

Aus keinem der beiden Ansätze konnte das in allen Lösungsmitteln etwas leichter lösliche Stereoisomere IV a in reiner Form isoliert werden.

c) Zum Zwecke der Konfigurationsermittlung wurde versucht, die Verbindungen IV a und IV b in kristallisierte Salze optisch aktiver Säuren überzuführen

Angewandt wurden: *d*-Camphersulfonsäure, *d*-Camphersäure, *d*-Weinsäure, *d*-Dibenzoylweinsäure, *N*-*p*-Nitrobenzoylglutaminsäure. Es konnte kein Salz in reiner Form gefaßt werden. Die nach Lösen der Salze in Wasser durch

Zugabe von K_2CO_3 -Lösung freigesetzten Basen wurden in Äther aufgenommen. Der Rückstand der gewaschenen und getrockneten Ätherlösungen bestand jeweils aus Mischungen der beiden Stereoisomeren IV **a** und IV **b** in wechselndem Mengenverhältnis.

Versuch 5:

a) 1-Methyl-3,5-diphenyl-4-hydroxypiperidin (V **b**)

2,5 g Piperidon IV **b** wurden in 20 ml Dioxan gelöst und unter Rühren zu 1 g $LiAlH_4$ in 50 ml Äther getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 15 Min. bei Raumtemp. gerührt, durch Zutropfen von H_2O zersetzt, 100 ml Äther zugefügt, mit 25proz. KOH zusammengeballt und dekantiert. Der in Petroläther leicht lösliche Rückstand der Ätherphase wurde aus Petroläther zur Kristallisation gebracht. 1,9 g V **b** (75% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 68—70°.

$C_{18}H_{21}NO$ (267,36). Ber. C 80,86, H 7,92, N 5,24.

Gef. C 81,10, H 7,96, N 5,23.

IR-Spektrum (in $CHCl_3$): 2,70, 3,4, 3,49, 3,55, 6,24, 6,70
6,85, 6,90, 7,30, 8,80, 9,30, 9,68
10,08, 10,32

b) 1-Methyl-3,5-diphenyl-4-hydroxypiperidine (V **a** 1 und V **a** 2)

0,8 g Piperidon IV **a** wurden analog Vers. 5 a behandelt. Der Eindampfrückstand des Reduktionsansatzes wurde aus Äther kristallisiert und lieferte 0,2 g (20% d. Th.) der rohen Hydroxyverbindung V **a** 1.

Zur Analyse wurde aus Äther umkristallisiert, Schmp. 195—197°.

$C_{18}H_{21}NO$ (267,36). Ber. C 80,86, H 7,92, N 5,24.

Gef. C 80,98, H 8,03, N 5,27.

IR-Spektrum (fest, in Nujol): 2,90, 2,90—3,60, 6,24, 6,70, 9,25, 9,75, 10,20.

Die Mutterlauge des Ätherkristallisates wurde mit Petroläther versetzt und der Kristallisation bei 0° überlassen. Nach 3 Stdn. wurde filtriert und 0,42 g V **a** 2 (40% d. Th.) erhalten.

Zur Analyse wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 115—117° (bei 80°/0,005 Torr getrocknet).

$C_{18}H_{21}NO$ (267,36). Ber. C 80,86, H 7,92, N 5,24.

Gef. C 81,14, H 7,79, N 5,08.

IR-Spektrum (in $CHCl_3$): 2,74, 3,35, 3,53, 6,22, 6,70, 6,83, 6,90, 8,71, 9,22, 9,40, 9,68, 9,82, 10,70.

Versuch 6: 1-Methyl-3,5-diphenyl-4-aminopiperidin (VII)

6 g Oxim VI wurden (fein gepulvert) innerhalb 30 Min. zu überschüssiger sied. $LiAlH_4$ -Lösung in Äther unter Rühren gegeben und anschließend weitere 5 Stdn. unter Rühren gekocht. Mit Dioxan—Wasser wurde zersetzt, wäßrige KOH zugegeben, bis der Niederschlag sich zusammenballte, abdekantiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Vom Eindampfrestand (5 g) wurde 1 g mit 1,8 g Pikrinsäure in Äthanol versetzt. Es wurden 2,3 g des bei 225—233° u. Zers. schmelzenden *Pikrates* von VII erhalten, welches zur Analyse aus *DMF*-Wasser umkristallisiert und bei 100°/0,9 mm getrocknet wurde (unveränderter Zersp.).

$C_{18}H_{22}N_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ (724,58). Ber. N 15,47. Gef. N 15,00.

Ausb. 74% d. Th., bez. auf Oxim.

Die restlichen 4 g Basen wurden mit 5 ml Petroläther vermischt und bei -20° kristallisiert. Es wurden 2,3 g des bei 58° schmelzenden Aminopiperidins VII erhalten (Ausb. 51% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert (Schmp. 58°).

$C_{18}H_{22}N_2$ (266,37). Ber. C 81,16, H 8,33, N 10,52.
Gef. C 81,13, H 8,33, N 10,59.

Das aus der Base (VII) mit 2 Mol Acetursäure in Äthanol hergestellte Bis-Aceturat wurde aus Äthanol—Äther kristallisiert und zur Analyse aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert. Schmp. $150-155^{\circ}$.

$C_{18}H_{22}N_2 \cdot 2 C_4H_7NO_3$ (500,58). Ber. C 62,38, H 7,25, N 11,19, O 19,18.
Gef. C 61,43, H 7,47, N 10,96, O 19,73.

Versuch 7: 1-Methyl-3,5-diphenyl-piperidein (VIII)

2,4 g des Hydroxypiperidins IV b vom Schmp. $68-70^{\circ}$ wurden in Äther gelöst. Mit äther. HCl wurde das Chlorhydrat gefällt, welches in 10 ml $SOCl_2$ 2 Stdn. gekocht wurde. Der im Vak. gewonnene Eindampfrest wurde 15 Min. bei 100° im Wasserstrahlpumpenvak. erhitzt, dann in 100 ml Äthanol gelöst, 50 ml konz. wäbr. NH_3 wurden zugegeben und 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillation eines Teiles des Alkohols wurde zwischen $NaHCO_3$ -Lösung und Äther verteilt. Der Rückstand der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Ätherphasen wurde in Petroläther gelöst, von ausgefallenen Flocken abfiltriert und durch Abkühlen des Filtrates auf 0° kristallisiert. 1,4 g (60% d. Th.).

Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 73° .

$C_{18}H_{19}N$ (249,34). Ber. C 86,70, H 7,68, N 5,62.
Gef. C 86,87, H 7,44, N 5,78.